



CBPF

Centro Brasileiro
de Pesquisas Físicas

Coordenação de Formação Científica

Dissertação de Mestrado

Estudo do Estado Supercondutor e Efeito Pico no Composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

Allan Ribeiro Castells Gonzaga

“ESTUDO DO ESTADO SUPERCONDUTOR E EFEITO PICO NO
COMPOSTO $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ ”

ALLAN RIBEIRO CASTELLS GONZAGA

Dissertação de Mestrado em Física apresentada no
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.
Fazendo parte da banca examinadora os seguintes
professores:

Documento assinado digitalmente
 **EDUARDO MATZENBACHER BITTAR**
Data: 05/07/2023 11:52:09-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Eduardo Matzenbacher Bittar – Orientador/CBPF

Documento assinado digitalmente
 **LETICIE MENDONÇA FERREIRA**
Data: 27/04/2023 13:32:21-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Leticie Mendonça Ferreira - UFABC



Said Salem Sugui Junior – UFRJ

Rio de Janeiro, 25 de abril de 2023.

Allan Ribeiro Castells Gonzaga

**Estudo do Estado Supercondutor e Efeito Pico no
Composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, como requisito parcial para a obtenção do Título de mestre em Física.

Orientador: Eduardo Matzenbacher Bittar

9 de agosto de 2023

Gostaria de dedicar essa dissertação ao meu tio e padrinho João (*in memoriam*) por ter me incentivado e instigado, toda a minha infância, a seguir na área de ciências exatas e que mencionava metais terras raras e suas aplicações para mim antes mesmo de eu saber o que era um metal. Obrigado, tio.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aos meus pais por todo o apoio e incentivo durante toda a minha vida.

Ao meus amigos de graduação que seguem comigo até hoje, em principal ao Gustavo Martins e Arthur Miranda.

Ao meus companheiros de laboratório, Fellipe, Calazans, Jônathas e Henrique, pelo auxílio em como operar os equipamentos e por todas as discussões geradas em prol da física.

Ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Bittar e ao CBPF por me acolherem desde o início da minha jornada como aluno desde a iniciação científica.

À CAPES pelo apoio financeiro que me permitiu realizar esse trabalho.

Resumo

A supercondutividade é um tema em ascensão há décadas dentro da física da matéria condensada. Suas vastas e importantes aplicações industriais fazem com que os esforços de pesquisa estejam sempre direcionados a essa classe de materiais. O efeito pico, que pode ocorrer nos mesmos, é caracterizado por um aumento na densidade de corrente crítica do material, que pode ser visto como um pico de resistividade dentro do estado supercondutor. Devido a isso esse efeito pode ter importantes aplicações tecnológicas. A explicação mais aceita para o efeito pico é que o mesmo ocorre devido à variação dos parâmetros elásticos da rede de vórtices magnéticos, causando um *depinning* da rede e uma dinâmica. Neste trabalho, descrevemos a síntese e estudamos uma amostra monocristalina do intermetálico supercondutor $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ com o objetivo de realizar uma caracterização estrutural, do estado supercondutor e do efeito pico presente no composto. A síntese do composto se deu através da técnica de fluxo metálico, comum para crescer materiais monocristalinos, em específico essa família de compostos. A caracterização estrutural foi realizada através de medidas de difração de raios X (DRX) e difração Laue e a caracterização do estado supercondutor através de medidas de resistividade elétrica, calor específico e magnetização DC. O efeito pico foi estudado através do seu comportamento com a variação angular entre a corrente elétrica e o campo magnéticos aplicados na amostra, o que possibilitou conclusões utilizando como base a literatura existente no assunto e os resultados obtidos.

Palavras-chave: supercondutividade, efeito pico, supercondutividade reentrante

Abstract

Superconductivity has been a rising topic for decades within condensed matter physics. Its vast and important industrial applications always direct research efforts toward this class of materials. The peak effect, which can occur in these materials, is characterized by an increase in the critical density current of the material, which can be seen as a peak in resistivity within the superconducting state. Because of this, this effect may have important technological applications. The most well-known explanation for this effect is that it occurs due to variations of the magnetic vortex lattice's elastic parameters, causing the lattice's depinning and, thus, its dynamics. In this work, we describe the synthesis and study of a single-crystalline sample of the intermetallic superconductor $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ to perform a structural characterization, the superconducting state and the peak effect present in the compound. The sample was synthesized through the self-flux technique, well known for growing single-crystalline materials, particularly this family of compounds. Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), and Laue diffraction, and the characterization of the superconducting state was performed using electrical resistivity, specific heat, and DC magnetization. The peak effect was studied through its behavior with the angular variation between the electric current and the magnetic field applied to the sample. This allowed conclusions to be drawn based on existing literature and the results.

Keywords: superconductivity, peak effect, reentrant superconductivity.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1	Breve História da Supercondutividade	3
2.2	Propriedades Magnéticas da Matéria	6
2.2.1	Paramagnetismo	6
2.2.2	Ferro e Antiferromagnetismo	7
2.2.3	Diamagnetismo	8
2.3	Propriedades Térmicas, Magnéticas e Elétricas de um Supercondutor	9
2.3.1	Resistividade elétrica	9
2.3.2	Diamagnetismo Perfeito	9
2.3.3	Campo, Temperatura e Corrente Crítica	10
2.3.4	Calor Específico	14
2.4	Teoria de Ginzburg-Landau	15
2.5	Teoria BCS	17
2.6	Rede de Abrikosov e Forças de <i>Pinning</i>	18
2.7	Teoria Elástica dos Vórtices	23
2.8	Dinâmica de Vórtices e Efeito Pico	24
2.9	Compostos $R_3M_4X_{13}$	26
2.9.1	Composto $La_3Co_4Sn_{13}$	28
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E EQUIPAMENTOS	33
3.1	Preparação das Amostras Monocristalinas	33
3.2	Difratômetro X'Pert PRO	34
3.2.1	Raios X	34
3.2.2	Difração de Raios X em Pó	35
3.2.3	Refinamento Rietveld	37
3.3	Difratômetro Laue	38
3.4	PPMS Dynacool	38
3.4.1	Resistividade Elétrica	40
3.4.1.1	Módulo Rotador	41
3.4.2	Magnetização	42
3.4.3	Calor Específico	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	Caracterização Estrutural	45

4.2	Magnetização	47
4.3	Calor Específico	51
4.4	Resistividade Elétrica	54
5	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	69

Lista de Figuras

Figura 1 – Linha do tempo das descobertas dos supercondutores e suas temperaturas de transição. Autor desconhecido.	4
Figura 2 – Estrutura cristalina do YBCO, mostrando as camadas supercondutoras de cobre e oxigênio e os reservatórios de carga. Retirado de [Branicio 2001].	5
Figura 3 – Orientação dos momentos magnéticos para o caso paramagnético sem campo magnético aplicado. Os momentos apontam em direções aleatórias de forma que, na média, o momento resultante da amostra é nulo.	7
Figura 4 – Orientação dos momentos magnéticos para o caso (a) ferromagnético, mostrando que os momentos se alinham ao campo aplicado e (b) anti-ferromagnético, mostrando que os momentos se dividem nas sub-redes A e B com alinhamento paralelo e antiparalelo ao campo aplicado. . . .	8
Figura 5 – Orientação dos momentos magnéticos para o caso diamagnético, mostrando uma oposição dos momentos ao campo aplicado.	9
Figura 6 – (a) Dependência da resistividade elétrica de um metal normal em baixas temperaturas e (b) dependência da resistividade elétrica de um supercondutor a campo nulo. Observa-se que abaixo da transição supercondutora em T_c a resistividade elétrica cai abruptamente a zero. Retirado de [Ashcroft e Mermin 1976]	10
Figura 7 – Esquema da resposta de um (a) condutor normal e (b) supercondutor à aplicação de um campo magnético. Ao se aplicar um campo magnético em um material condutor o mesmo rapidamente gera uma corrente induzida contrária à indução magnética em seu volume, de acordo com a lei de Faraday, gerando uma indução magnética nula. Como a resistência em um metal (N) é finita, essa corrente rapidamente se dissipa, de forma que as linhas de fluxo penetram no seu volume e a indução passa a ser não nula. Em um material supercondutor, como a resistência é nula abaixo da temperatura de transição, essa corrente não se dissipa e o estado de indução magnética nula permanece no material. Adaptado de [Ginzburg e Andryushin 2004].	11
Figura 8 – Esquema do diagrama de fases padrão de campo magnético aplicado por temperatura para os dois tipos de supercondutores em (a) para o tipo-I e em (b) para o tipo-II. Adaptado de [Matsushita et al. 2007]. . .	12

Figura 9 – Esquema da diferença entre os dois comprimentos típicos de um supercondutor, comprimento de coerência e penetração, através da diferença de comportamento da função de onda ψ e da penetração de campo magnético nos mesmos.	13
Figura 10 – Esquema da formação de um par de Cooper.	17
Figura 11 – Esquema da rede de Abrikosov em um supercondutor do tipo-II. O campo magnético é aplicado de baixo para cima e pode-se ver que há um fluxo magnético no material, que é circundado por correntes elétricas que mantêm a indução nula dentro do supercondutor. Adaptado de [Fundamental Properties of Superconductors 2004].	19
Figura 12 – Imagem de microscopia de tunelamento da rede de Abrikosov do NbSe ₂ . Retirado de [Hess et al. 1989].	19
Figura 13 – Imagem de microscopia de força magnética da rede de Abrikosov do NbSe ₂ a 4.3 K e (a) 1.25 mT, (b) 1.5 mT, (c) 2.5 mT e (d) 3 mT. Retirado de [Volodin et al. 2000].	20
Figura 14 – Esquema da dinâmica de deriva dos vórtices magnéticos em um supercondutor do tipo-II ideal. Retirado de [Ostermann 2005]	21
Figura 15 – Módulos elásticos de (a) compressão uniaxial C_{11} , cisalhamento longitudinal (b) C_{44} e (c) cisalhamento transversal C_{66} . As setas indicam as direções das vibrações elásticas dos vórtices que caracterizam os coeficientes correspondentes. Retirado de [Matsushita et al. 2007].	23
Figura 16 – Medidas de (a) susceptibilidade AC e (b) resistividade elétrica evidenciando o efeito pico em um monocristal de Ca ₃ Ir ₄ Sn ₁₃ . Retirado de [Kumar et al. 2018].	26
Figura 17 – Esquema do diagrama de fases para supercondutores tipo-II. O efeito pico ocorre na transição das regiões de vidro de Bragg para (a) vidro de vórtices e (b) vidro de vórtices e líquido de vórtices. Retirado de [Banerjee et al. 2001, Bennemann e Ketterson 2008].	27
Figura 18 – Célula unitária do composto R ₃ M ₄ X ₁₃ , onde R é um metal terra rara ou metal alcalino, M é um metal de transição e X, que possui dois sítios na célula unitária, é um elemento do grupo 13 ou 14. Retirado de [Liu et al. 2013].	27
Figura 19 – Esquema das fases binárias e ternárias existentes ao se fazer uma reação utilizando lantânio, cobalto e estanho. O composto La ₃ Co ₄ Sn ₁₃ é marcado por um círculo azul.	28

Figura 20 – (a) Medidas da dependência da resistividade elétrica com a pressão aplicada no $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. Medidas da dependência do campo magnético aplicado na resistividade elétrica para pressões de (b) $P=0$ GPa e (c) $P=2.53$ GPa, variando 0.05 T de um campo nulo até 0.6 T. Retirado de [Mendonça-Ferreira et al. 2019].	29
Figura 21 – Dados ZFC-FC para o $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13-x}\text{In}_x$ com (1) $x=0$, (2) $x=0.62$ e (3) $x=1.3$. O inset mostra as curvas de histerese para cada dopagem. Em (4) se encontra o diagrama de fases de campo magnético por temperatura para algumas estequiometrias do composto $\text{La}_3\text{Co}_x\text{Ru}_{4-x}\text{Sn}_{13}$. As curvas (a) e (b) são a segunda fase supercondutora e as curvas (c), (d) e (e) são relativas a fase supercondutora bulk no composto $\text{La}_3\text{CoRu}_3\text{Sn}_{13}$. Em (h) observa-se a curva relativa a segunda fase supercondutora e em (i) a curva da fase bulk no composto $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Em (g) e (f) observam-se as transições bulk do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ e $\text{La}_3\text{Co}_{3.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Sn}_{13}$, respectivamente. Adaptado de [Neha et al. 2016, Ślebarski et al. 2015].	31
Figura 22 – Esquema do tratamento térmico utilizado para síntese dos monocristais.	34
Figura 23 – Capela e equipamentos utilizados para preparar o tubo de quartzo em atmosfera de vácuo. À esquerda temos (1) mangueira onde se conecta o tubo de quartzo, (2) válvulas de controle do vácuo e de argônio, (3) bomba de vácuo, (4) argônio 5.0 para realizar a purga e limpeza da atmosfera dentro do tubo, (5) vacuômetro digital. À direita temos o equipamento utilizado para gerar as chamas que selam o tubo, onde na mangueira vermelha é controlado o acetileno e na verde o oxigênio.	35
Figura 24 – Forno Carbolite CWF1300, do Laboratório de Síntese de Monocristais no CBPF, utilizado para síntese das amostras.	36
Figura 25 – Foto de um dos monocristais obtidos na síntese pelo método de fluxo em cima de uma régua.	36
Figura 26 – Esquema da difração de raios X em um cristal. Retirado de [Oliveira 2005].	37
Figura 27 – Difratorômetro X’Pert PRO (Philips Panalytical) utilizado para determinação da fase cristalina do composto utilizando os princípios da lei de Bragg.	38
Figura 28 – Esquema da medida de difratometria Laue. O feixe incidente é focalizado por uma pequena abertura na câmera CCD, que é retroespalhado pela amostra, produzindo uma imagem de padrão de pontos sobre a câmera.	39

Figura 29 – Equipamento de difratometria Laue da empresa <i>Photonic Science</i> utilizado. Em (1) temos as câmeras responsáveis por realizar o alinhamento da amostra com o feixe branco, em (2) temos o local de fixação da amostra, em (3) vemos a câmera CCD que gera a imagem da difração, em (4) vemos os motores que realizam os ajustes de posição da amostra para focalizar no feixe e em (5) vemos a fonte do equipamento, que gera o feixe.	39
Figura 30 – Equipamento PPMS Dynacool da Quantum Design utilizado nas medidas de resistividade e magnetização.	40
Figura 31 – Esquema do método de 4 pontas para os contatos a uma distância d e amostra real com os contatos.	41
Figura 32 – (a) Foto dos pucks utilizados no experimento com o puck (1) a esquerda e o puck (2) a direita e (b) foto de uma amostra no puck (1). No puck (1) a densidade de corrente é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano xy . No puck (2) a configuração utilizada de medida foi aplicar a densidade de corrente no eixo y e variar o campo magnético no plano zx	42
Figura 33 – Esquema do puck do calor específico e uma foto superior do mesmo. A amostra é colada com graxa de vácuo na plataforma central do puck.	43
Figura 34 – Difratometria obtida do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. O parâmetro de rede obtido foi de 9.649 ± 0.001 Å com estrutura cúbica e grupo espacial $Pm-3n$	46
Figura 35 – Padrão de difração do experimento de difratometria Laue.	47
Figura 36 – (a) Plano cristalino (110) do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ gerado pelo <i>software Crystal Maker</i> e (b) seu respectivo padrão de difração Laue gerado no <i>software X-Ray Laue Pattern</i>	48
Figura 37 – (a) Plano cristalino (111) do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ gerado pelo <i>software Crystal Maker</i> e (b) seu respectivo padrão de difração Laue gerado no <i>software X-Ray Laue Pattern</i>	49
Figura 38 – (a) Plano cristalino (100) do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ gerado pelo <i>software Crystal Maker</i> e (b) seu respectivo padrão de difração Laue gerado no <i>software X-Ray Laue Pattern</i> em comparação com o padrão de difração gerado experimentalmente.	50
Figura 39 – Medida de magnetização obtida para o composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. O inset mostra a medida obtida para um domínio maior de temperatura entre 2.05 K e 10 K.	51
Figura 40 – Gráfico de C_p/T vs. T sem campo aplicado de 2 K a 10 K. O inset do gráfico mostra a medida realizada por mim para estudo.	52

Figura 41 – Gráfico de C_p/T vs. T para diferentes campos magnéticos aplicado. Dados de medidas prévias realizadas pelo grupo.	53
Figura 42 – Ajustes realizados nos dados de calor específico. Em (a) gráfico C/T vs. T^2 para ajuste dos coeficientes γ e β . Em (b) ajuste $C_{el} = A \cdot \exp(-\Delta/T)$ para ajuste do coeficiente Δ em Kelvin. Os valores encontrados foram $\gamma = (24.0 \pm 0.1)$ mJ/mol.K ² , $\beta = 4.04 \pm 0.02$ mJ/mol.K ⁴ , $A = (294 \pm 1)$ mJ/mol.K e $\Delta = (3.50 \pm 0.01)$ K.	54
Figura 43 – Medidas de resistividade elétrica utilizando como parâmetro a corrente elétrica a um campo aplicado de 2.5 kOe. O campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano cristalino (100) e a densidade de corrente elétrica paralelamente ao plano.	55
Figura 44 – Medidas de resistividade utilizando como parâmetro o campo magnético aplicado a uma corrente elétrica de 0.5 mA. O campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano cristalino (100) e a densidade de corrente elétrica paralelamente ao plano.	57
Figura 45 – Medidas de magnetorresistência utilizando como parâmetro a temperatura a uma corrente elétrica de 0.5 mA. O campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano cristalino (100) e a densidade de corrente elétrica paralelamente ao plano.	58
Figura 46 – Forma de obtenção do campo crítico H_c e do campo no máximo do efeito pico H_p^{on}	59
Figura 47 – Diagrama de fases de campo magnético por temperatura. Os círculos são os campos críticos nas medidas de resistividade, os triângulos invertidos são os campos magnéticos no máximo do efeito pico H_p^{on} , os triângulos para a esquerda são os pontos de transição obtidos pela magnetização e os triângulos para a direita os obtidos pelo calor específico. As linhas tracejadas são guias para os olhos. O inset mostra o ajuste da equação de Ginzburg-Landau nos dados de campo crítico do experimento de resistividade elétrica. O valor de χ^2 do ajuste foi dado por 0.99711.	60
Figura 48 – Diagrama de fases de campo magnético por temperatura comparativo entre alguns materiais da família 3-4-13. Os pontos preenchidos são os campos magnéticos de transição e os pontos abertos são os campos magnéticos no máximo do efeito pico H_p^{on} . Retirado de [Kumar et al. 2015, Sarkar et al. 2001, Tomy, Balakrishnan e Paul 1997].	61
Figura 49 – Forma de obtenção do máximo do efeito pico utilizada para cada ângulo.	62
Figura 50 – Medidas de 0 a 360° separadas por quadrantes da magnetorresistência do La ₃ Co ₄ Sn ₁₃ no puck onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano xy.	63

Figura 51 – Efeito pico ampliado para a conformação onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano xy . Observa-se que o efeito pico começa com uma intensidade máxima e diminui conforme ocorre a variação angular da medida.	64
Figura 52 – Medidas de 0 a 360° separadas por quadrantes da magnetorresistência do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ no puck onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano zx	65
Figura 53 – Máximo do efeito pico normalizado em função do ângulo para os dois pucks utilizados. Observa-se o caráter senoidal da curva para a configuração de campo magnético variando no plano xy (círculos) e o caráter quase constante para a configuração de campo magnético variando no plano zx (triângulos). O padrão de variação observado para a configuração do campo no plano zx pode ser inferido à presença de <i>twinning</i> na amostra.	66

Lista de Tabelas

Tabela 1	– Ajuste dos parâmetros p e q no modelo de Dew-Hughes para determinação do tipo de <i>pinning</i> predominante na amostra.	22
Tabela 2	– Quantidades de reagentes utilizadas na síntese do composto.	33
Tabela 3	– Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld dos dados da difração de raios X.	45
Tabela 4	– Parâmetros determinados a partir dos ajustes dos dados de calor específico. *Calculo utilizando teoria do funcional densidade (DFT). ** Valor não informado. Valor calculado através do Θ_D fornecido.	53
Tabela 5	– Comparação entre os valores obtidos e valores relatados na literatura para o parâmetro de rede, temperatura de transição, campo crítico a temperatura nula e comprimento de coerência. *Amostras policristalinas.	58

1 Introdução

A supercondutividade tem como característica a resistividade elétrica nula abaixo de uma temperatura crítica de transição T_c concomitante com a capacidade dos materiais de expelirem todo o campo magnético do seu interior, criando uma indução magnética nula. Esses dois efeitos existentes nesses materiais abrem uma janela de inúmeras aplicações seja em pequena ou grande escala. Em grande escala podem ser utilizados para transporte de corrente em fios supercondutores, já que não dissipam energia; armazenamento de energia através do dispositivo chamado *superconducting magnetic energy storage* SMES (do português dispositivo de armazenamento de energia supercondutor); como magnetos em equipamentos de ressonância magnética nuclear RMN; e em levitação magnética, como no trem *magnetic levitation* - MAGLEV, sigla para levitação magnética, em funcionamento no Japão e que também possui um protótipo de estudos na Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ. Em pequena escala temos suas aplicações nas junções Josephson, junção entre dois supercondutores através de uma parede isolante fina, que é fundamental para o funcionamento do *superconducting quantum interference device* - SQUID, amplamente utilizado em equipamentos de medida por ser um magnetômetro extremamente sensível [Fossheim 1991, Ostermann 2005].

Além da supercondutividade, existem diversas outras propriedades físicas dos materiais de interesse para a ciência e tecnologia, como o magnetismo. O magnetismo presente em materiais pode se expressar de diversas formas, como apresentando um caráter ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético, diamagnético, ou então sem apresentar caráter magnético algum. Magnetismo e supercondutividade são fases do material que competem entre si e esse tema já é explorado há décadas, mostrando que há um favorecimento de uma fase em detrimento da outra a depender das condições de medida, como campo magnético e pressão [Feyerherm et al. 1997]. Atualmente uma família de materiais supercondutores que vem obtendo atenção é a família dos materiais de rede Kagomé, que em condições extremas de pressão suprimem o estado supercondutor, porém com o acréscimo da pressão outra fase supercondutora surge no material [Chen et al. 2021]. Outro efeito que ainda demanda atenção para ser elucidado nos supercondutores é o efeito pico, ou supercondutividade reentrante, observado pela primeira vez no nióbio. Esse efeito se dá como um aumento na densidade de corrente crítica dos materiais para campos magnéticos próximos do campo crítico e pode ser visto nas medidas de resistividade e magnetização como um pico próximo à transição. Uma família de materiais que apresenta esse efeito é a família dos lantanídeos da série $R_3M_4Sn_{13}$, onde os compostos $Ca_3Ir_4Sn_{13}$, $Ca_3Rh_4Sn_{13}$, $Yb_3Rh_4Sn_{13}$ e $La_3Co_4Sn_{13}$, este último material do presente estudo, apresentam esse efeito [Sarkar et al. 2001, Kumar et al. 2015, Tomy, Balakrishnan

e Paul 1997].

Neste trabalho descrevemos a síntese e a caracterização estrutural e do estado supercondutor do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$, visando entender e aplicar estudos já existentes na literatura no processo de surgimento do efeito pico nesse composto. Para esse estudo foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura e campo magnético para diferentes angulações de medida, variando de 0 a 360° . O campo magnético aplicado no material pode ser variado em três planos distintos, sendo eles xy , yz e zx , de forma que cada uma dessas variações irá gerar efeitos diferentes devido a força de Lorentz gerada com a densidade de corrente elétrica aplicada. Este trabalho está organizado em cinco capítulos. No capítulo dois (2) é feita uma discussão acerca da fundamentação teórica necessária para estudar o objeto desta dissertação. São discutidas brevemente as propriedades magnéticas da matéria, a teoria de Ginzburg-Landau e teoria BCS da supercondutividade e seus parâmetros relevantes, as propriedades dos materiais supercondutores e a família e o composto investigados no presente trabalho. No capítulo três (3) são descritas as técnicas experimentais e equipamentos utilizados no estudo. No capítulo quatro (4) são apresentados os resultados e discussões acerca dos mesmos. No capítulo final é realizada a conclusão acerca do trabalho e perspectivas de estudos futuros.

2 Fundamentação Teórica

2.1 Breve História da Supercondutividade

A história da supercondutividade começa em 1911 com o pesquisador Kamerlingh Onnes, poucos anos depois do mesmo ter conseguido liquefazer o hélio, sendo assim capaz de atingir temperaturas de poucos Kelvin e conseguir encontrar o estado supercondutor no mercúrio [Onnes 1991, Onnes 1991]. A primeira teoria que tentou explicar esse novo fenômeno surgiu apenas duas décadas depois, em 1935, com os irmãos London, que utilizaram como base de sua teoria as equações de Maxwell do eletromagnetismo com algumas suposições adicionais [London, London e Lindemann 1935]. Além de explicar o fenômeno observado por Onnes, eles tinham como objetivo explicar o efeito Meissner, descoberto em 1933 por W. Meissner e R. Ochsenfeld [Meissner e Ochsenfeld 1933]. Essa teoria falha, no entanto, pois considera o estado supercondutor existente apenas na presença de um campo magnético, e já sabe-se por experimentos que esse estado pode existir mesmo na ausência de um campo magnético externo. Uma década depois, em 1950, outra teoria surgiu através dos pesquisadores Landau e Ginzburg [Ginzburg e Landau 1950]. Essa nova teoria não foi muito bem aceita na época, apesar de conseguir descrever os sistemas supercondutores na presença ou ausência de campo magnético externo, pois se tratava de uma teoria fenomenológica e assim não tinha comprovação teórica. A partir de 1959 a teoria de Ginzburg-Landau passou a ser amplamente reconhecida quando o pesquisador Gor'kov demonstrou a partir de seus trabalhos os fundamentos microscópicos dessa teoria, mostrando que ela era obtida através de um caso limite quântico em uma região crítica [Gor'kov 1959]. Porém, antes disso, em 1957, surgia a primeira teoria de primeiros princípios que era capaz de descrever a supercondutividade, conhecida como teoria BCS (em homenagem aos pesquisadores que a desenvolveram, John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer) [Bardeen, Cooper e Schrieffer 1957]. O estado supercondutor da matéria é caracterizado por uma resistividade nula à passagem de corrente elétrica e pela expulsão do campo magnético de dentro do material, o chamado efeito Meissner. Nesse estado, ao se aplicar um campo magnético de baixa intensidade no material, observa-se uma expulsão do fluxo magnético do seu interior devido a uma corrente induzida que gera um campo oposto ao aplicado e anula a indução magnética no seu interior. Nesse caso, dizemos que o supercondutor está no estado diamagnético perfeito. Ao se aumentar a intensidade do campo, o material sai do estado supercondutor, para supercondutores do tipo-I, enquanto que entra no chamado estado de vórtices para supercondutores tipo-II. Esse fato marcante na história da supercondutividade ocorreu em 1957, quando Abrikosov prediziu que deveria existir outro tipo de supercondutores (posteriormente os chamados tipo-II), na qual quando

um campo magnético fosse aplicado com uma intensidade suficiente ocorreria a penetração de campo no material em formas de linhas de fluxo quantizadas, que se organizam na forma de uma rede triangular no interior da amostra. O arranjo das linhas de fluxo, que também são chamadas de vórtices magnéticos, forma uma rede que ficou conhecida como rede de Abrikosov [Abrikosov 1957]. Para essas amostras, o campo magnético que quebra o estado Meissner é chamado campo crítico 1 H_{c1} e o campo que quebra o estado supercondutor é chamado de campo crítico 2 H_{c2} .

Um breve diagrama temporal é ilustrado na Fig. 1 com o descobrimento de algumas famílias de supercondutores e suas temperaturas críticas. Após a descoberta do mercúrio se tornar supercondutor próximo de 4.2 K por Onnes em 1911, diversas famílias já foram encontradas.

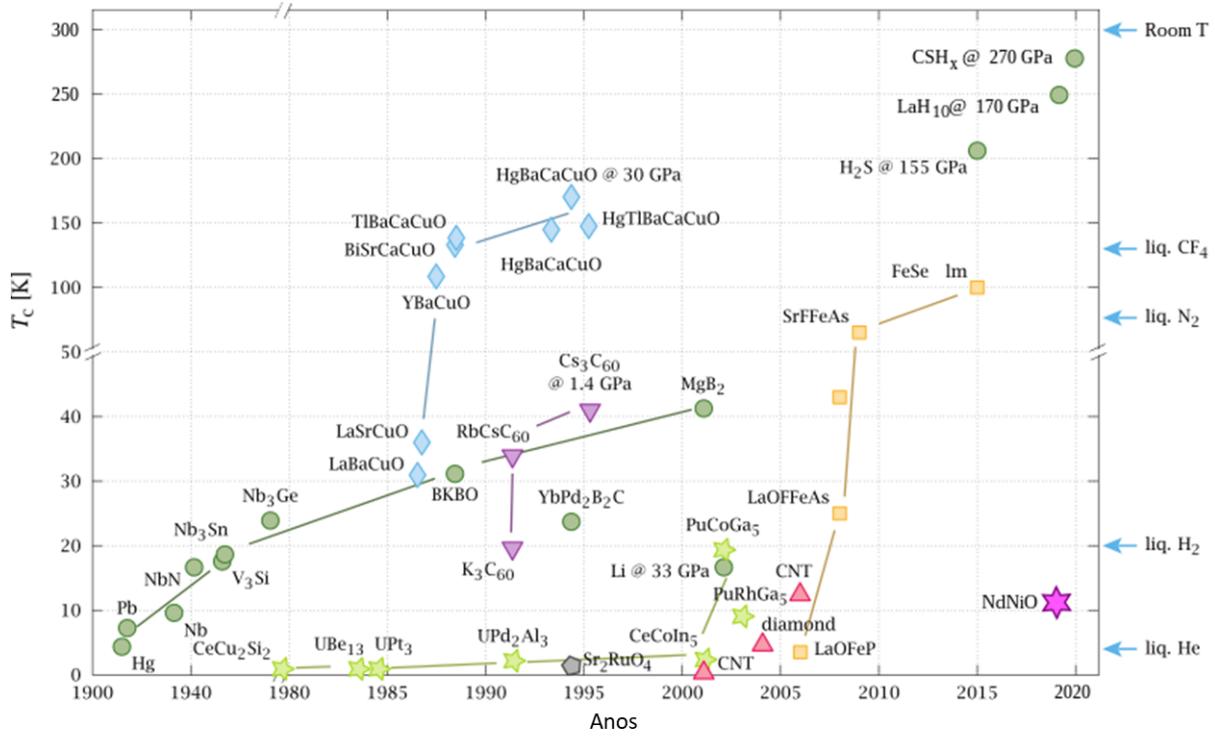


Figura 1 – Linha do tempo das descobertas dos supercondutores e suas temperaturas de transição. Autor desconhecido.

Até meados da década de 1980 o valor máximo de temperatura de transição obtido era de aproximadamente 23 K no composto Nb₃Ge, até que dois pesquisadores da IBM anunciaram a supercondutividade no composto de fórmula química complexa La_{2-x}A_xCuO₄ (A= Ba ou Sr), onde essa transição se dava em aproximadamente 30 K para o bário, primeiro estudado, e 40 K para o estrôncio [Bednorz e Müller 1986]. Esse era o início dos estudos e descobertas na família dos cupratos supercondutores, cujo mais famoso da família é o YBCO (YBa₂Cu₃O_{7- γ}), de transição supercondutora próxima dos 92 K a pressão ambiente [Wu et al. 1987]. Nessa família de compostos a propriedade supercondutora se encontra nos planos de cobre-oxigênio, que são separados por uma

camada de ítrio e os blocos chamados reservatórios de carga, como mostra a estrutura cristalina na Fig. 2.

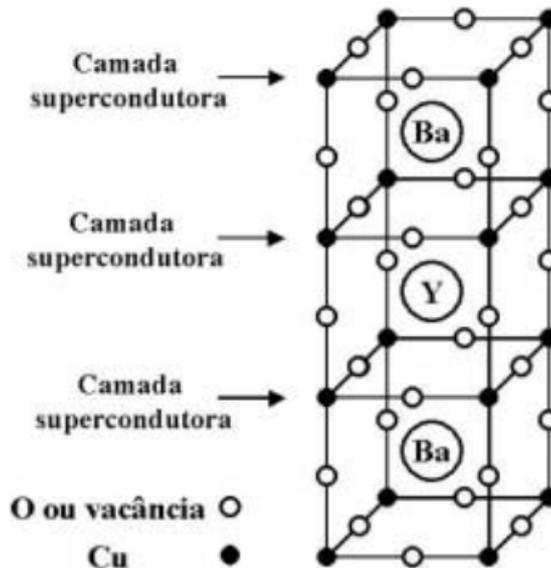


Figura 2 – Estrutura cristalina do YBCO, mostrando as camadas supercondutoras de cobre e oxigênio e os reservatórios de carga. Retirado de [Branicio 2001].

A família de supercondutores a base de ferro vem sendo estudada desde 2008 devido ao sua capacidade de possuir uma temperatura de transição relativamente alta para um material intermetálico ($T_c \approx 55$ K) [Zhi-An et al. 2008, Kamihara et al. 2008, Luo et al. 2011]. Os exemplos de supercondutores dessa família são FeSe, AFe_2As_2 e suas variações estequiométricas $\text{A}_x\text{Fe}_y\text{Se}_2$ [Paglione e Greene 2010, Guo et al. 2010]. O composto FeSe de $T_c \approx 8.5$ K ainda apresenta um favorecimento do estado supercondutor sob pressão aplicada, que varia para $T_c \approx 36.7$ K a 9 GPa [Hsu et al. 2008].

Mais recentemente grandes esforços têm sido destinados a estudar supercondutores a base de urânio, em específico o UTe_2 . Esse composto, sintetizado pela primeira vez em 2019, possui estrutura cristalina ortorrômbica e baixa temperatura de transição supercondutora, porém a mesma varia extremamente a depender da síntese ($T_c \approx 1 - 2$ K), e pode apresentar um alto campo crítico, que chega a 40 T. Estudos em pressões extremas nesse material também mostraram uma competição de fases entre uma fase ordenada magneticamente e uma fase supercondutora, que possui comportamentos diferentes dependendo da direção de medida para amostras monocristalinas [Aoki et al. 2022, Sundar et al. 2019].

A família de interesse para o presente estudo se baseia na $\text{R}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ (onde R é um íon terra rara e M é um metal de transição) sintetizados pela primeira vez em 1980 por Remeika et al. [Remeika et al. 1980]. Uma discussão acerca de algumas propriedades dessa família e do composto em específico será feita em algumas seções a seguir.

2.2 Propriedades Magnéticas da Matéria

Diferentes materiais reagem de diferentes formas a um campo magnético externo aplicado \mathbf{H} . A forma com que essa reação vai ocorrer depende da configuração eletrônica dos átomos presentes no material gerada pela combinação dos seus momentos angulares e spins, que é o momento angular intrínseco do mesmo. As três quantidades importantes para a descrição macroscópica do magnetismo são o campo magnético \mathbf{H} , a indução magnética \mathbf{B} e a magnetização \mathbf{M} (momento magnético por unidade de volume) que se relacionam através de

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (2.1)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Os momentos magnéticos dos átomos em um material podem se cancelar totalmente, tornando o material não magnético, ou podem não se cancelar totalmente, fazendo com que haja um momento magnético resultante não nulo para cada átomo. Esses momentos podem interagir entre si e, dependendo dessa interação, o material pode apresentar diferentes propriedades frente a um campo magnético aplicado. A magnetização induzida por um campo externo é dada por, de forma geral

$$\mathbf{M} = \chi\mathbf{H}, \quad (2.2)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética do material, que é a medida de como o mesmo vai se comportar em resposta ao campo magnético. Essas diferentes respostas ao campo aplicado geram as diferentes classificações para os materiais magnéticos, que serão qualitativamente descritas nos tópicos a seguir.

2.2.1 Paramagnetismo

Materiais paramagnéticos apresentam um comportamento magnético apenas na presença de um campo magnético aplicado. Esses materiais apresentam um momento magnético intrínseco que é nulo na ausência de um campo externo pois esses momentos estão alinhados em direções aleatórias por não interagirem entre si, de forma que a resultante é nula. Na presença de um campo esses momentos tendem a se alinhar em sua direção, gerando uma magnetização positiva. Eles apresentam uma susceptibilidade positiva que varia linearmente com o inverso da temperatura, pois quanto maior a temperatura maior a agitação térmica e mais difícil é dos momentos se alinharem ao campo aplicado. Esse comportamento é conhecido como lei de Curie. A lei de Curie é dada na Eq. 2.3 onde C é a constante de Curie e T a temperatura.

$$\chi = \frac{C}{T}. \quad (2.3)$$

A Fig. 3 mostra um esquema da orientação randômica dos momentos magnéticos em um material paramagnético na ausência de um campo aplicado. Dessa forma, na média, pode-se dizer que o momento resultante é nulo fazendo com que a magnetização seja nula.

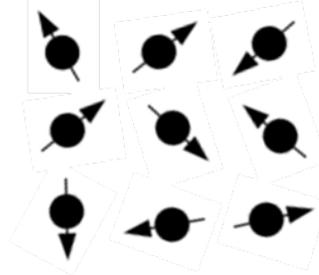


Figura 3 – Orientação dos momentos magnéticos para o caso paramagnético sem campo magnético aplicado. Os momentos apontam em direções aleatórias de forma que, na média, o momento resultante da amostra é nulo.

2.2.2 Ferro e Antiferromagnetismo

Materiais ferromagnéticos (FM) e antiferromagnéticos (AFM) apresentam uma magnetização espontânea não nula, no caso de materiais FM, e muito pequena, no caso de materiais AFM, mesmo na ausência de um campo magnético aplicado devido à interação entre os momentos magnéticos. Em materiais com interação AFM os momentos se dividem em duas sub-redes A e B que integrem antiparalelamente, enquanto que em materiais com interação FM há apenas um acoplamento paralelo entre os momentos. Nesses materiais os momentos individuais são orientados devido à interação com todos os outros existentes no material, que podem ser aproximados por um campo médio efetivo. Esse campo médio efetivo, ou campo de Weiss, é responsável pela interação e orientação de todos os momentos magnéticos. Nesse modelo de campo efetivo, Weiss considera o campo médio dado por

$$\mathbf{H}_m = \lambda_m \mathbf{M}, \quad (2.4)$$

onde λ_m é a constante de Weiss. O campo magnético total que atua na amostra é dado então pela soma do campo externo aplicado e o campo médio

$$\mathbf{H}_t = \mathbf{H}_{ext} + \mathbf{H}_m. \quad (2.5)$$

Manipulando essa equação encontramos uma equação adaptada da lei de Curie, a chamada lei de Curie-Weiss, dada por

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (2.6)$$

com Θ sendo a constante de Curie-Weiss. Para valores de $\Theta > 0$ a interação será ferromagnética e para $\Theta < 0$ essa interação será antiferromagnética. Ambas as interações causam uma ordem de longo alcance nos momentos magnéticos do material, causando a magnetização espontânea nos mesmos, com a diferença de que aplicar um campo magnético

em um material ferromagnética causa o alinhamento paralelo dos momentos com o campo aplicado, enquanto que aplicar um campo magnético em um material antiferromagnético esse alinhamento se torna antiparalelo com os momentos entre si. O alinhamento paralelo FM se dá para uma temperatura menor que a temperatura de Curie T_C , pois acima dessa temperatura o material se comporta como um paramagneto. Essa temperatura determina, portanto, o ponto no qual o magnetismo permanente do material se torna o magnetismo induzido do regime paramagnético. O alinhamento AFM se dá para uma temperatura menor que a chamada temperatura de Néel T_N que, igualmente ao caso FM, determina a temperatura de transição do estado AFM para o estado paramagnético. A Fig. 4 mostra um esquema do ordenamento dos momentos magnéticos para os casos (a) FM e (b) AFM. No caso FM ocorre um alinhamento paralelo ao campo magnético aplicado, enquanto no caso AFM ocorre um acoplamento antiparalelo entre as sub-redes A e B, de forma que a resultante de momento é nula ou muito pequena.

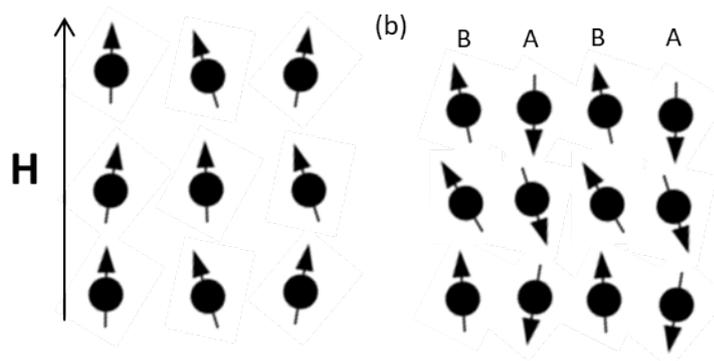


Figura 4 – Orientação dos momentos magnéticos para o caso (a) ferromagnético, mostrando que os momentos se alinham ao campo aplicado e (b) antiferromagnético, mostrando que os momentos se dividem nas sub-redes A e B com alinhamento paralelo e antiparalelo ao campo aplicado.

2.2.3 Diamagnetismo

Materiais diamagnéticos são materiais que possuem a característica de serem repelidos por um campo magnético externo. Esse materiais não possuem propriedade magnética intrínseca, isto é, na ausência de um campo magnético externo aplicado seu momento magnético resultante é nulo. Ao se aplicar um campo externo os momentos tendem a se alinhar antiparalelamente com o campo magnético devido a sua propriedade de ter uma susceptibilidade negativa ($\chi < 0$). Devido a isso a magnetização do material se torna negativa (Eq. 2.2) e ocorre a repulsão do mesmo frente ao campo aplicado. A Fig. 5 mostra um esquema do ordenamento antiparalelo dos momentos em relação a um campo magnético aplicado e, dessa forma, a amostra é repelida pelo campo.

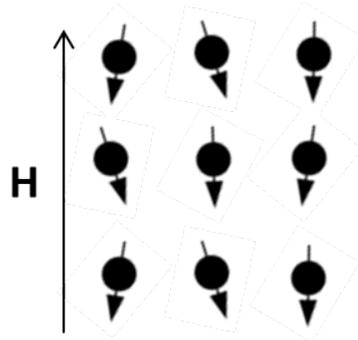


Figura 5 – Orientação dos momentos magnéticos para o caso diamagnético, mostrando uma oposição dos momentos ao campo aplicado.

2.3 Propriedades Térmicas, Magnéticas e Elétricas de um Supercondutor

2.3.1 Resistividade elétrica

A resistividade elétrica de um metal comum tem uma forma característica de $\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + BT^5$, onde ρ_0 é a resistividade elétrica residual devido ao espalhamento por impurezas e defeitos e os termos T^2 e T^5 são devido as interações elétron-elétron e elétron-fônon, respectivamente [Fig. 6(a)]. Em altas temperaturas o termo T^5 é mais relevante, de forma que o espalhamento eletrônico devido aos fônons é dominante para ditar a resistividade elétrica no material, enquanto que em baixas temperaturas a interação eletrônica é a dominante. Em um material supercondutor, abaixo da temperatura de transição, esses mecanismos perdem a capacidade de degradar a corrente elétrica e a resistividade elétrica vai a zero, fluindo corrente elétrica sem nenhuma dissipação de energia [Fig. 6(b)]. Esse fato se dá pela formação dos pares de Cooper, interação efetiva atrativa entre elétrons que, para a teoria BCS padrão, ocorre através da mediação por fônons.

2.3.2 Diamagnetismo Perfeito

O efeito Meissner-Oschensfeld, muitas vezes chamado apenas de efeito Meissner, é a segunda propriedade que define um supercondutor, junto da resistividade elétrica nula abaixo da transição. Nesse estado, os materiais conseguem expelir campos magnéticos abaixo de um campo crítico de seu interior fazendo com que a indução magnética seja sempre nula. Esse efeito acontece pois é criado um campo magnético oposto ao aplicado devido a uma corrente elétrica superficial induzida, gerando uma indução nula no interior do supercondutor. Os materiais supercondutores são chamados, então, de diamagnetos perfeitos, devido a essa propriedade de conseguir expelir totalmente o campo magnético do seu volume. A Fig. 7 exemplifica a aplicação de um campo magnético em um condutor [Fig.

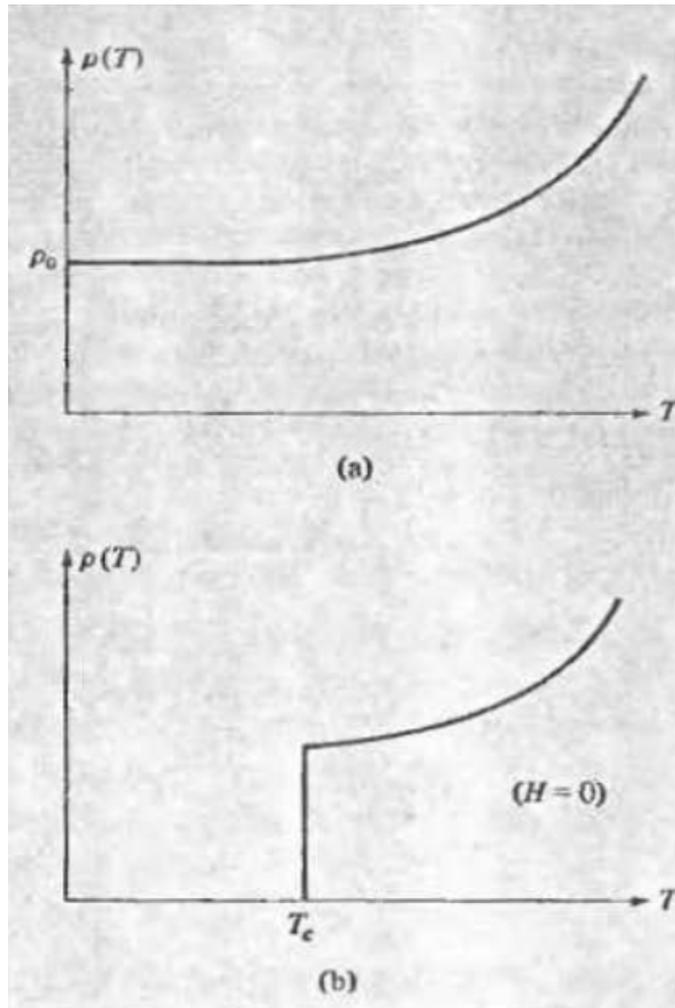


Figura 6 – (a) Dependência da resistividade elétrica de um metal normal em baixas temperaturas e (b) dependência da resistividade elétrica de um supercondutor a campo nulo. Observa-se que abaixo da transição supercondutora em T_c a resistividade elétrica cai abruptamente a zero. Retirado de [Ashcroft e Mermin 1976]

7(a)] e em um supercondutor [Fig. 7(b)], mostrando o efeito Meissner. Aplicar um campo magnético em um condutor gera uma indução magnética em seu volume, ao passo que um supercondutor apresenta a expulsão do campo magnético do seu interior, causando uma indução nula. O efeito Meissner ocorre tanto resfriando a amostra do estado normal para o estado supercondutor na ausência de um campo magnético e posteriormente aplicando o campo, quanto aplicando o campo magnético no estado normal e resfriando a amostra, conforme esquematizado.

2.3.3 Campo, Temperatura e Corrente Crítica

Existem três parâmetros críticos que ditam, majoritariamente, o estado supercondutor nos materiais e são eles o campo magnético crítico (H_c), a temperatura crítica (T_c)

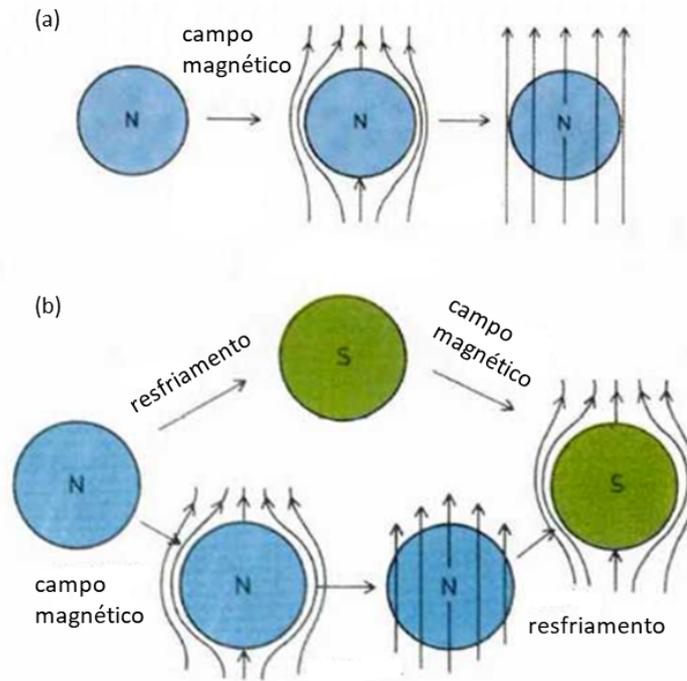


Figura 7 – Esquema da resposta de um (a) condutor normal e (b) supercondutor à aplicação de um campo magnético. Ao se aplicar um campo magnético em um material condutor o mesmo rapidamente gera uma corrente induzida contrária à indução magnética em seu volume, de acordo com a lei de Faraday, gerando uma indução magnética nula. Como a resistência em um metal (N) é finita, essa corrente rapidamente se dissipa, de forma que as linhas de fluxo penetram no seu volume e a indução passa a ser não nula. Em um material supercondutor, como a resistência é nula abaixo da temperatura de transição, essa corrente não se dissipa e o estado de indução magnética nula permanece no material. Adaptado de [Ginzburg e Andryushin 2004].

e o módulo da densidade de corrente elétrica crítica (j_c). Acima da temperatura crítica a repulsão eletrônica ainda é relevante, de forma que a atração mediada por fônons é desfavorável energeticamente e o material permanece no estado normal (não supercondutor). O campo crítico existe pois o módulo da magnetização do material aumenta conforme o campo aplicado aumenta, de forma que há um limite para o mesmo. É necessário despende de certa energia para criar as correntes superficiais de blindagem que cancelam o campo interno no material, de forma que se esse campo aplicado for intenso o suficiente, será mais vantajoso energeticamente para que ocorra a transição para o estado normal do que a formação de uma corrente de blindagem mais intensa. Há dois tipos de comportamento da penetração do campo magnético em um material, o que explica os supercondutores tipo-I e tipo-II.

Nos materiais tipo-I não há qualquer penetração de fluxo no mesmo para campos magnéticos inferiores ao campo crítico. A magnetização do material cresce proporcio-

nalmente, em módulo, ao campo aplicado, e vai a zero imediatamente no campo crítico H_c . O diagrama de fases de campo magnético por temperatura resultante nesse tipo de material possui duas fases, dada pela fase supercondutora e normal. Nos materiais tipo-II, abaixo de um campo crítico H_{c1} não há qualquer penetração de campo magnético, assim como nos tipo-I, e o material se encontra no estado diamagnético perfeito. Acima de H_{c1} e abaixo de H_{c2} o material se encontra no estado de vórtices ou estado misto. Nesse estado há uma penetração parcial de fluxo magnético, porém esse fluxo é circundado por correntes elétricas induzidas que o confina em um pequeno volume não supercondutor da amostra. O *quantum* de fluxo, denotado por ϕ_0 , é dado por $\phi_0 = 2.07 \times 10^{-7}$ Oe.cm². Dessa forma o campo magnético não penetra totalmente no volume do material e o mesmo ainda pode apresentar o estado supercondutor. A Fig. 8 mostra um esquema do diagrama de fases de campo magnético por temperatura para os dois tipos. Materiais do tipo-I [Fig. 8(a)] apresentam apenas uma transição e, portanto, um campo crítico. Materiais do tipo-II [Fig. 8(b)] apresentam duas transições, portanto dois campos críticos, e a rede de vórtices é encontrada no estado misto, entre o estado normal e o estado Meissner. A

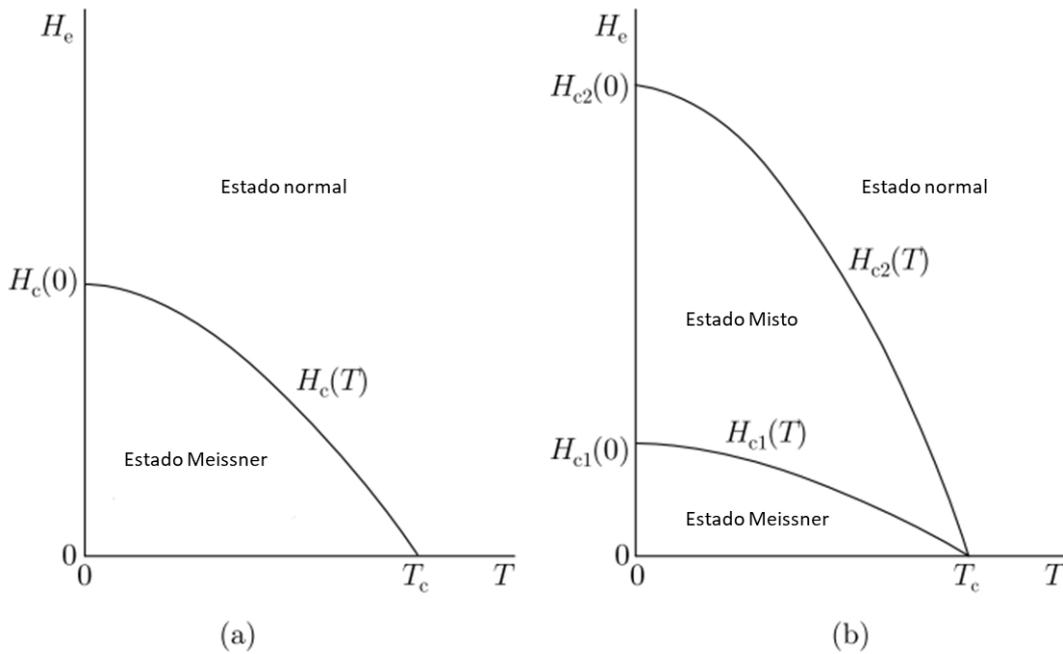


Figura 8 – Esquema do diagrama de fases padrão de campo magnético aplicado por temperatura para os dois tipos de supercondutores em (a) para o tipo-I e em (b) para o tipo-II. Adaptado de [Matsushita et al. 2007].

penetração do fluxo magnético no material é mensurada pelo comprimento de penetração λ , um dos parâmetros da teoria de Ginzburg-Landau. Nesse tipo de supercondutor, até o campo crítico H_{c1} a magnetização cresce proporcional ao campo aplicado, enquanto que ela diminui não-linearmente até o campo H_{c2} e se torna zero na transição para o estado normal. Essa estrutura nesses materiais são chamadas de vórtices magnéticos, e

a rede desses vórtices é chamada de rede de Abrikosov. O campo H_{c1} está relacionado ao comprimento de penetração λ , de forma que, quanto maior for esse campo crítico, menor será o valor de λ , enquanto que o campo crítico H_{c2} se relaciona ao comprimento de coerência ξ , também através de um fator inversamente proporcional. O campo crítico H_{c1} dita o início da penetração de fluxo magnético quantizado no material, de forma que quanto maior for esse campo menor o comprimento que esse fluxo penetra. O campo crítico H_{c2} dita a transição para o estado normal, ou seja, a quebra dos pares de Cooper. Quanto maior o campo crítico H_{c2} mais energia é necessária para quebrar o par, de forma que a interação elétron-elétron é mais intensa e, portanto, o comprimento de coerência ξ é menor. A penetração de campo magnético é favorável nos supercondutores tipo-II devido a minimização de energia e pode ser explicada através da Fig. 9, que compara os parâmetros ξ e λ nos dois tipos de materiais, conforme derivado da teoria de Ginzburg-Landau, que será tratada qualitativamente mais a frente.

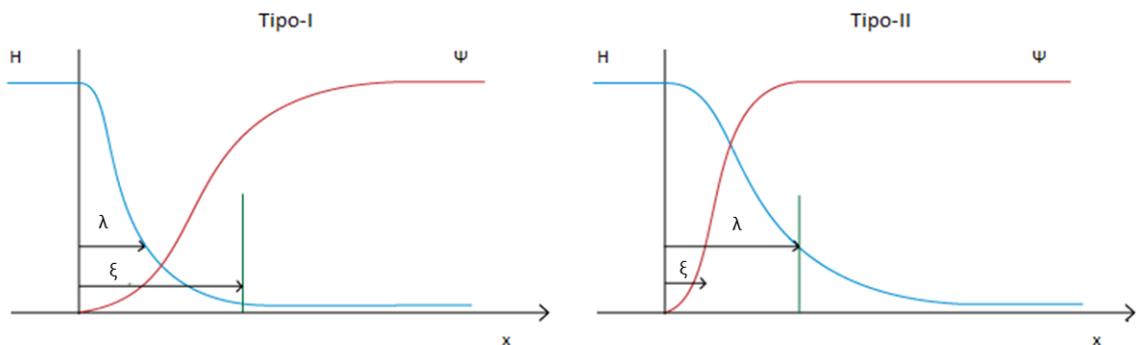


Figura 9 – Esquema da diferença entre os dois comprimentos típicos de um supercondutor, comprimento de coerência e penetração, através da diferença de comportamento da função de onda ψ e da penetração de campo magnético nos mesmos.

A Fig. 9 mostra o comportamento dos comprimentos de penetração e de coerência nos dois tipos de supercondutores. Pelo gráfico vemos que o comprimento de penetração em um supercondutor tipo-I é relativamente menor do que o comprimento de coerência. Dessa forma o material depende energia para criar a corrente de blindagem no material, para expulsar o campo magnético, antes de chegar no estado coerente do parâmetro de ordem do estado supercondutor, que nesse caso seria a densidade máxima dos chamados elétrons supercondutores, que diminuiria a energia do sistema. Portanto, até se obter esse estado coerente, ainda não é totalmente vantajosa a transição de fase e, portanto, qualquer aplicação de uma energia extra como campo magnético causaria a quebra do estado supercondutor. Em materiais tipo-II ocorre o contrário, sendo o comprimento de penetração é relativamente maior do que o comprimento de coerência. Dessa forma o estado coerente do parâmetro de ordem é alcançado muito antes do material repelir todo o campo magnético do seu volume, ocorrendo uma diminuição da energia do sistema devido

a esse estado coerente, de forma que o ganho de energia devido ao campo magnético não é inicialmente suficiente para quebrar o estado supercondutor. Por esse motivo o campo magnético pode penetrar em materiais do tipo-II sem que ocorra uma transição imediata para um estado normal.

O último parâmetro é a densidade de corrente crítica, que corresponde à a maior densidade de corrente que o material pode carregar sem sair do estado supercondutor. Existem duas contribuições para a densidade de corrente que atua no material, a contribuição da corrente aplicada e a contribuição da corrente de blindagem, que existe na presença de um campo magnético aplicado e tem a função de zerar a indução no interior do supercondutor, de forma que

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_{\text{aplicado}} + \mathbf{j}_{\text{blindagem}} \quad (2.7)$$

Esse parâmetro é de elevada importância para aplicações tecnológicas e o efeito é chamado de efeito Silsbee. Ao se aplicar uma densidade de corrente elétrica no supercondutor, a mesma irá induzir um campo magnético de forma que anule a indução magnética. Caso esse campo seja mais intenso do que o campo crítico de transição para o estado normal, o mesmo irá causar essa transição, quebrando o estado supercondutor [Silsbee 1916].

2.3.4 Calor Específico

O calor específico em um supercondutor apresenta uma anomalia comumente conhecida como tipo λ na temperatura de transição, devido à forma da curva, o que indica uma transição de fase. De forma geral, qualquer transição de fase aparecerá como um pico nas medidas de calor específico, tal fato que torna esse tipo de medida extremamente útil para identificar essas transições. Mais detalhes serão apresentados no Capítulo 3 desta dissertação. O calor específico no estado normal é dado pela aproximação da soma das contribuições eletrônicas e da rede, dadas por

$$\frac{C(T)}{T} = \gamma + \beta T^2, \quad (2.8)$$

onde γ é a constante de Sommerfeld e β é a constante da contribuição dos fônons.

Os supercondutores BCS padrão possuem um *gap* de energia com simetria esférica na superfície de Fermi (são chamados de supercondutores de onda-s) e o calor específico segue um comportamento exponencial na temperatura abaixo da transição. O salto no calor específico na transição supercondutora segue as relações dadas na Eq. 2.9 e o comportamento no estado supercondutor do calor específico eletrônico, dado pelo calor específico total menos a contribuição relativa à interação com fônons, segue a relação dada na Eq. 2.10, onde $\Delta(0)$ é o *gap* de energia a temperatura nula.

$$\frac{C_s - C_n}{C_n} = 1.43 = \frac{C_s - C_n}{\gamma T_c}. \quad (2.9)$$

$$C_{el}(T) = Ae^{-\Delta^{(0)}/k_B T}. \quad (2.10)$$

O *gap* de energia a temperatura nula segue também a relação dada por $\Delta^{(0)}/k_B T = 1.76$. Do coeficiente β podemos encontrar a temperatura de Debye (Θ_D), temperatura na qual os átomos atingem seu modo máximo de vibração no sólido, cuja relação é dada pela Eq. 2.11

$$\Theta_D = \left(\frac{12\pi^4 RN}{5\beta} \right)^{1/3}, \quad (2.11)$$

onde R é o valor da constante universal dos gases e N é o número de átomos por fórmula unitária. Quanto maior essa temperatura o sólido vibrará em maiores frequências indicando fônons de maior energia. Essas expressões são capazes de descrever o comportamento dos supercondutores de onda- s com relação ao calor específico. Nesse tipo de material o par de Cooper possui momento angular nulo ($l=0$), estado spin singlete ($S=0$) e o *gap* supercondutor é isotrópico. Supercondutores não convencionais podem possuir pontos ou linhas na superfície de Fermi, caracterizando-os, assim, como onda- p ou onda- d , respectivamente, e a dependência no calor específico muda para um comportamento cúbico ou quadrático. Compostos tipo onda- p (por exemplo SrRuO_4), onda- d (por exemplo cupratos de alta temperatura crítica) e onda- f (por exemplo UPt_3) possuem, respectivamente, $l=1$, $l=2$ e $l=3$, ou seja, o momento angular total não é nulo [Deguchi et al. 2004, Wright et al. 1999, Tsutsumi et al. 2012].

2.4 Teoria de Ginzburg-Landau

A teoria de Ginzburg-Landau (GL) é uma teoria fenomenológica e não tinha uma rígida comprovação teórica, na época em que foi proposta, portanto sua validade era amplamente questionada. Sua vantagem era de ser capaz de descrever termodinamicamente a transição supercondutora, mesmo que de forma fenomenológica. Nessa formulação, todas as características do sistema supercondutor advém da densidade de função termodinâmica da energia livre de Helmholtz (f) [Bennemann e Ketterson 2008, Annett 2004, Tinkham 2004]

$$f = f_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2. \quad (2.12)$$

O primeiro termo da Eq. 2.12 é referente à densidade de energia livre do estado normal, a função $\psi \equiv \psi(\mathbf{r})$ é a função de onda dos elétrons supercondutores no material, o que mais tarde foi entendido como a função de onda do centro de massa dos pares de Cooper, e $n_s(\mathbf{r}) \equiv |\psi(\mathbf{r})|^2$ é a densidade de elétrons supercondutores. Do termo de energia livre, caso o material não se encontre no estado supercondutor a energia é simplesmente $f = f_n$. Caso o material se encontre no estado supercondutor na presença de um campo magnético aplicado \mathbf{H} , essa presença é caracterizada pelo potencial vetor \mathbf{A} e pelo termo H^2 , e caso não haja campo magnético esses dois termos são anulados. A densidade de corrente é dada

por menos a derivada da energia livre $\mathbf{J} = -\frac{\partial f}{\partial \mathbf{A}}$ de forma que

$$\begin{aligned}\mathbf{J} &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{A}} \frac{1}{2m^*} [(i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})\psi^*(-i\hbar\nabla - e^*\mathbf{A})\psi] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{A}} \frac{1}{2m^*} [\hbar^2\nabla\psi^*\nabla\psi - i\hbar e^*(\nabla\psi^*)\mathbf{A}\psi + i\hbar e^*\mathbf{A}\psi^*\nabla\psi + e^{*2}\mathbf{A}^2\psi^*\psi] \\ &= \frac{1}{2m^*} [i\hbar e^*(-\psi\nabla\psi^* + \psi^*\nabla\psi) - 2e^{*2}\mathbf{A}\psi^*\psi].\end{aligned}\quad (2.13)$$

Tomando agora que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ e que a variação da função de onda supercondutora $\psi(\mathbf{r})$ dentro do material é nula, visto que o estado supercondutor dentro do mesmo deve ser máximo e aproximadamente constante, já que é atingida a coerência do estado, temos que

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{J} &= -\frac{e^{*2}}{m^*}\psi^*\psi(\nabla \times \mathbf{A}) \\ &= -\frac{e^{*2}}{m^*}n_s(\mathbf{r})\mathbf{B}.\end{aligned}\quad (2.14)$$

Utilizando agora a lei de Ampere na Eq. 2.14 obtemos a segunda equação de London

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{B}) = -\mu_0 \frac{e^{*2}}{m^*}n_s(\mathbf{r})\mathbf{B}.\quad (2.15)$$

Expandindo os produtos vetoriais como $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = -\nabla^2\mathbf{B} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B})$ e utilizando que $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ obtemos

$$-\nabla^2\mathbf{B} = -\mu_0 \frac{e^{*2}}{m^*}n_s(\mathbf{r})\mathbf{B} \therefore \nabla^2\mathbf{B} - \frac{1}{\lambda_L^2}\mathbf{B} = 0.\quad (2.16)$$

A grandeza λ_L , ou simplesmente λ , é conhecida como comprimento de penetração e ele mensura a atenuação do campo magnético dentro do material no estado supercondutor, o que explica o efeito Meissner.

Uma outra quantidade relevante dos supercondutores pode ser deduzida agora minimizando a energia livre [Eq. 2.12] em relação à função de onda ψ de forma $\frac{\partial f}{\partial \psi} = 0$. Aplicando essa derivada na energia livre, obtemos, para $n_{s,max} \equiv |\psi_{max}|^2 \equiv -\frac{\alpha}{\beta}$

$$\alpha\psi(\mathbf{r}) + \beta\psi(\mathbf{r})^3 - \frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = 0.\quad (2.17)$$

Dividindo a Eq. 2.17 por $\psi_{max}^3(\mathbf{r})$ e arrumando termos, obtemos

$$\xi^2\nabla^2\phi_N + \phi_N - \phi_N^3 = 0.\quad (2.18)$$

Da Eq. 2.18 obtemos o termo do comprimento de coerência ξ , cujo significado está em mensurar a variação da função de onda normalizada ϕ_N dentro do material ou, de forma mais simples, a distância média dos elétrons no par de Cooper. Ainda há o parâmetro de Ginzburg-Landau κ , dado por $\kappa = \lambda/\xi$. Esse parâmetro foi importante para a previsão de Abrikosov para o segundo tipo de supercondutores.

Os termos introduzidos brevemente têm importância tremenda na caracterização desses materiais ainda atualmente. Essa formulação foi capaz de explicar o efeito Meissner e a resistividade nula. Essa teoria somente passou a ser amplamente aceita após o surgimento da teoria BCS, a teoria de primeiros princípios que explica a supercondutividade desenvolvida por Bardeen, Cooper, e Schrieffer, e do pesquisador Gor'kov demonstrar, através de seus trabalhos, os fundamentos microscópicos dessa teoria, até então fenomenológica, mostrando que ela era obtida através de um caso limite quântico em uma região crítica [Bardeen, Cooper e Schrieffer 1957, Gor'kov 1959].

2.5 Teoria BCS

A primeira teoria que se propôs a explicar a supercondutividade e o efeito Meissner a partir de uma análise de primeiros princípios foi a teoria BCS. O modelo se baseia na idéia de que próximo à superfície de Fermi, os elétrons, partículas com spin semi-inteiro, interagem atrativamente mediado pelos fônons da rede cristalina, formando os pares de Cooper [Fig. 10]. Os elétrons interagem de forma repulsiva e por isso sua interação não é direta e sim através da rede a partir dos fônons. Quando esses elétrons passam pela rede de íons na estrutura cristalina os mesmos acabam deformando-a ligeiramente, gerando uma vibração na rede cristalina, que acaba por atrair um outro elétron, causando essa interação de atração indireta entre ambos. Esses pares comportam-se como bósons, partículas com spin inteiro, com distanciamento entre elétrons da ordem de ξ , que se condensam em um estado de menor energia do que se tivessem em constituintes separados, formando um *gap*. A troca de energia entre o par de Cooper e a rede se dará apenas se essa energia for maior do que o *gap*, o que não ocorre abaixo da temperatura crítica T_c , causando a resistividade elétrica nula.

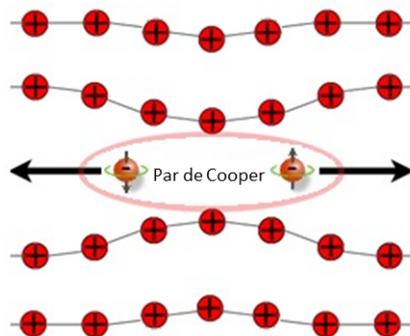


Figura 10 – Esquema da formação de um par de Cooper.

Apesar do par de Cooper ser responsável pela resistividade elétrica nula em todos os sistemas supercondutores, seu surgimento para supercondutores de alta temperatura não pode ser explicado mediante interação elétron-fônon. Nesse caso, a energia de interação elétron-fônon deveria ser relativamente alta, o que favoreceria a formação de polarons com

massa efetiva elevada, desfavorecendo assim a condutividade. Esse é um dos motivos pelos quais a teoria BCS não é capaz de explicar a supercondutividade em altas temperaturas.

2.6 Rede de Abrikosov e Forças de *Pinning*

Os supercondutores do tipo-II foram previstos por Abrikosov, onde ele utilizou a teoria de Ginzburg-Landau para mostrar que haveriam os dois tipos. Abrikosov estudou que existiam dois casos para os valores assumidos por κ , onde os supercondutores tipo-I possuem $\kappa < 1/\sqrt{2}$ e os supercondutores tipo-II possuem $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Os supercondutores do tipo-II possuem dois campos críticos H_{c1} e H_{c2} que diferem do campo crítico termodinâmico H_c dos supercondutores tipo-I, como mostrado na Fig. 8. Caso um material tipo-II se encontre no seu estado supercondutor com um campo aplicado H_{app} entre os campos críticos ele irá se encontrar no estado misto e linhas de campo magnético irão penetrar no material em forma de fluxos quantizados de raio aproximado ξ (o comprimento de coerência), que são circundados por correntes que geram um campo magnético de sentido contrário ao campo externo aplicado, blindando essas linhas de fluxo magnético do resto do material. Essas estruturas de linhas de campo e da corrente elétrica são conhecidos como vórtices magnéticos, que origina o efeito a ser estudado nesse trabalho. O arranjo desses vórtices é feito em redes triângulares, que minimizam a energia livre, conhecidas como redes de Abrikosov. Essas redes, mostradas na Fig. 11, se arranjam através das forças de Lorentz decorrentes da interação entre a corrente elétrica que circunda um *quantum* de fluxo magnético e o campo magnético gerado pelo vórtice vizinho. Quanto maior o campo magnético aplicado maior será a densidade de vórtices, como mostrado na Fig. 13, de forma que no campo crítico a energia para blindar o material não é mais vantajosa para mantê-lo no estado supercondutor, ocorrendo uma minimização da energia interna ao fazer a transição para o estado normal.

A forma experimental mais utilizada para observação dessa rede é a microscopia de tunelamento (*scanning tunneling microscope* - STM) [Fig. 12] e a microscopia de força magnética (*magnetic force microscope* - MFM) [Fig. 13]. Todas as formas de microscopia se baseam na interação de uma ponta metálica (*tip*) com a amostra, sendo a medida de STM a partir do princípio quântico de tunelamento e a medida de MFM a partir da interação magnética entre a superfície da amostra e a *tip*. As distâncias nessas medidas são de aproximadamente 1 nm. Na medida de STM é aplicada uma corrente elétrica na *tip* que irá criar uma corrente de tunelamento entre a mesma e a amostra ou entre a amostra e a mesma. O equipamento observa, então, a variação dessa corrente de tunelamento no decorrer da superfície e cria uma imagem a partir dos dados.

A medida de MFM é feita em duas etapas. Na primeira etapa uma *tip* magnética é posicionada mais próximo à amostra, de forma que as interações observadas serão as

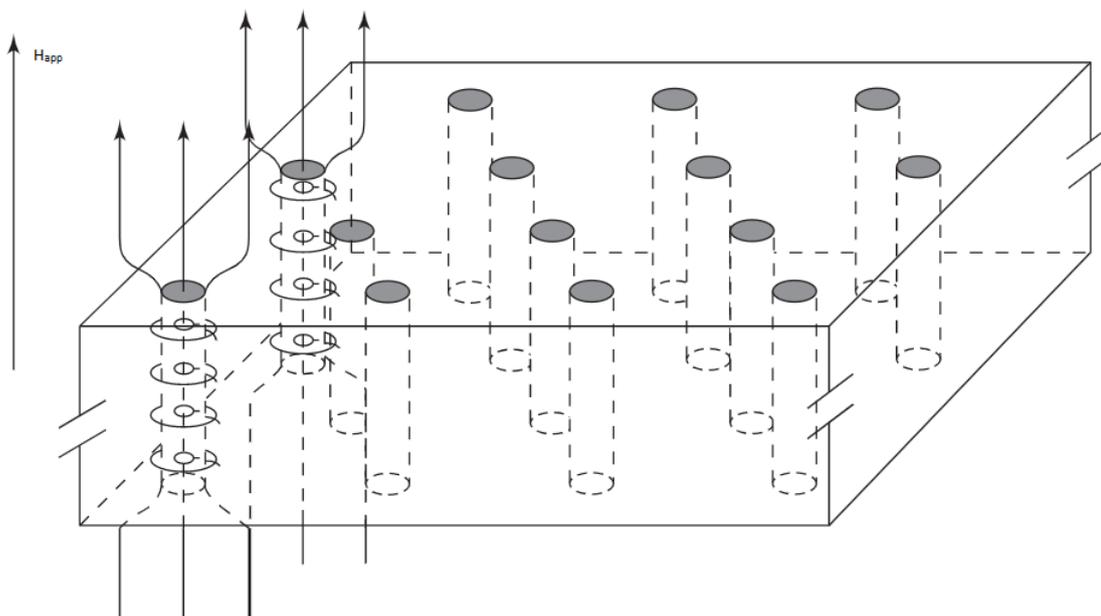


Figura 11 – Esquema da rede de Abrikosov em um supercondutor do tipo-II. O campo magnético é aplicado de baixo para cima e pode-se ver que há um fluxo magnético no material, que é circundado por correntes elétricas que mantêm a indução nula dentro do supercondutor. Adaptado de [Fundamental Properties of Superconductors 2004].

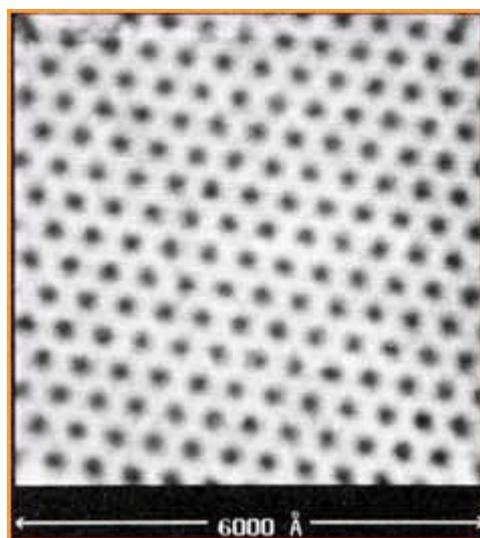


Figura 12 – Imagem de microscopia de tunelamento da rede de Abrikosov do NbSe₂. Retirado de [Hess et al. 1989].

interações atômicas de curto alcance e as interações magnéticas, de longo alcance. Em uma segunda etapa a *tip* é posicionada a uma distância maior, de forma que as interações atômicas sejam irrelevantes e apenas seja relevante as interações magnéticas entre a *tip* e a amostra, de forma que a diferença entre essas medidas vai dar a interação magnética existente. Dessa forma pode-se ter uma imagem de qualquer domínio magnético existente

na amostra, sendo possível observar os vórtices magnéticos.

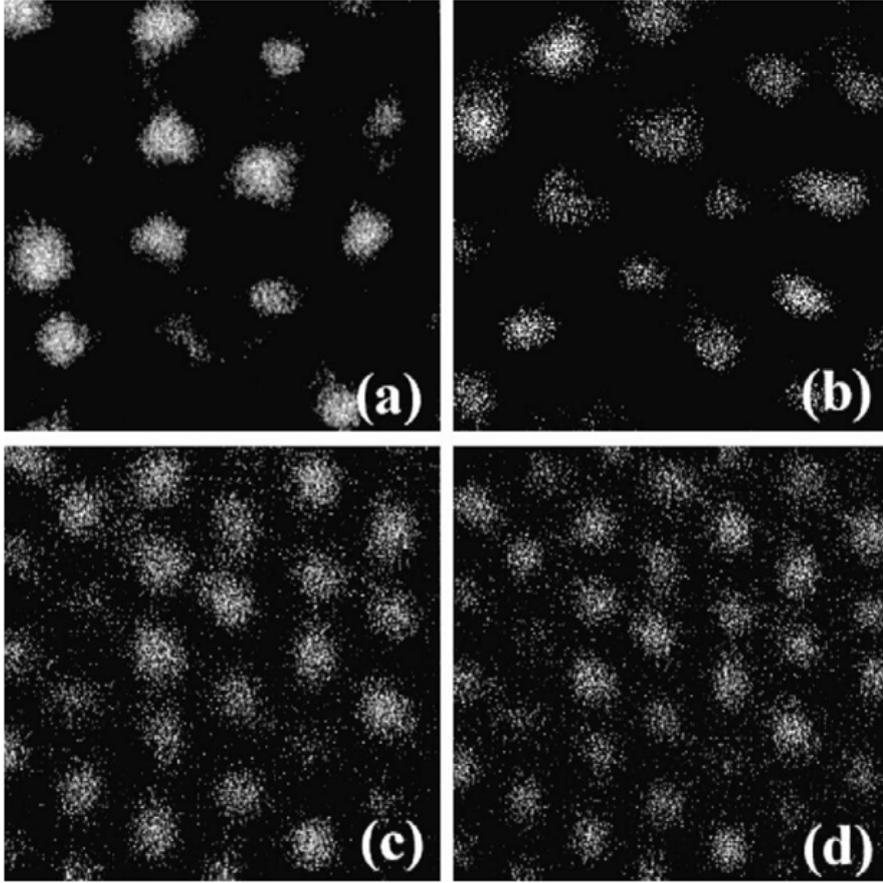


Figura 13 – Imagem de microscopia de força magnética da rede de Abrikosov do NbSe₂ a 4.3 K e (a) 1.25 mT, (b) 1.5 mT, (c) 2.5 mT e (d) 3 mT. Retirado de [Volodin et al. 2000].

Um supercondutor no estado misto não consegue sustentar uma densidade de corrente sem resistência a não ser que tenha algum mecanismo que faça com que a rede de Abrikosov se mantenha estática pois, caso contrário, o movimento dos vórtices promoverá uma dissipação de energia. Considere um sistema ideal onde um supercondutor não tenha esse mecanismo e que o mesmo esteja imerso em um campo magnético com uma densidade de corrente elétrica aplicada, como na Fig. 14. A força de Lorentz \vec{f}_L que atua sobre cada vórtice magnético será dada por

$$\vec{f}_L = j \times \Phi_0, \quad (2.19)$$

onde Φ_0 é o vetor fluxo magnético do vórtice, o que gerará um movimento de deriva desses vórtices. Esse movimento de deriva possui uma velocidade de deriva \mathbf{v}_d , que gera um campo elétrico induzido $\mathbf{E}_{ind} = \mathbf{B} \times \mathbf{v}_d$, com \mathbf{B} sendo o número de vórtices multiplicado pelo *quantum* de fluxo magnético. Esse campo elétrico induzido gera uma voltagem resistiva no sistema, gerando uma dissipação de energia que, dessa forma, tornaria impossível a existência do estado misto nos supercondutores do tipo-II. O mecanismo que

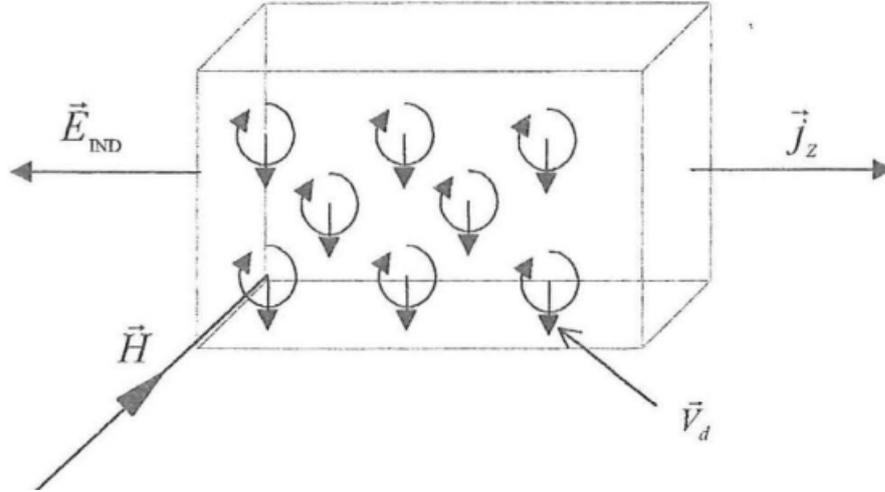


Figura 14 – Esquema da dinâmica de deriva dos vórtices magnéticos em um supercondutor do tipo-II ideal. Retirado de [Ostermann 2005]

impede essa dinâmica de deriva é chamado de *pinning*, ou forças de *pinning*, e é causado por diversos fatores, como desvios de estequiometria em escala atômica, defeitos como deslocamentos, contornos de grão, dopagens e vacâncias. Os *pinnings* existem em todo material, independentemente de quão controlada e minuciosa seja a síntese do mesmo, e existe em todo supercondutor apresentado na fase mista. De forma simplificada, pode-se dizer que a densidade de corrente crítica existe devido à interação dessa força com os vórtices magnéticos. A energia da linha de fluxo varia para a existência ou não de cada tipo de *pinning* e os vórtices tendem a se manter nas posições que minimizem essa energia. O estudo dessas forças é feito através de uma estimativa do comportamento geral da força devido a cada centro individual, visto que o estudo de cada centro em específico não é prático. De forma geral, na literatura, os materiais se dividem em materiais de *pinning* fraco, que podem apresentar o efeito pico, e *pinning* forte, que em geral podem apresentar o segundo pico de magnetização (SPM). O SPM possui uma marca característica igual ao do efeito pico nas curvas de histerese, um aumento do módulo da magnetização quando o efeito ocorre. Porém o mesmo ocorre em um regime de *pinning* forte mais próximo ao campo crítico H_{c1} , contrário do efeito pico que ocorre próximo ao campo crítico H_{c2} . A causa desse efeito ainda não é explicada.

Na literatura atual existem 2 modelos aceitos para o estudo dos tipos de *pinnings* nos materiais, os modelos desenvolvidos por Dew-Hughes e Griessen *et al.* [Dew-Hughes 1974, Griessen *et al.* 1994]. O modelo de Dew-Hughes se baseia na comparação dos parâmetros p e q de ajuste da fórmula de Dew-Hughes dada por

$$F_p \propto h^p(1 - h)^q, \quad (2.20)$$

onde F_p é a força de *pinning* dada pelo produto da intensidade da densidade de corrente

p	q	Tipo de Pinning
0	2	δl
1	1	δT_c
1/2	2	δl
3/2	1	δT_c
1	2	δl
2	1	δT_c

Tabela 1 – Ajuste dos parâmetros p e q no modelo de Dew-Hughes para determinação do tipo de *pinning* predominante na amostra.

crítica (j_c) pelo campo magnético aplicado (H) e h é dado pela divisão do campo aplicado pelo campo de irreversibilidade, dado pelo campo de transição dos estados supercondutor e normal (H/H_{irr}). A densidade de corrente crítica é obtida através das medidas de magnetização utilizando o modelo de Bean [Bean 1962, Bean 1964]. Por fim e feito o gráfico da força reduzida (F_p/F_p^{max}) e realizando o ajuste dos parâmetros citados o modelo prevê um tipo de *pinning* para os expoentes dados pela Tabela 1. Os *pinnings* δl e δT_c são predominantes em supercondutores tipo-II e suas origens são a variação espacial do livre caminho médio do par de Cooper e a variação espacial da temperatura de transição do material, respectivamente. De forma geral δT_c descreve a interação entre os vórtices e as flutuações térmicas da rede cristalina do supercondutor e δl descreve a interação entre os vórtices e as imperfeições estruturais na rede.

O segundo modelo, proposto por Griessen *et al.*, utiliza duas aproximações para ajuste das curvas de densidade de corrente crítica normalizadas ($J_c(T)/J_c(0)$). Para o caso do tipo de *pinning* δl , a aproximação é dada por

$$\frac{J_c(T)}{J_c(0)} = (1 - t^2)^{\frac{5}{2}}(1 + t^2)^{\frac{-1}{2}} \quad (2.21)$$

e para o tipo δT_c

$$\frac{J_c(T)}{J_c(0)} = (1 - t^2)^{\frac{7}{6}}(1 + t^2)^{\frac{5}{6}}, \quad (2.22)$$

onde $J_c(0)$ é obtido na extrapolação linear do gráfico de J_c vs. T e t é a temperatura normalizada T/T_c . Esses dois modelos são amplamente empregados no estudo da dependência do *pinning* do material em função de alguma variação de estequiometria, dopagem, campo magnético ou pressão aplicada, que pode ser a razão do aparecimento do segundo pico de magnetização [Salem-Sugui *et al.* 2010, Ahmad *et al.* 2017, Sundar *et al.* 2017]. Do ponto de vista acadêmico o estudo das forças de *pinning* é extremamente relevante, visto que nos regimes dinâmicos dos vórtices a densidade de corrente crítica suportada por esses sistemas aumenta, podendo criar oportunidades para aplicações específicas e possuem papel fundamental no efeito pico estudado neste trabalho.

2.7 Teoria Elástica dos Vórtices

As distorções presentes nos vórtices da rede são extremamente pequenas e, por isso, é comum estudá-las através de uma modelagem elástica do problema. As constantes elásticas são modeladas através da interação entre vórtices vizinhos por meio da equação

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j, \quad (2.23)$$

que relaciona a tensão (ϵ_j) e a deformação (σ_i) nos vórtices através da matriz elástica C_{ij} . Os termos independentes desse resultado são os termos C_{11} , C_{44} e C_{66} , que são os módulos de compressão uniaxial, cisalhamento longitudinal e cisalhamento transversal, respectivamente [Fig. 15]. O valor dos coeficientes é positivo no estado misto e nulo no estado Meissner, visto que não há rede de vórtices e os coeficientes caracterizam a rede. A densidade de corrente crítica em função dos parâmetros elásticos é dada por

$$j = \frac{n^2 f^4}{16a^3 C_{44} C_{66}^2}, \quad (2.24)$$

onde f é a força de *pinning*, n é a densidade de *pinnings* e a é o parâmetro de rede. A aproximação do campo crítico H_{c2} causa um efeito que torna o comprimento de correlação próximo do comprimento de penetração de fluxo magnético, de forma que as linhas de fluxo não podem mais serem descritas elasticamente uma vez que o campo magnético não muda em distâncias menores que sua profundidade de penetração. Isso leva a uma dispersão espacial dos módulos elásticos e um amolecimento da rede de vórtices, gerando um aumento na densidade de corrente, conhecido como efeito pico [Labusch 1967, Labusch 1969, Brandt 1977, Brandt 1986, Larkin e Ovchinnikov 1979]. Esse efeito ocorre em alguns materiais supercondutores e será mais detalhado na seção a seguir. Em amostras que não apresentam esse efeito os coeficientes tendem a zero diretamente na transição.

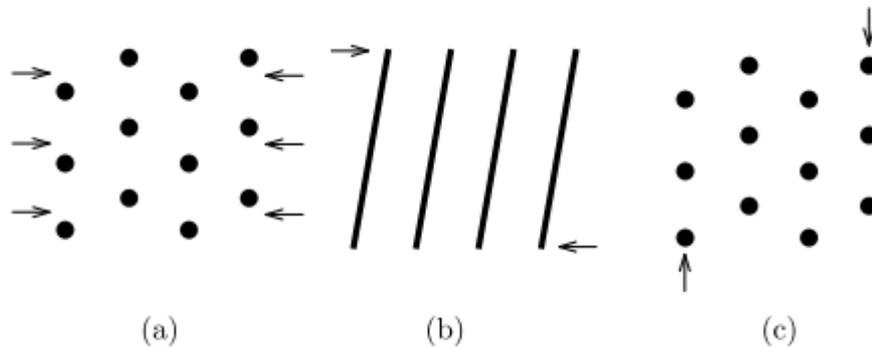


Figura 15 – Módulos elásticos de (a) compressão uniaxial C_{11} , cisalhamento longitudinal (b) C_{44} e (c) cisalhamento transversal C_{66} . As setas indicam as direções das vibrações elásticas dos vórtices que caracterizam os coeficientes correspondentes. Retirado de [Matsushita et al. 2007].

2.8 Dinâmica de Vórtices e Efeito Pico

Diversas formas de manipulação para melhorar as propriedades do estado supercondutor, seja a T_c , H_c ou j_c são estudadas hoje em dia. Uma das formas é promover uma dinâmicas dos vórtices magnéticos para gerar um efeito de aumento da densidade de corrente crítica do material, o chamado efeito pico. A dinâmica de vórtices é bem retratada na literatura para o caso de filmes finos (2D), mas não devidamente retratada para amostras bulk (3D), devido a maior dificuldade de simulação e cálculo para este caso. Para essa literatura comumente é utilizado um modelo de simulação de Langevin, onde os vórtices magnéticos são partículas dispersas em um fluido. Nesse modelo, a força resultante que atua em cada vórtice é dada por

$$\mathbf{F}_i = \eta \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \sum_j^{N_v} \mathbf{F}^{vv}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_k^{N_p} \mathbf{F}^{vp}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) + \mathbf{F}_L, \quad (2.25)$$

onde \mathbf{F}^{vv} , \mathbf{F}^{vp} e \mathbf{F}_L são as interações vórtice-vórtice, vórtice-*pinning* e a força de Lorentz, r_i e r_j são as posições relativas dos vórtices, r_k são as posições dos *pinning*s, N_v e N_p são os números de vórtices e centros de *pinning* e η é o coeficiente de Bardeen-Stephen. A força de Lorentz, nesse caso, é a força exercida nos vórtices devido ao campo magnético aplicado, de forma que $F_L \propto \mathbf{j} \times \mathbf{H}$, onde \mathbf{j} é dado pela corrente elétrica aplicada e a corrente elétrica de blindagem do supercondutor [Eq. 2.7 e Fig. 14]. Caso a força de Lorentz seja mais intensa do que as forças de *pinning*, uma dinâmica dos vórtices será promovida até que os mesmos se encontrem em uma posição de menor energia ou o material saia do estado supercondutor. Esse modelo se mostrou eficiente em simular e estudar sistemas 2D, incluindo o efeito pico nos mesmos. Em 2019 Kundu *et al.* se propuseram a estudar o efeito da dimensionalidade da amostra nesse modelo para concluir se o processo de dinâmica nos dois sistemas eram similares, de forma que o modelo poderia ser aplicado para essas amostras bulk. Através de medidas de resistência elétrica, diagrama de fases de campo magnético por temperatura e de flutuação de voltagem no estado supercondutor os mesmos foram capazes de concluir que o processo da dinâmica dos vórtices nos dois sistemas é o mesmo, o que os diferencia apenas é as intensidades das forças de *pinning* e, conseqüentemente, a intensidade da força de Lorentz necessária para promover a dinâmica. Sendo assim, segundo a conclusão dos autores, esse modelo pode ser aplicado para filmes bulk [Kundu *et al.* 2019]. Seguindo esse modelo, portanto, pode-se dizer que em amostras bulk a força de Lorentz também é a responsável por promover um *depinning* dos vórtices, de forma que espera-se ver um caráter senoidal do máximo do efeito pico nas medidas de resistividade, visto que a força de Lorentz é proporcional ao seno do ângulo entre o campo magnético aplicado e a densidade de corrente elétrica $F_L \propto \mathbf{j} \times \mathbf{H} \propto \text{sen}(\theta_{j,H})$. O *depinning* dos vórtices é o processo pelo qual os vórtices são liberados das regiões onde estão presos e começam a se mover pelo material. Utilizando o campo magnético como parâmetro e a temperatura como variável, ou o campo magnético como variável para uma temperatura

específica, espera-se ver um máximo do efeito pico próximo a uma conformação de 90° entre o campo magnético e a densidade de corrente elétrica, que decairia com um caráter senoidal conforme esses dois vetores se paralelizam.

O efeito pico é o aumento da densidade de corrente crítica no material próximo ao campo de transição crítico H_{c2} e foi observado pela primeira vez pelos pesquisadores LeBlanc e Little no supercondutor nióbio (Nb) [Blanc e Little 1960]. Desde os estudos iniciais da dinâmica de vórtices feitos por Abrikosov esse efeito pico, também chamado de supercondutividade reentrante, vem sendo estudado, visto que essa propriedade de aumento da densidade de corrente crítica pode ter grandes aplicações. A explicação mais aceita para esse fenômeno foi dada por Pippard e posteriormente desenvolvida por Larkin, Ovchinnikov e Kramer, como sendo causado pela variação não uniforme dos parâmetros elásticos da rede de vórtices magnéticos na região crítica próxima a H_{c2} [Larkin e Ovchinnikov 1979, Pippard 1969, Kramer 1973]. Nessa variação a constante elástica de cisalhamento transversal C_{66} tende a zero, fazendo com que os vórtices se ajustem aos centros de *pinning*, gerando uma dinâmica. Esse efeito pode ser visto nas medidas de resistividade, como um pico de resistividade dentro do estado supercondutor, e nas medidas de magnetização DC ou susceptibilidade AC, como também um pico dentro do estado supercondutor. Nas medidas de resistividade esse efeito ocorre devido à força de Lorentz que atua nos vórtices magnéticos causada pela densidade de corrente elétrica e campo magnético aplicados. Essa força gera a dinâmica de vórtices, por conta da variação do coeficiente de cisalhamento, que varia a rede de Abrikosov e dissipa energia. Nas medidas de magnetização esse efeito ocorre por causa da força de Lorentz gerada pelas correntes de blindagem que surgem na amostra com campo magnético aplicado. De acordo com a Eq. 2.7, a densidade de corrente elétrica que atua na amostra será dada pela soma da densidade de corrente de blindagem e da corrente aplicada de forma que, como não há corrente aplicada nas medidas de magnetização, a corrente de blindagem é a responsável por promover o efeito pico nessas medidas. Devido a intensidade dessa corrente ser muito pequena o efeito pico nas medidas de magnetização pode não ser facilmente visto em um equipamento com temperatura limitada próximo a 2 K, como foi o caso do material do presente estudo. A Fig. 16 mostra medidas de susceptibilidade AC e resistividade elétrica em um monocristal de $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ que apresenta o efeito pico, mostrando os picos relativos dentro do estado supercondutor.

Banerjee *et al.* estudaram um modelo de diagrama de fases de campo magnético aplicado por temperatura universal para os sistemas de fraco *pinning* que apresentam o efeito pico onde, através de resultados experimentais, foi relacionado esse efeito a uma região de vidros de vórtices, onde os mesmos não possuem uma conformação específica devido à dinâmica [Banerjee et al. 2001]. Dessa forma, o efeito pico ocorre na transição entre a fase de vidro de Bragg e as fases de vórtice (líquido ou vidro). Essa transição é mostrada na Fig. 17.

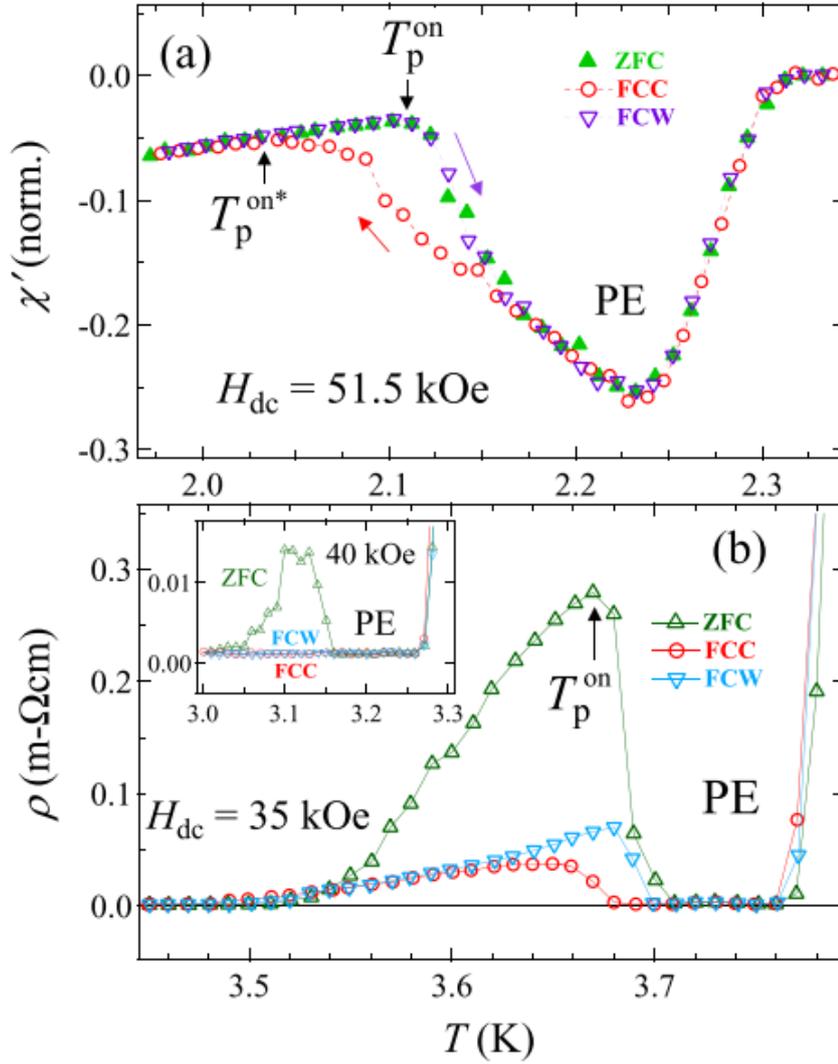


Figura 16 – Medidas de (a) susceptibilidade AC e (b) resistividade elétrica evidenciando o efeito pico em um monocristal de $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. Retirado de [Kumar et al. 2018].

2.9 Compostos $\text{R}_3\text{M}_4\text{X}_{13}$

A família de materiais $\text{R}_3\text{M}_4\text{X}_{13}$ (R = metal terra rara ou metal alcalino; M = metal de transição; X = elementos do grupo 13 ou 14) apresenta diversas propriedades físicas interessantes, tais como supercondutividade [Ślebarski et al. 2014, Rai et al. 2015], antiferromagnetismo [Sato et al. 1993, Pires et al. 2006] e um estado de onda de densidade de carga (do inglês *charge density wave* - CDW) [Carneiro et al. 2020, Veiga et al. 2020], que justificam os diversos esforços realizados nos estudos da mesma. A grande maioria dos compostos dessa família se cristaliza na estrutura cúbica tipo $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ (grupo espacial $Pm-3n$), com 40 átomos por célula unitária, mostrada na Fig. 18, com os átomos R representados na cor verde, os átomos de M na cor azul e os dois sítios dos átomos de estanho na cor cinza, sendo os sítios nos vértices da célula e os átomos intersticiais.

Diversos esforços vêm sendo empregados para o estudo desses compostos com

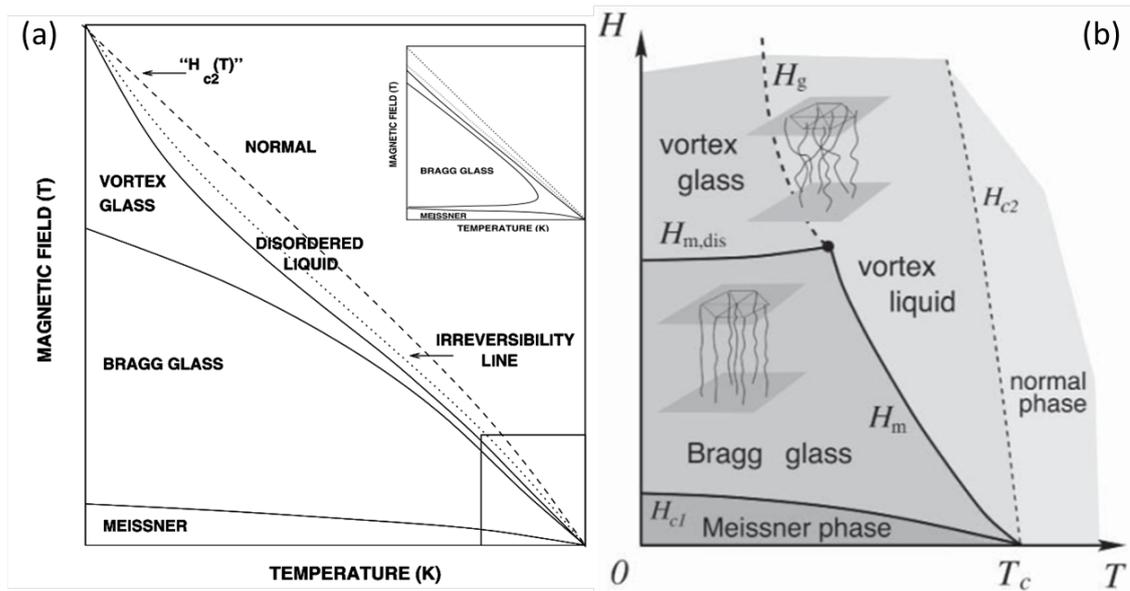


Figura 17 – Esquema do diagrama de fases para supercondutores tipo-II. O efeito pico ocorre na transição das regiões de vidro de Bragg para (a) vidro de vórtices e (b) vidro de vórtices e líquido de vórtices. Retirado de [Banerjee et al. 2001, Bennemann e Ketterson 2008].

Figura 18 – Célula unitária do composto $R_3M_4X_{13}$, onde R é um metal terra rara ou metal alcalino, M é um metal de transição e X, que possui dois sítios na célula unitária, é um elemento do grupo 13 ou 14. Retirado de [Liu et al. 2013].

R dado por um lantanídeo ou actínídeo que possui configuração eletrônica d e f , por conta das correlações eletrônicas que surgem pela presença desses elétrons [Ślebarski et al. 2015, Collave et al. 2014]. O Grupo de Física dos Materiais (GFM) do CBPF, possui extensas pesquisas acerca desses materiais, investigando a supercondutividade e a CDW em

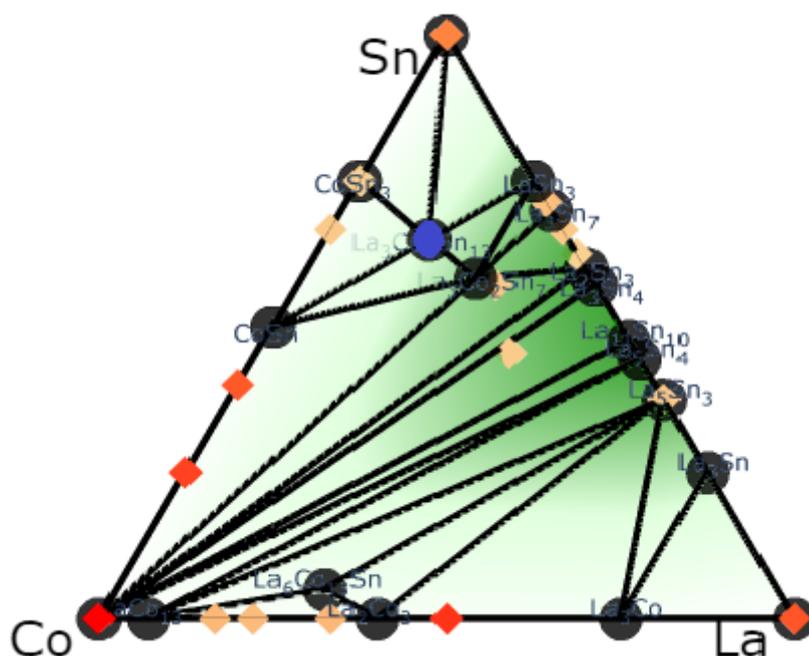


Figura 19 – Esquema das fases binárias e ternárias existentes ao se fazer uma reação utilizando lantânio, cobalto e estanho. O composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ é marcado por um círculo azul.

condições normais e sob condições extremas [Collave et al. 2014, Veiga et al. 2020, Carneiro et al. 2020, Mendonça-Ferreira et al. 2019]. Mais detalhes acerca do trabalho do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ serão discutidos a seguir.

2.9.1 Composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$

O composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ é uma das inúmeras fases dos compostos possíveis ao realizar uma síntese com os três reagentes, um breve diagrama de fases é mostrado na Fig. 19, e se cristaliza na estrutura $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [Fig. 18]. O composto é não magnético e é um supercondutor BCS padrão com uma temperatura de transição supercondutora de aproximadamente $T_c \approx 2.6$ K e uma transição CDW em aproximadamente $T^* \approx 150$ K. Um estudo utilizando teoria do funcional densidade (do inglês *density functional theory* - DFT) foi realizado para esse material com o objetivo de entender a formação e quais orbitais contribuem para o estado supercondutor. Através de cálculos de densidade de estados - DOS, densidade de estados parcial - pDOS e estrutura de bandas, Zhong, Lei e Mao determinaram que o composto é não magnético, consistente com resultados experimentais, e que os orbitais Co $3d$ e Sn(2) $5p$ são os predominantes pela formação do estado supercondutor. Além, eles observaram uma alta densidade de estados na energia de Fermi (N_{EF}), o que favorece uma interação elétron-fônon porém aumenta as flutuações de spin, assim suprimindo a supercondutividade, fazendo com que a T_c nesse composto seja

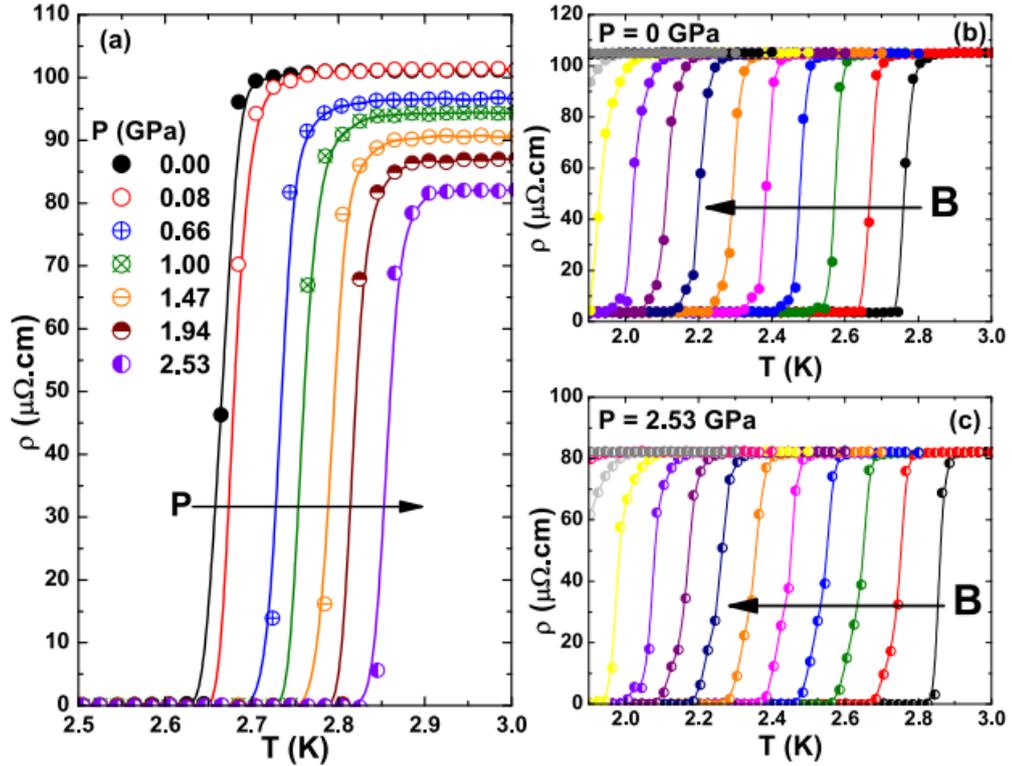


Figura 20 – (a) Medidas da dependência da resistividade elétrica com a pressão aplicada no $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. Medidas da dependência do campo magnético aplicado na resistividade elétrica para pressões de (b) $P=0$ GPa e (c) $P=2.53$ GPa, variando 0.05 T de um campo nulo até 0.6 T. Retirado de [Mendonça-Ferreira et al. 2019].

extremamente baixa [Zhong, Lei e Mao 2009].

Aplicar pressão nesse material aumenta a temperatura de transição, o que não vai de acordo com a teoria BCS para supercondutores fracamente acoplados [Bardeen, Cooper e Schrieffer 1957]. Tal aumento na temperatura de transição é relatado na literatura como sendo devido a transição estrutural que ocorre com pressão [Ślebarnski et al. 2014, Mendonça-Ferreira et al. 2019]. Nesse trabalho, Mendonça-Ferreira *et al.* estudaram as variações da transição supercondutora e de estrutura no composto com pressão aplicada. Ao aumentar a pressão aplicada observou-se um aumento da temperatura de transição supercondutora e a transição de superestrutura ligada a CDW foi suprimida, sendo observada uma contração da célula unitária. Os resultados desse estudo da resistividade em função da pressão são mostrados na Fig. 20.

Dopagens já foram feitas e estudadas nesse material, como usando In (índio) $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13-x}\text{In}_x$ e Ru (rutênio) $\text{La}_3\text{Co}_x\text{Ru}_{4-x}\text{Sn}_{13}$. Um grupo de pesquisadores indianos estudou os efeitos da substituição parcial de índio nos sítios de estanho do composto [Neha et al. 2016]. Como há um aumento na T_c sobre pressão, a substituição de estanho por índio aumentou de 2.5 K para 5.1 K com 10%, o que foi um aumento de 100%. Neha *et al.*

estudaram substituições de 0%, 5% e 10% em amostras policristalinas sintetizadas pela técnica de *arc melting*. Os cálculos realizados de densidade de estados eletrônicos, utilizando o pacote de cálculos *ab initio* VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*), mostraram que o estado supercondutor advém da hibridização dos orbitais Co 3*d* e Sn(2) 5*p*, igualmente ao mostrado por Zhong, Lei e Mao [Zhong, Lei e Mao 2009]. Portanto, mudanças no estado supercondutor desse composto podem ser realizadas tanto por substituição dos átomos de Co quanto por substituição dos átomos de Sn(2), que foi o estudado. Como o raio atômico do índio é maior do que o do estanho a substituição atuará como uma pressão química negativa no sistema, expandindo a célula unitária. A transição CDW não foi observada no composto puro nem no composto dopado para essas amostras policristalinas. O comprimento de coerência aumentou com a adição de índio para 19.5 nm (5% In) e 21.6 nm (10% In). Os resultados desse estudo são mostrados na Fig. 21(a-c).

Slebarski *et al.* estudaram a incorporação de cobalto no composto $\text{La}_3\text{Co}_x\text{Ru}_{4-x}\text{Sn}_{13}$ [Ślebarski *et al.* 2015]. O motivo desse estudo se deu pois estudos prévios nesse composto para $x = 0$ mostraram a existência de duas fases supercondutoras, dadas pelas transições T_c e T_c^* , enquanto que o composto para $x = 4$ só apresenta uma única fase. A possível explicação dada para a existência dessas duas fases foi a ocorrência de uma fase inhomogênea com desordem atômica. O esperado com o estudo era de, com o aumento da desordem atômica e incorporação de cobalto, a separação entre essas duas fases supercondutoras seria favorecida mostrando que a desordem atômica de fato estava favorecendo o surgimento da segunda fase. O composto dopado não seguiu o comportamento exponencial do calor específico no estado supercondutor $C(T)/T \propto \exp(-\Delta(O)/k_B T)$, enquanto que os compostos puros seguiram o comportamento, compatível com um supercondutor de onda-s descrito pela da teoria BCS no limite de acoplamento fraco. Como o raio atômico do Co é menor do que o do Ru, o aumento do conteúdo de Co no composto atua como uma pressão química positiva. Com o aumento de Co de $x = 0$ até $x = 1$ houve um aumento da T_c de 1.58 K para 5 K, seguida de uma diminuição para 2.41 K ($x = 3.5$) e 1.95 K ($x = 4$). A transição da segunda fase supercondutora dada por T_c^* também aumentou de $x = 0$ para $x = 1$ e diminuiu de $x = 1$ a $x = 4$. As sugestões para esse comportamento observado foram do aumento da desordem local e o efeito de pressão química com o acréscimo de cobalto no composto. O diagrama de fases de campo magnético por temperatura desse estudo é mostrado na Fig. 21(d).

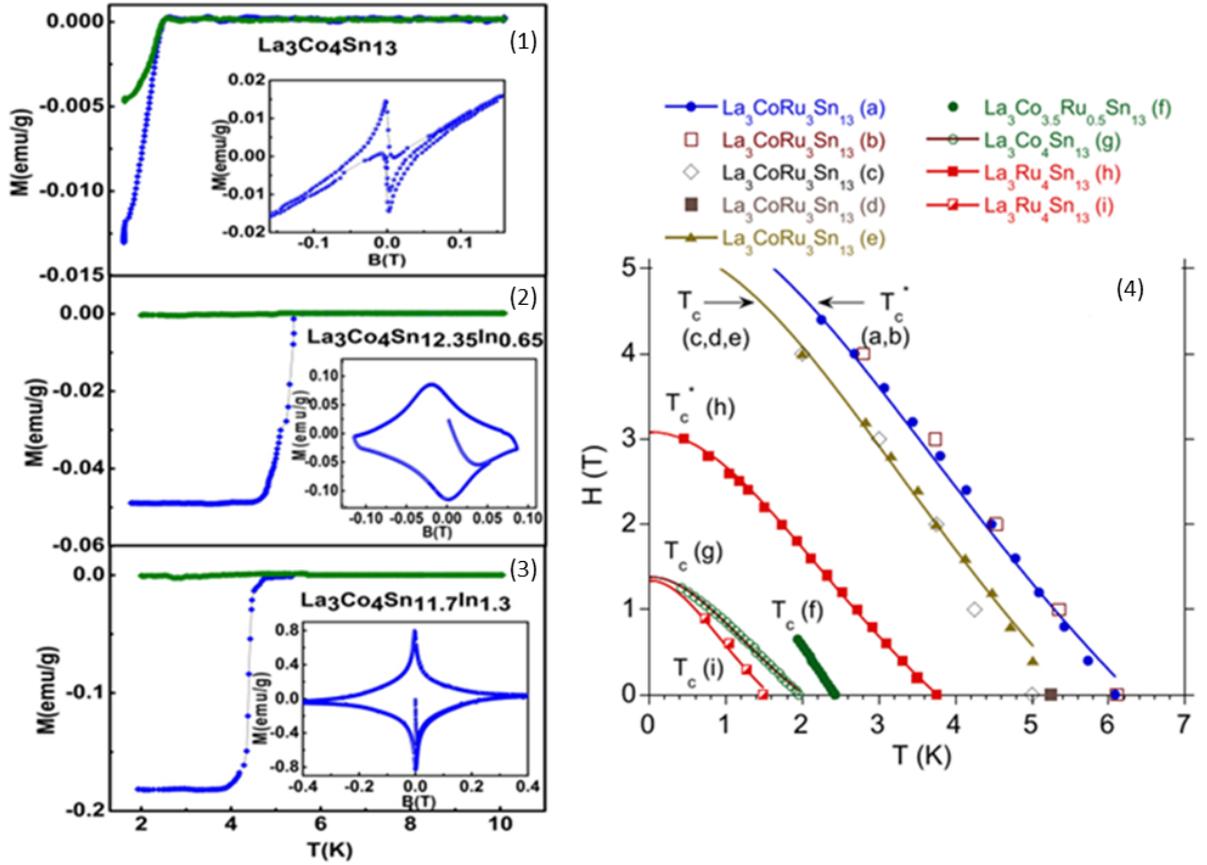


Figura 21 – Dados ZFC-FC para o $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13-x}\text{In}_x$ com (1) $x=0$, (2) $x=0.62$ e (3) $x=1.3$. O inset mostra as curvas de histerese para cada dopagem. Em (4) se encontra o diagrama de fases de campo magnético por temperatura para algumas estequiometrias do composto $\text{La}_3\text{Co}_x\text{Ru}_{4-x}\text{Sn}_{13}$. As curvas (a) e (b) são a segunda fase supercondutora e as curvas (c), (d) e (e) são relativas a fase supercondutora bulk no composto $\text{La}_3\text{CoRu}_3\text{Sn}_{13}$. Em (h) observa-se a curva relativa a segunda fase supercondutora e em (i) a curva da fase bulk no composto $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$. Em (g) e (f) observam-se as transições bulk do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ e $\text{La}_3\text{Co}_{3.5}\text{Ru}_{0.5}\text{Sn}_{13}$, respectivamente. Adaptado de [Neha et al. 2016, Ślebarski et al. 2015].

3 Técnicas Experimentais e Equipamentos

3.1 Preparação das Amostras Monocristalinas

A técnica de síntese pelo método de fluxo metálico consiste em realizar a síntese de amostras monocristalinas utilizando como meio reacional um metal com baixo ponto de fusão, que serve como solvente, que será o meio no qual serão formados os cristais. Um composto monocristalino é um sólido composto por um único cristal, que significa que todas os átomos do material estão organizados em um arranjo ordenado periódico sem mudanças de estrutura. Essa estrutura resulta em propriedades físicas e químicas que podem ser altamente anisotrópicas, o que gera diversas possibilidades de estudos nesses compostos. Compostos policristalinos são compostos por cristais pequenos com diferentes orientações cristalinas. Isso significa que suas propriedades físicas e químicas podem variar em diferentes direções, mas em média são isotrópicas. O método de síntese por fluxo metálico é útil pois produz cristais com defeitos controlados e é simples de ser realizado, além do fluxo ser capaz de agregar qualquer impureza que tenha permanecido na reação, impedindo que a mesma incorpore no cristal. A infraestrutura necessária para esse tipo de síntese é simples, sendo apenas um forno tubular ou volumétrico que chegue a $\approx 1100^\circ C$. Por outro lado é necessário que seja realizado um procedimento de evacuação dos reagentes em um tubo de quartzo para evitar qualquer oxidação dos mesmos no processo de síntese, o que necessita de um aparato específico [Canfield e Fisk 1992].

Amostras de $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ foram sintetizadas através do método de fluxo utilizando fluxo de estanho. Nesse método foram utilizadas concentrações estequiométricas dos reagentes com um grande excesso de estanho, que possui baixo ponto de fusão ($\approx 230^\circ C$). Tal método é eficaz e extremamente comum para a síntese de materiais 3-4-13. Na síntese realizada foram utilizados os reagentes lantânio (Alfa Aesar 99.9%), cobalto (Alfa Aesar 99.998%) e estanho (Alfa Aesar 99.9999%) na proporção 1:1.3:20 (ver Tabela 2). O tratamento térmico utilizado é retratado no esquema ilustrado na Fig. 22. Primeiramente

	Amostra $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ (mg)
1 La	204 ± 10
1.3 Co	114 ± 10
20 Sn	3491 ± 10

Tabela 2 – Quantidades de reagentes utilizadas na síntese do composto.

os reagentes foram misturados nas concentrações citadas dentro do tubo, em cima deles foi posto uma lâ de quartzo e um leve pescoço foi feito no meio do tubo para facilitar selar após ser realizada a purga e o vácuo. O aparato utilizado para esse fim é mostrado

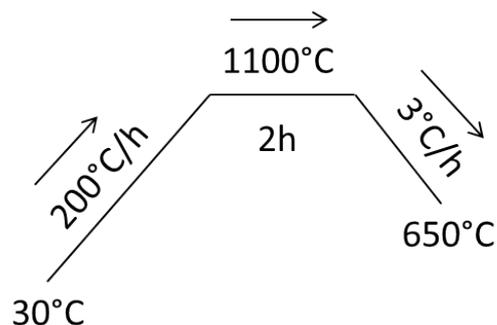


Figura 22 – Esquema do tratamento térmico utilizado para síntese dos monocristais.

na Fig. 23. Depois de realizar o pescoço é realizada a purga e, em vácuo, o tubo é selado e, por fim, levado ao forno vertical da Carbolite CWF1300 [Fig. 24] para o tratamento térmico. As amostras foram aquecidas a 200°C/h até 1100°C, onde essa temperatura foi mantida por 2 horas, e posteriormente foram resfriadas até 650 °C a uma taxa de 3°C/h. O esquema do tratamento térmico é mostrado na Fig. 22. Após a retirada do forno, o tubo foi invertido e levado à centrifugação para separar os monocristais formados do fluxo de estanho, objetivo da lã de quartzo utilizada dentro do tubo, que atua como filtro. Então o tubo é quebrado e os cristais são separados. Um dos cristais obtidos pode ser visto na Fig. 25, onde se consegue ver que os cristais não foram totalmente separados do fluxo metálico. Para limpar os cristais, então, eles foram submersos rapidamente em ácido clorídrico (HCl) 10%, que ataca o estanho, porém, pelas medidas de magnetização apresentadas no Capítulo 4, pode-se ver que o mesmo não foi totalmente removido.

3.2 Difratorômetro X'Pert PRO

3.2.1 Raios X

Radiação X, também chamada de raios X, é a radiação de alta energia no espectro eletromagnético, acima da radiação ultravioleta (UV) na mesma escala, com comprimento de onda característico λ na escala entre 10^{-8} m e 10^{-10} m. Uma das formas de gerar essa radiação é através da interação de um feixe de elétrons de alta energia (aplicação de uma voltagem entre um ânodo e um cátodo) com metais, que gera o espectro de raios X a depender do metal incidido, que comumente é de cobre. O espectro será policromático e terá três regiões características, sendo elas a região do *Bremmstrahlung*, e as regiões das radiações K_{α} e K_{β} . O *Bremmstrahlung*, do alemão radiação de freamento, é decorrente do freamento da radiação com o alvo e independe da natureza do mesmo. Quando elétrons da estrutura eletrônica dos átomos de cobre são removidos pelo feixe catódico, elétrons mais energéticos saltam para ocupar essa vacância e durante esse salto liberam radiação característica, chamada de radiação X e caracterizada pelos picos K_{α} e K_{β} , dados pelas

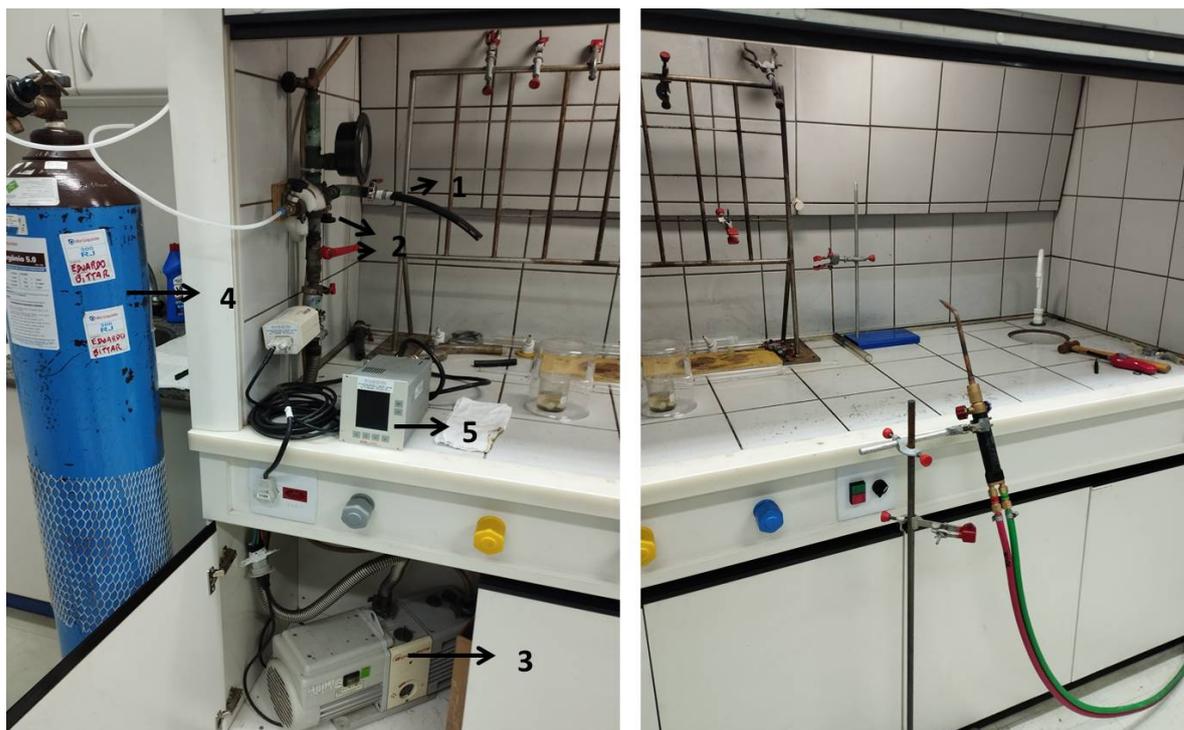


Figura 23 – Capela e equipamentos utilizados para preparar o tubo de quartzo em atmosfera de vácuo. À esquerda temos (1) mangueira onde se conecta o tubo de quartzo, (2) válvulas de controle do vácuo e de argônio, (3) bomba de vácuo, (4) argônio 5.0 para realizar a purga e limpeza da atmosfera dentro do tubo, (5) vacuômetro digital. À direita temos o equipamento utilizado para gerar as chamas que selam o tubo, onde na mangueira vermelha é controlado o acetileno e na verde o oxigênio.

transições $n = 2 \rightarrow n = 1$ e $n = 3 \rightarrow n = 1$ respectivamente, respeitando a regra de seleção $\Delta j \neq 1$ (onde j é o momento total do elétron). Essas linhas características podem ser usadas, então, para o estudo da estrutura cristalina de materiais após um processo de filtragem, onde o filtro faz com que, de todo o espectro de raios X gerado, apenas um dos picos (K_α ou K_β) ou os dois picos, que possuem comprimento de onda específicos, sejam utilizados no estudo.

3.2.2 Difração de Raios X em Pó

Para o experimento de difração de raios X em pó (DRX em pó) se utiliza radiação com comprimento de onda médio próximo a distância dos planos cristalinos, dado por angstroms, pois assim essa radiação consegue ser difratada e estudada. Geometricamente a DRX pode ser entendida como se cada plano cristalino fosse um semi-espelho, no qual a radiação será difratada ou transmitida ao próximo semi-espelho paralelo para então também ser difratada ou transmitida. A diferença de caminho óptico percorrido pelo feixe em um plano e no plano paralelo seguinte é dado por $2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta)$, sendo d a distância entre os planos e θ o ângulo de incidência do feixe [Fig. 26]. Para que haja interferência



Figura 24 – Forno Carbolite CWF1300, do Laboratório de Síntese de Monocristais no CBPF, utilizado para síntese das amostras.

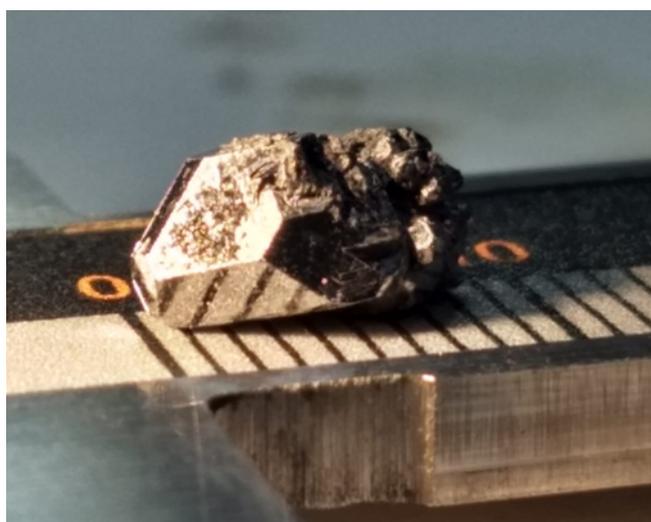


Figura 25 – Foto de um dos monocristais obtidos na síntese pelo método de fluxo em cima de uma régua.

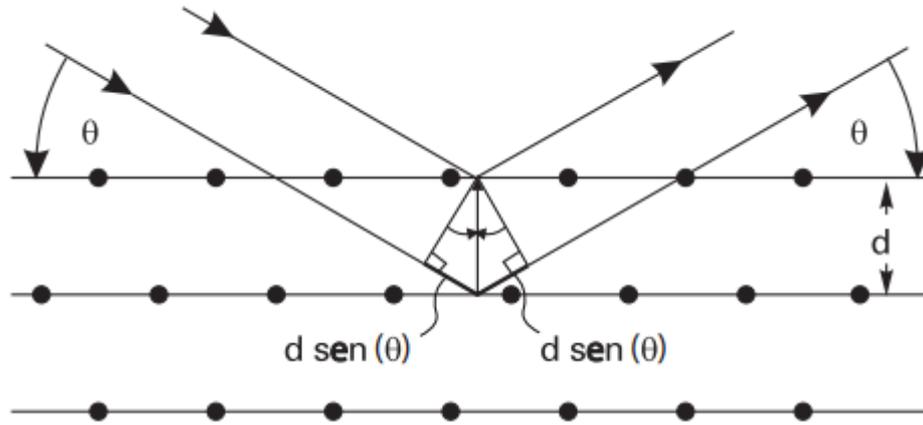


Figura 26 – Esquema da difração de raios X em um cristal. Retirado de [Oliveira 2005].

construtiva entre as difrações, portanto, precisa-se que essa diferença de caminho óptico seja proporcional ao comprimento de onda da radiação utilizada, gerando assim a lei de Bragg dada pela Eq. 3.1, onde d é o valor a ser obtido sendo λ e θ conhecidos. De forma geral a técnica de DRX é utilizada para constatação da fase obtida na reação e da estrutura cristalina dessa fase. O equipamento utilizado nesta dissertação está ilustrado na Fig. 27.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta). \quad (3.1)$$

3.2.3 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é uma técnica utilizada para caracterização de materiais cristalinos a partir do dado de DRX. A técnica se baseia em realizar um método de mínimos quadrados entre uma função *pseudo-Voigt*, uma aproximação da função *Voigt* dada por uma convolução entre uma função Gaussiana e uma Lorentziana, e os picos de difração obtidos [Sánchez-Bajo e Cumbreira 1997, Snyder 1993]. Na função *pseudo-Voigt*, ao invés de uma convolução entre as curvas, usamos uma combinação linear entre elas, dada pela Eq. 3.2,

$$pV(x, \sigma, \gamma) = \eta G(x', \sigma) + (1 - \eta) L(x - x', \gamma) \quad (3.2)$$

$$G(x, \sigma) = \frac{e^{-x^2/2\sigma^2}}{\sigma\sqrt{2\pi}}; L(x, \gamma) = \frac{\gamma^2}{(x^2 + \gamma^2)},$$

onde $G(x, \sigma)$ é a função Gaussiana, $L(x, \gamma)$ é a função Lorentziana e σ e γ são as larguras dos picos a meia altura de cada função. Os parâmetros obtidos a partir do ajuste geram os dados do material, como parâmetros da célula unitária, estrutura cristalina, cristalinidade, orientação preferencial de plano cristalino e quantidade de fases presente no material. O refinamento foi realizado utilizando o *software Fullprof*.



Figura 27 – Difratorômetro X'Pert PRO (Philips Panalytical) utilizado para determinação da fase cristalina do composto utilizando os princípios da lei de Bragg.

3.3 Difratorômetro Laue

A técnica de Laue utiliza um feixe policromático (chamado de feixe branco) para caracterizar materiais monocristalinos. Como o ângulo de incidência do feixe na superfície do cristal é fixo e é utilizado um feixe branco, cada conjunto de planos irá retroespalhar para um comprimento de onda diferente, gerando um padrão de pontos sobre uma câmera CCD (do inglês dispositivo de carga acoplada), que se encontra paralela a superfície medida da amostra. Cada ponto irá retratar, portanto, a difração de cada plano cristalino. Com o auxílio de um *software* pode-se então determinar qual plano é relativo a cada ponto e, dessa forma, determinar qual a simetria do plano cristalino que está sendo observado. Um esquema da difratometria Laue é mostrado na Fig. 28 e o equipamento utilizado, da empresa *Photonic Science*, é mostrado na Fig. 29.

3.4 PPMS Dynacool

As medidas de transporte elétrico (resistividade), magnetização e calor específico foram realizadas no PPMS Dynacool (*Physical Property Measurement System*) da Quantum Design, mostrado na Fig. 30. Esse equipamento possui diversos módulos que podem ser alterados a fim de realizar diferentes caracterizações no material. Ele opera em uma faixa

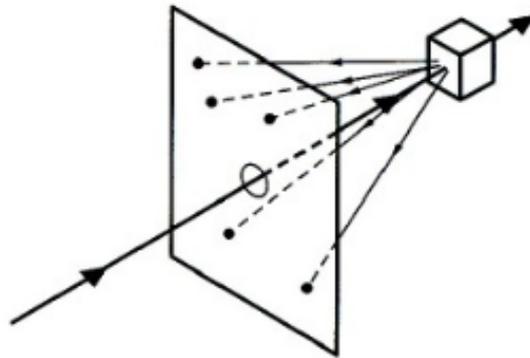


Figura 28 – Esquema da medida de difratometria Laue. O feixe incidente é focalizado por uma pequena abertura na câmera CCD, que é retroespalhado pela amostra, produzindo uma imagem de padrão de pontos sobre a câmera.

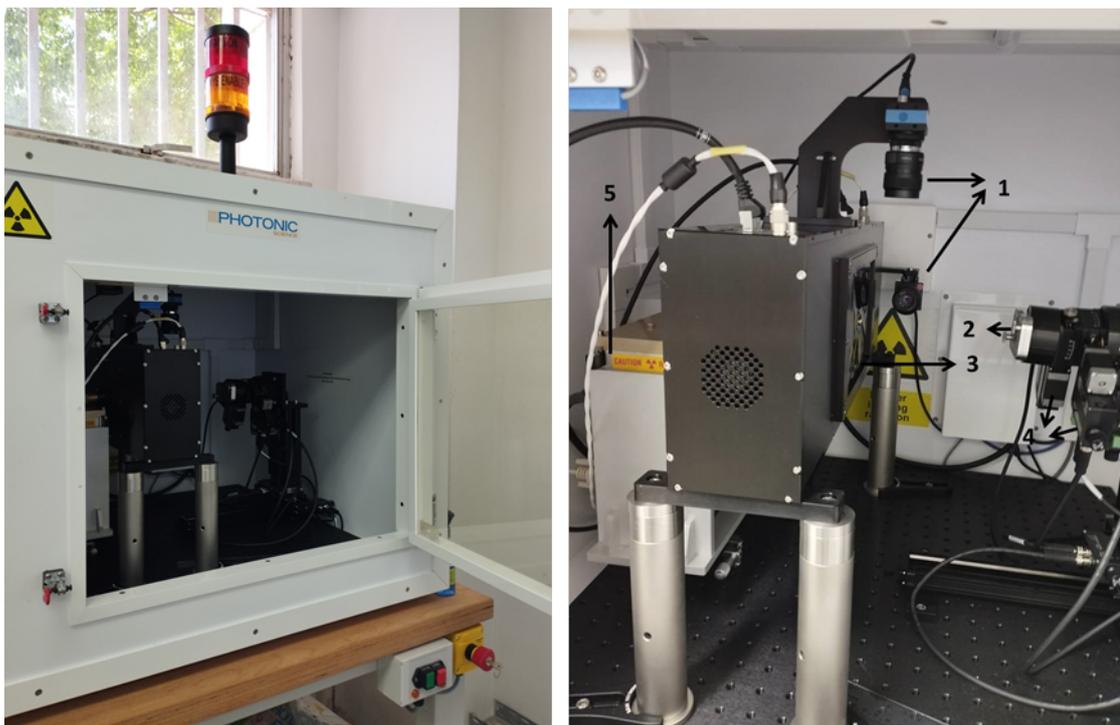


Figura 29 – Equipamento de difratometria Laue da empresa *Photon Science* utilizado. Em (1) temos as câmeras responsáveis por realizar o alinhamento da amostra com o feixe branco, em (2) temos o local de fixação da amostra, em (3) vemos a câmera CCD que gera a imagem da difração, em (4) vemos os motores que realizam os ajustes de posição da amostra para focalizar no feixe e em (5) vemos a fonte do equipamento, que gera o feixe.

de temperatura de 1.8 a 300 K e de campo magnético de até 9 T.

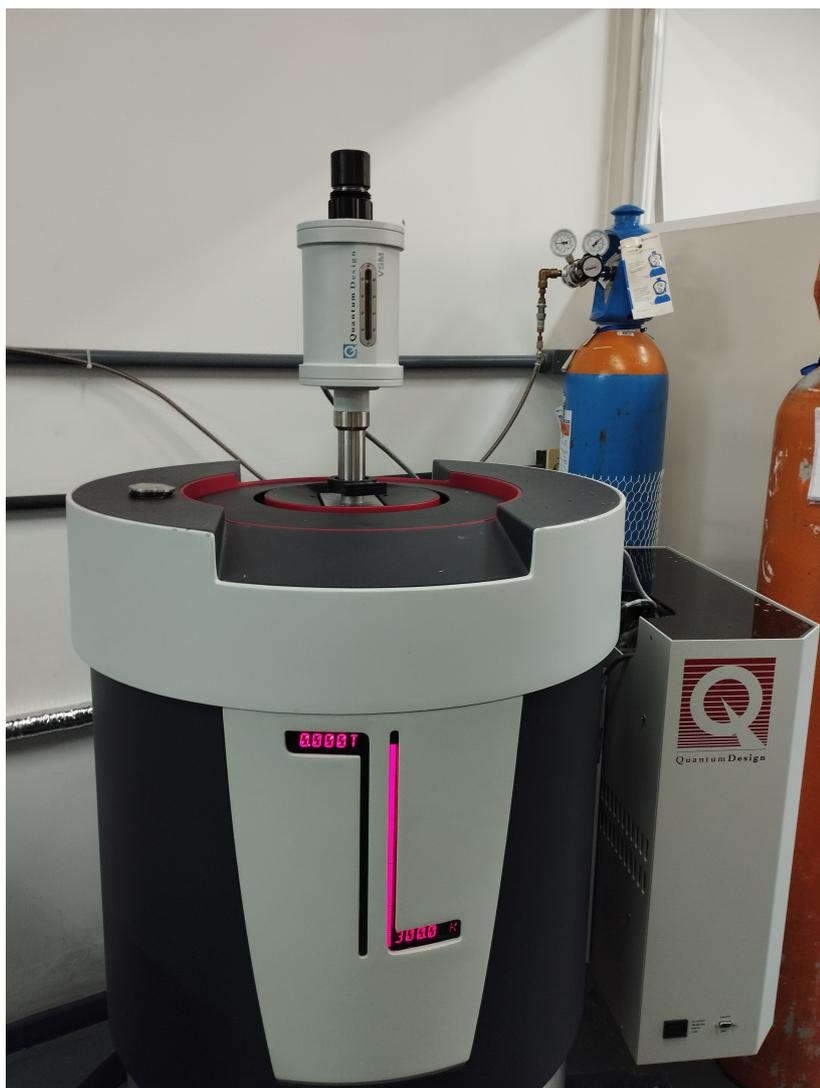


Figura 30 – Equipamento PPMS Dynacool da Quantum Design utilizado nas medidas de resistividade e magnetização.

3.4.1 Resistividade Elétrica

A resistência elétrica é a capacidade de um corpo qualquer se opor à passagem de corrente elétrica no mesmo. Ela deve ser determinada utilizando a técnica de quatro pontas para redução das resistências parasitas. Nessa técnica aplica-se uma corrente elétrica em dois terminais externos e é lida uma diferença de potencial nos dois terminais internos através de uma seção da amostra, conforme mostrado no esquema e na foto da Fig. 31. Dessa forma formam-se dois circuitos fechados em paralelo no sistema e, como o voltímetro tem impedância ideal infinita (impedância real extremamente alta), a corrente que passa no circuito externo é constante, de forma que pode ser realizada a medida da tensão no circuito interno. Esse método é eficaz pois desconsidera a resistência elétrica medida dos fios e do multímetro, gerando um valor mais acurado. O valor da resistência elétrica é obtido através da lei de Ohm, visto que o equipamento mede a voltagem no trecho e possui

a informação da corrente aplicada, e o experimento é todo realizado no regime em que a lei de Ohm é válida. Através do valor extraído é calculada a resistividade elétrica das amostras através da geometria das mesmas. Seja a distância entre os contatos da tensão (valor medido) d e A a área seccional por onde passa a densidade de corrente, o valor de resistividade elétrica é dado por

$$\rho = R \frac{A}{d}. \quad (3.3)$$

O contato nas amostras é realizado com um fio de platina de 0.025mm de diâmetro colado com tinta prata, que possui alta condução e assim reduz seu sinal na medida.

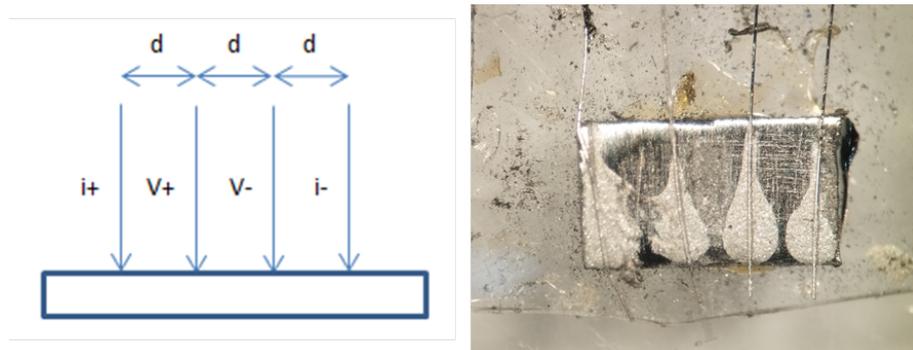


Figura 31 – Esquema do método de 4 pontas para os contatos a uma distância d e amostra real com os contatos.

3.4.1.1 Módulo Rotador

O módulo utilizado nas medidas de resistividade elétrica foi o rotador. Esse sistema é composto por uma haste, onde se insere a amostra, e que possui um termômetro acoplado em sua ponta que é responsável por medir com maior acurácia a temperatura durante a medida. O sistema é controlado por um motor de passo P-10, responsável pelo movimento angular em uma faixa de 0 a 360°. Os pucks onde se inserem as amostras possuem três canais, dos quais dois são passíveis de se medir uma amostra enquanto que um deles é o responsável por se conectar com o termômetro da haste. Há dois pucks possíveis de serem utilizados e cada um deles vai ter uma configuração diferente de medida. Os dois pucks são mostrados Fig. 32. Ao se aplicar uma densidade de corrente elétrica na direção y do material, o campo magnético aplicado pode ser variado em 3 planos distintos (xy , yz e zx). Utilizando o puck (1) [Fig. 32(a) à esquerda], as duas amostras são medidas na mesma configuração, onde o campo magnético está variando no plano xy , ou seja, o campo magnético varia no plano cristalino onde se aplica a corrente elétrica. Utilizando o puck (2) [Fig. 32(a) à direita], no canal 2 (CH2) o campo magnético varia no plano yz enquanto que no canal 3 (CH3) o campo magnético varia no plano zx (o CH1 é usado para o termômetro). Dessa forma há três tipos de medidas que podem ser realizadas, variando o campo nesses diferentes planos. As medidas no puck (1) foram realizadas a fim de observar se o efeito pico apresenta o comportamento senoidal esperado caso a força de Lorentz seja

responsável pela dinâmica dos vórtices. Da mesma forma, se ela é a responsável, para a configuração de variação do campo magnético no plano yz (CH3) do puck (2), o campo e a corrente elétrica são sempre perpendiculares, de forma que a força de Lorentz é constante e deveria ser observado um comportamento constante do efeito pico com a variação angular.

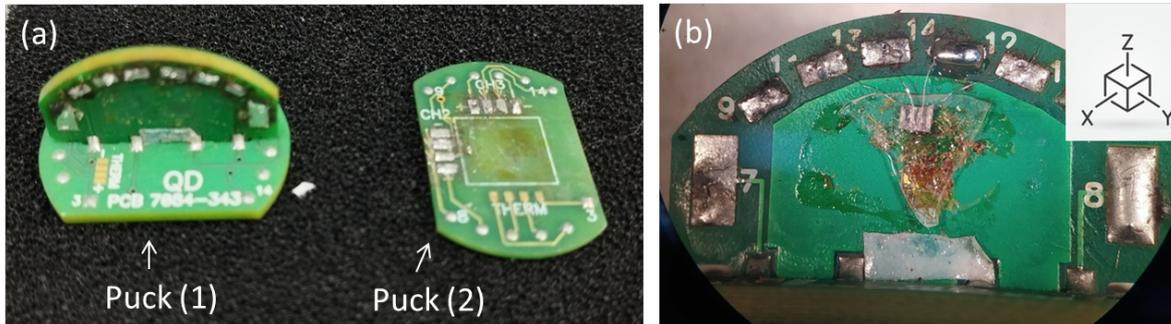


Figura 32 – (a) Foto dos pucks utilizados no experimento com o puck (1) a esquerda e o puck (2) a direita e (b) foto de uma amostra no puck (1). No puck (1) a densidade de corrente é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano xy. No puck (2) a configuração utilizada de medida foi aplicar a densidade de corrente no eixo y e variar o campo magnético no plano zx.

3.4.2 Magnetização

As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro por indução através da técnica de magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry* – VSM). O equipamento é projetado para que a amostra magnetizada seja medida numa aproximação dipolar por sensores bobinas. O mecanismo se dá mediante um vibrador que oscila a amostra na presença de um campo magnético e, dessa maneira, a amostra magnetizada induz uma corrente proporcional nas bobinas através da lei de Faraday. O resultado é interpretado pelo *software* e gerado os dados de magnetização da amostra.

Duas formas de medidas podem ser realizadas, utilizando os protocolos *zero field cooling* (ZFC) ou *field cooling* (FC). No protocolo ZFC a amostra é resfriada até a temperatura mínima sem a aplicação de um campo magnético e, depois que estabilizado, o mesmo é aplicado e a medida é feita, enquanto que no protocolo FC a amostra é resfriada já na presença de um campo magnético. As medidas foram realizadas através do protocolo ZFC.

3.4.3 Calor Específico

O calor específico fornece uma medida indireta da entropia do sistema. A pressão constante, utilizando a segunda lei da termodinâmica, sua relação é dada por

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (3.4)$$

O experimento é realizado fornecendo uma quantidade de calor infinitesimal dQ para o sistema a uma temperatura T e medindo a diferença de temperatura dT gerada em um processo quase estático. Devido ao processo ser quase estático, uma variação na energia do sistema é relacionado a uma variação da entropia, que é relacionada ao calor específico. Por tal motivo a medida de calor específico é útil para analisar transições de fases, que aparecem como picos em função da temperatura dada a conservação de energia total do sistema.

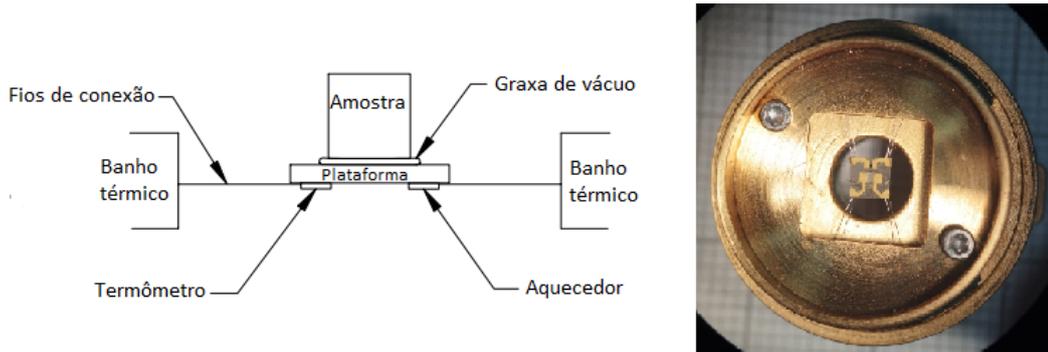


Figura 33 – Esquema do puck do calor específico e uma foto superior do mesmo. A amostra é colada com graxa de vácuo na plataforma central do puck.

Um esquema e uma foto do porta amostra são mostrados na Fig. 33. A amostra é fixada na plataforma utilizando uma graxa de vácuo, cuja função é auxiliar o contato térmico. Para que a mesma esteja o mais termicamente isolada possível do ambiente, ela fica suspensa por 8 finos fios de ouro que, além de suspender a amostra, também atuam para transporte da corrente elétrica necessária para o aquecedor e o termômetro, e por cima do porta amostra é utilizado um escudo de radiação, para ajudar a termalizar o sistema e evitar perdas. O calor específico do porta amostra com a graxa é medido primeiro, chamado de adenda, para que seja subtraído do resultado final da amostra, desconsiderando a contribuição da graxa e do porta amostra nos resultados. O calor específico total é medido utilizando um modelo simples, que considera que a plataforma e a amostra estão com bom contato térmico e à mesma temperatura durante a medida. Dessa forma a temperatura T da plataforma com o tempo t de experimento é dada pela Eq. 3.5, onde C_{total} é o calor específico total (amostra e porta amostra); K_w é a condutância térmica dos fios de ouro; T_b é a temperatura do banho térmico; $P(t)$ é a potência fornecida ao aquecedor durante o experimento.

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t). \quad (3.5)$$

Dessa forma o calor específico total é determinado através das grandezas conhecidas e obtidas durante a medida.

4 Resultados e Discussões

4.1 Caracterização Estrutural

As primeiras etapas de caracterização realizadas foram a medida de DRX, para confirmar a fase desejada, e a medida de difratometria Laue, para confirmar o caráter monocristalino da amostra. Para a medida de DRX o cristal foi macerado até se obter um pó homogêneo e, em seguida, levada ao difratômetro X'Pert PRO (Philips Panalytical) [Fig. 27]. A medida foi realizada à temperatura ambiente com a radiação Cu K α de comprimento de onda $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. O experimento foi realizado na faixa angular de 25° a 90°, com uma voltagem de 40 kV e corrente elétrica de 40 mA. O difratograma é apresentado na Fig. 34. O refinamento Rietveld mostrou que o composto se cristaliza em uma estrutura cúbica tipo Yb₃Rh₄Sn₁₃, com grupo espacial $Pm\bar{3}n$, que possui 40 átomos por célula unitária [Fig. 18], com parâmetro de rede $a = 9.649 \pm 0.001 \text{ \AA}$. Os parâmetros obtidos estão sintetizados na Tab. 3. Os resultados são próximos do encontrado na literatura para esse composto, sendo encontrado um parâmetro de rede de 9.636 \AA por Neha *et al.* [Neha *et al.* 2016].

A medida de difratometria Laue foi realizada com uma amostra obtida através de um corte de uma das faces do cristal da síntese em um equipamento da fabricante *Photonic Science*. Para a medida foram utilizados uma tensão de 50 kV e uma corrente de 0.375 mA. O feixe branco gerado no equipamento possui 0.2 mm de diâmetro, sendo o suficiente para gerar imagens de pequenos cristais. Como a amostra é cúbica, as faces evidenciadas na imagem do cristal pós síntese [Fig. 25] tem maiores chances de pertencerem à família {100}, o que foi confirmado por comparação utilizando os *softwares* descritos a seguir. A imagem do padrão Laue gerada é mostrada na Fig. 35. Para o tratamento do padrão gerado no Laue dois *softwares* foram utilizados, sendo eles o *Crystal Maker* e o *X-Ray*

La ₃ Co ₄ Sn ₁₃	
Sistema	Cúbico
Grupo Espacial	$Pm\bar{3}n$
a (\AA)	9.649 ± 0.001
α	90°
χ^2	1.853
R_p	18.7
R_{wp}	21.8
R_e	16.0
GoF	1.4

Tabela 3 – Parâmetros obtidos no refinamento Rietveld dos dados da difração de raios X.

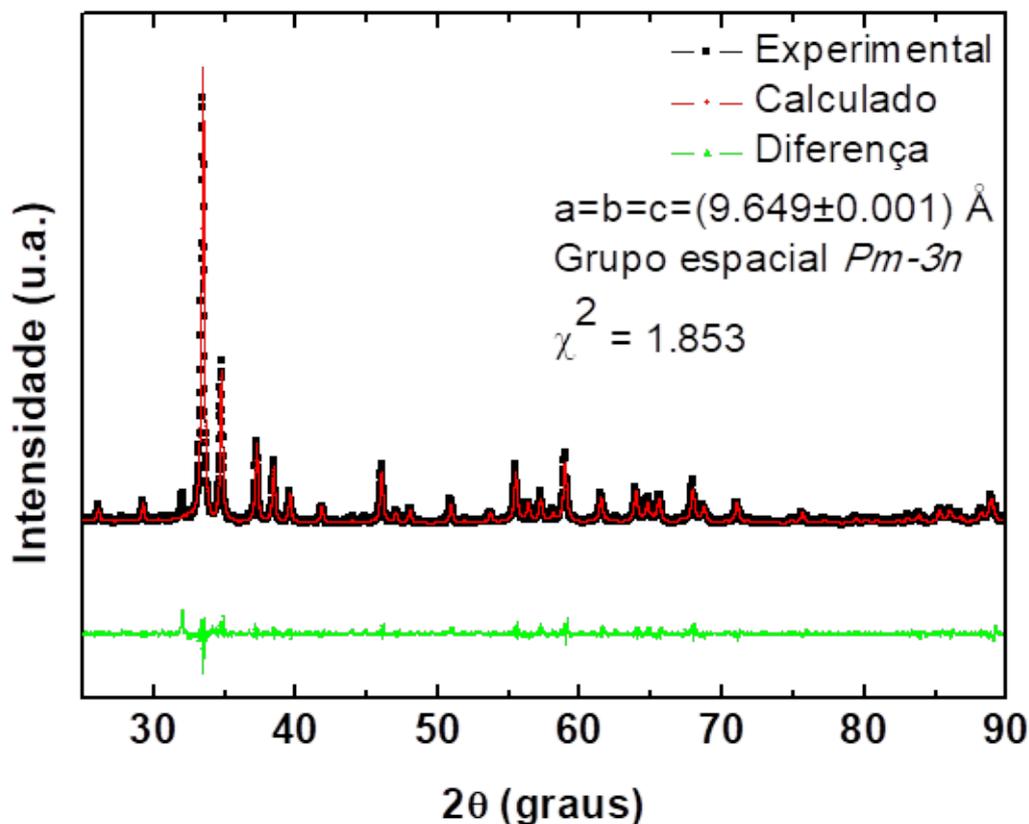


Figura 34 – Difratometria obtida do composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. O parâmetro de rede obtido foi de 9.649 ± 0.001 Å com estrutura cúbica e grupo espacial $Pm-3n$.

Laue Pattern. Através do *Crystal Maker*, utilizando um arquivo dos dados cristalográficos do cristal (arquivo cif), a célula unitária do mesmo é gerada e é possível observar seus planos cristalinos, através de uma seleção manual no programa [Figs. 36(a), 37(a)]. É possível também fazer o cálculo do padrão de difração Laue para cada plano cristalográfico escolhido, que gera um padrão de pontos através do programa *X-Ray Laue Pattern* [Figs. 36(b), 37(b)]. Cada ponto no espaço recíproco presente na imagem representa um plano cristalino no espaço real, de forma que, sabendo qual simetria o espaço recíproco apresenta, essa mesma simetria é vista no espaço real, podendo ser inferido o plano observado. É possível, então, abrir essa padrão de pontos gerados por cima do padrão de pontos experimental medido de forma a ser realizada uma comparação visual dos resultados para se obter a orientação cristalina observada. Na Fig. 36 vemos o plano cristalino (110) e seu respectivo padrão de difração Laue, enquanto que na Fig. 37 vemos o plano cristalino (111) e seu respectivo padrão de difração Laue para o composto estudado. Observa-se a diferença entre os padrões gerados, devido à diferença de simetria dos planos cristalinos no espaço real que gera padrões de difração diferentes no espaço recíproco. Na Fig. 38(a) é mostrado

o plano cristalino (100) da amostra e na Fig. 38(b) a comparação com os dados obtidos. Observa-se que o padrão de pontos é o mesmo, sendo inferido o plano (100) à amostra. Pequenas diferenças de posição nos padrões é devido a diferença nas estruturas cristalinas do arquivo cristalográfico utilizado e da amostra experimental, bem como a qualidade da superfície da amostra. Observou-se também um padrão de pontos ligeiramente duplicado, o que pode ser inferido a existência de *twinning* na amostra.

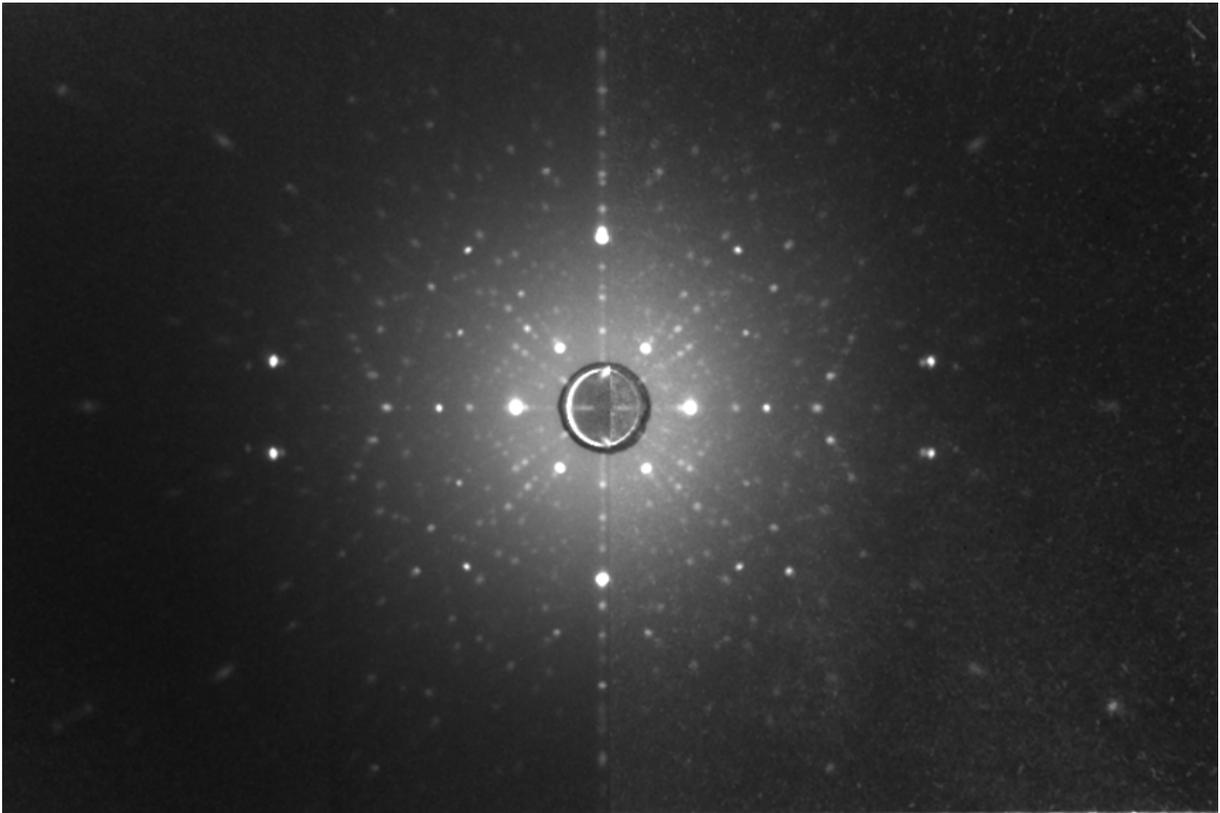


Figura 35 – Padrão de difração do experimento de difratometria Laue.

4.2 Magnetização

A medida de magnetização por temperatura *zero field cooling* (ZFC) foi realizada a fim de auxiliar na caracterização do estado supercondutor e é mostrada na Fig. 39. Não é possível observar o efeito pico nas curvas de (M vs. T) pois o campo magnético aplicado é muito baixo, e nem nas curvas de histerese, pois seria necessária uma temperatura menor do que a disponível no equipamento para poder observar o pico. Como a única corrente existente no material é a corrente de blindagem, que impede a transição do estado supercondutor para o estado normal, sua intensidade é extremamente menor do que seria uma corrente externa aplicada. Por esse motivo a força de Lorentz causada por essa corrente nos vórtices magnéticos é extremamente pequena, de forma que seria necessária uma temperatura muito mais baixa para conseguir observar alguma dinâmica

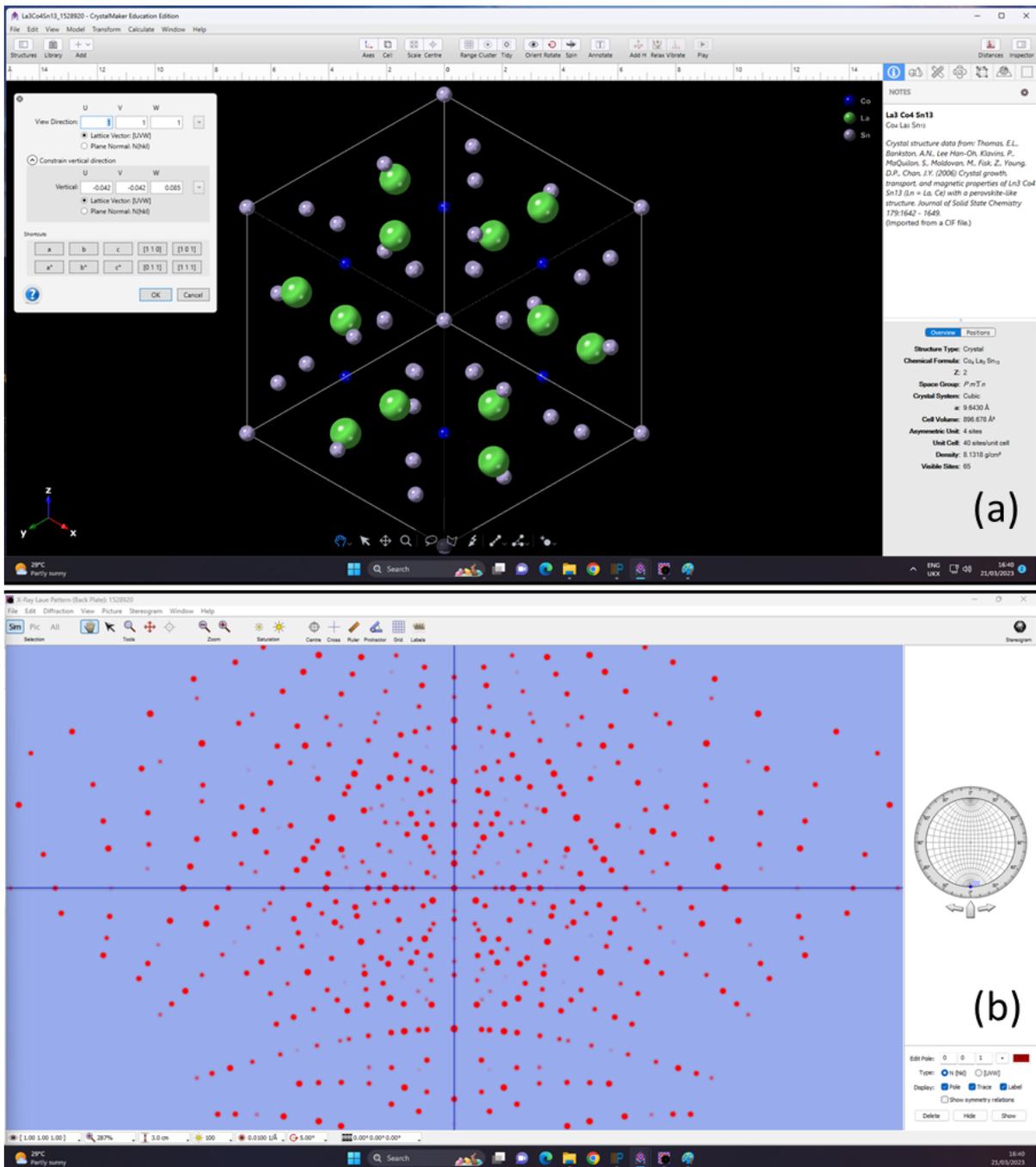


Figura 36 – (a) Plano cristalino (110) do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ gerado pelo *software Crystal Maker* e (b) seu respectivo padrão de difração Laue gerado no *software X-Ray Laue Pattern*.

gerada por essa força para essa medida, que não pode ser alcançada devido a limitações do equipamento. A amostra foi resfriada até 2.05 K sem campo aplicado, permanecendo nessa temperatura por 10 minutos, e posteriormente uma série de valores de campo magnético foram aplicados e a medida feita, sempre utilizando o protocolo ZFC. Para o campo de 0 Oe a medida foi feita até 10 K para análise em um domínio maior de temperatura. É observada uma pequena queda na magnetização próximo a 3.7 K, que é referente à transição

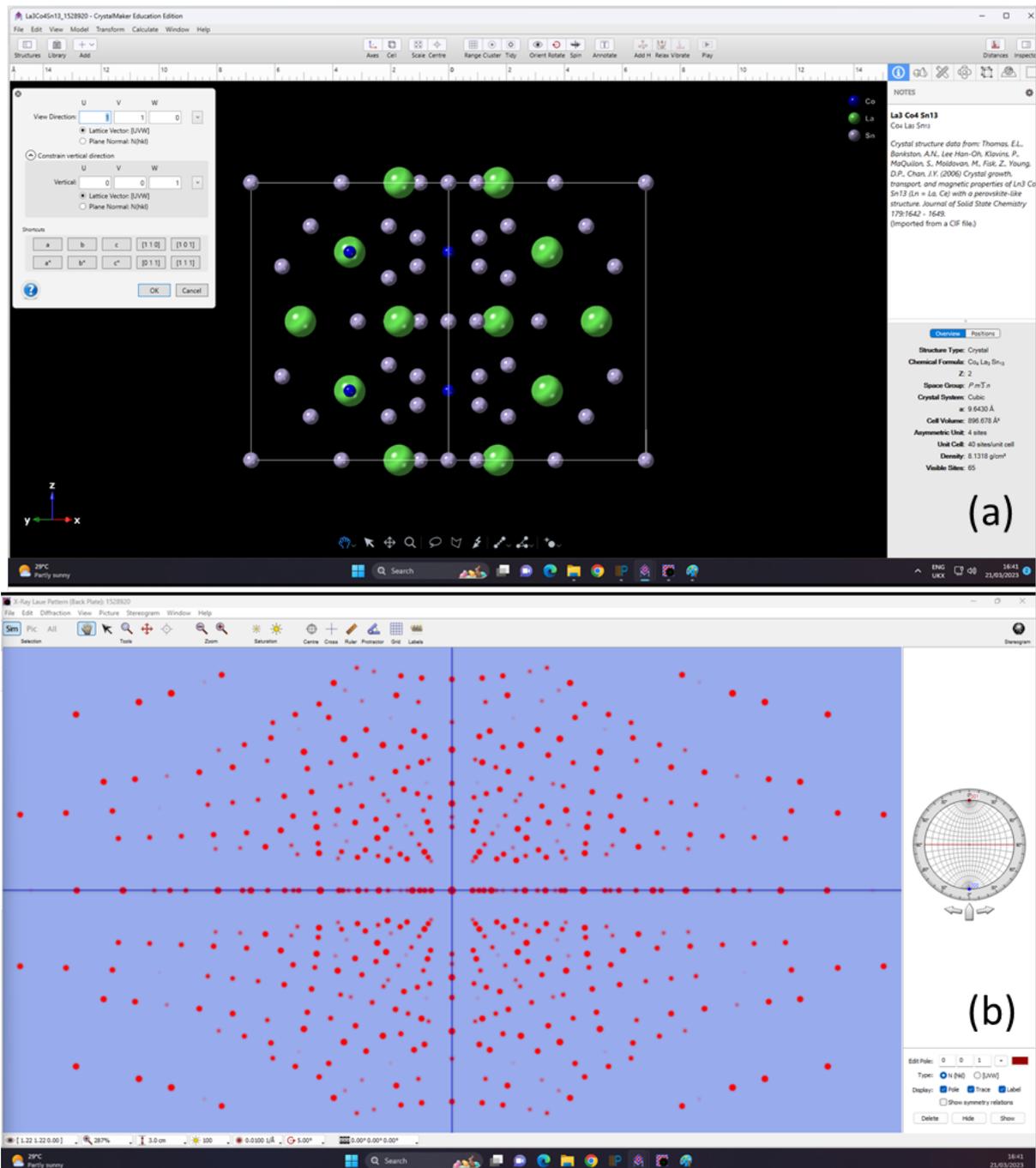


Figura 37 – (a) Plano cristalino (111) do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ gerado pelo *software Crystal Maker* e (b) seu respectivo padrão de difração Laue gerado no *software X-Ray Laue Pattern*.

supercondutora do estanho, que é um pouco do fluxo metálico que ficou aprisionado na amostra (ver *inset* da Fig. 39) Essa transição é suprimida para campos maiores e não é observada nas curvas. Não foi observado comportamento magnético até a transição para o estado supercondutor, encontrada em $T_c = 2.65$ K para o campo aplicado de 10 Oe. A queda na magnetização da amostra após a transição ocorre pois a contribuição diamagnética se torna cada vez maior, gerando uma oposição dos momentos magnéticos

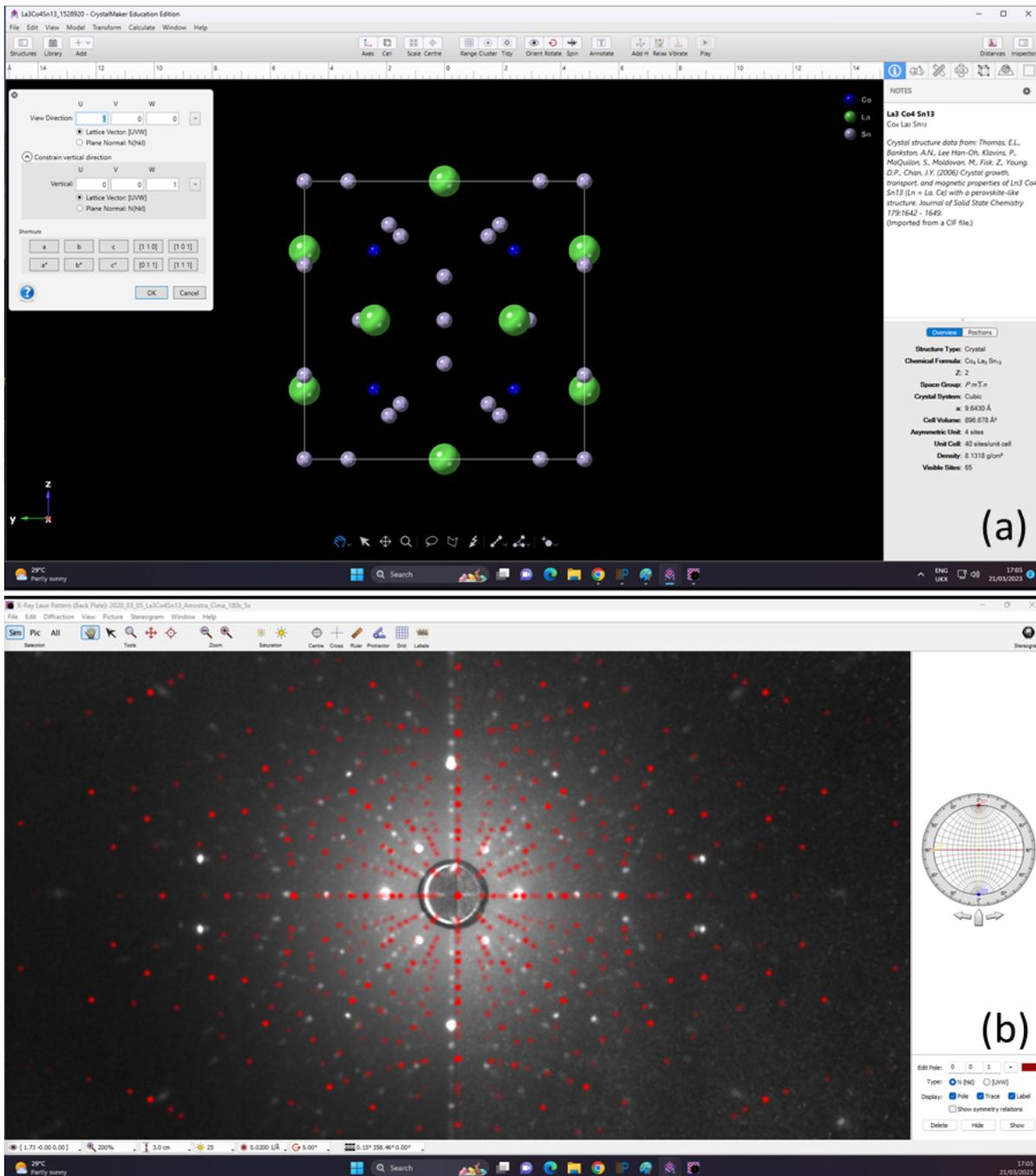


Figura 38 – (a) Plano cristalino (100) do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ gerado pelo *software Crystal Maker* e (b) seu respectivo padrão de difração Laue gerado no *software X-Ray Laue Pattern* em comparação com o padrão de difração gerado experimentalmente.

em relação ao campo aplicado causando a magnetização negativa. A medida foi realizada para nove campos magnéticos aplicados, sendo o menor deles 10 Oe e o maior 3500 Oe. É observada a diminuição da temperatura de transição com o campo magnético aplicado e também uma aparente diminuição da magnetização mínima no estado supercondutor, que não pôde ser totalmente confirmado devido ao domínio de temperatura utilizada no experimento. Os dados do campo crítico por temperatura estão no diagrama de fases de

campo magnético aplicado por temperatura mostrado na Fig. 47.

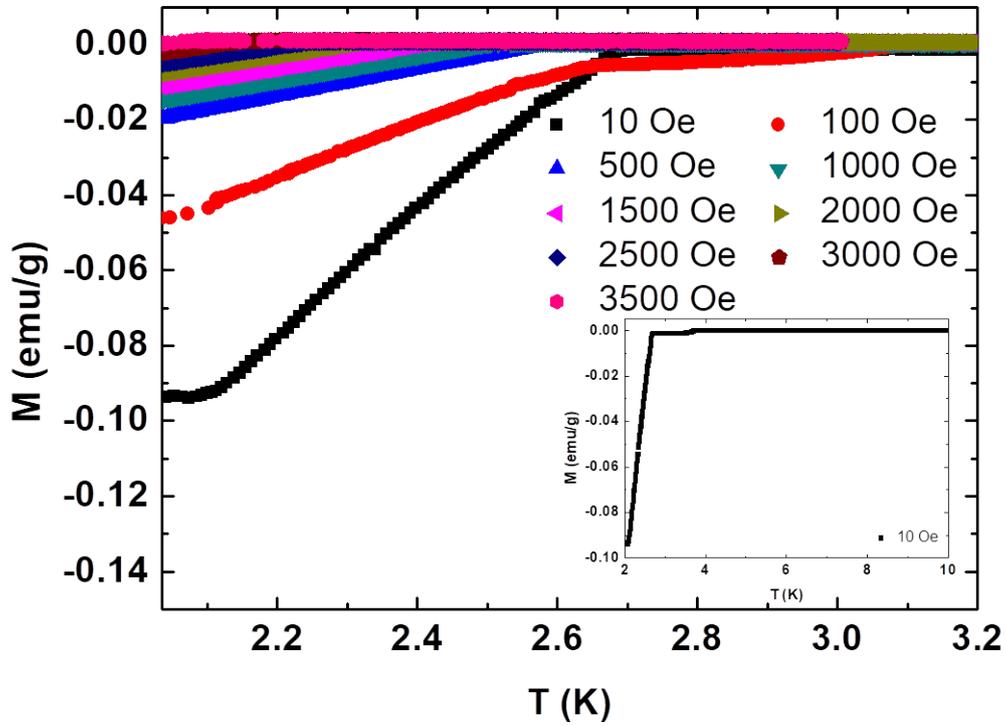


Figura 39 – Medida de magnetização obtida para o composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. O inset mostra a medida obtida para um domínio maior de temperatura entre 2.05 K e 10 K.

4.3 Calor Específico

A medida de calor específico foi realizada, assim como as medidas de magnetização, para caracterizar o estado supercondutor do material. Dois tipos de medidas foram realizados a campo nulo. No primeiro foi realizada uma medida de 10 a 2 K com um pulso de acréscimo de calor de 2%. Essa medida é capaz de fornecer uma análise geral da amostra, mostrando as transições existentes, porém com baixa resolução. A segunda técnica utilizada foi realizar a medida de 3 a 2 K utilizando um pulso de calor de 30%, conhecida como análise *slope*, o que permite adquirir curvas bem detalhadas para observação da transição no material. Para auxiliar na caracterização e obter mais dados para a construção do diagrama de fases de campo magnético por temperatura, antigos dados de medidas de calor específico com campo magnético aplicado realizados previamente no grupo para esse composto foram utilizadas. Os dados são apresentados nas Figs. 40 e 41. Observa-se a transição supercondutora nas curvas, que é alterada de 2.73 K a campo nulo para 2.00 K a 4 kOe. Devido ao fator limitante da temperatura, a transição não foi observada na curva com campo aplicado de 5 kOe. Com o aumento da intensidade do campo magnético

aplicado a transição varia para mais baixas temperaturas, de acordo com o esperado. O salto no calor específico diminui também com o aumento da intensidade do campo, pois o valor do mesmo na transição é relativo à perda de energia do material com a formação dos pares de Cooper, de forma que quanto maior o campo aplicado menor será a robustez do estado supercondutor e menor será a energia liberada com a formação do estado supercondutor.

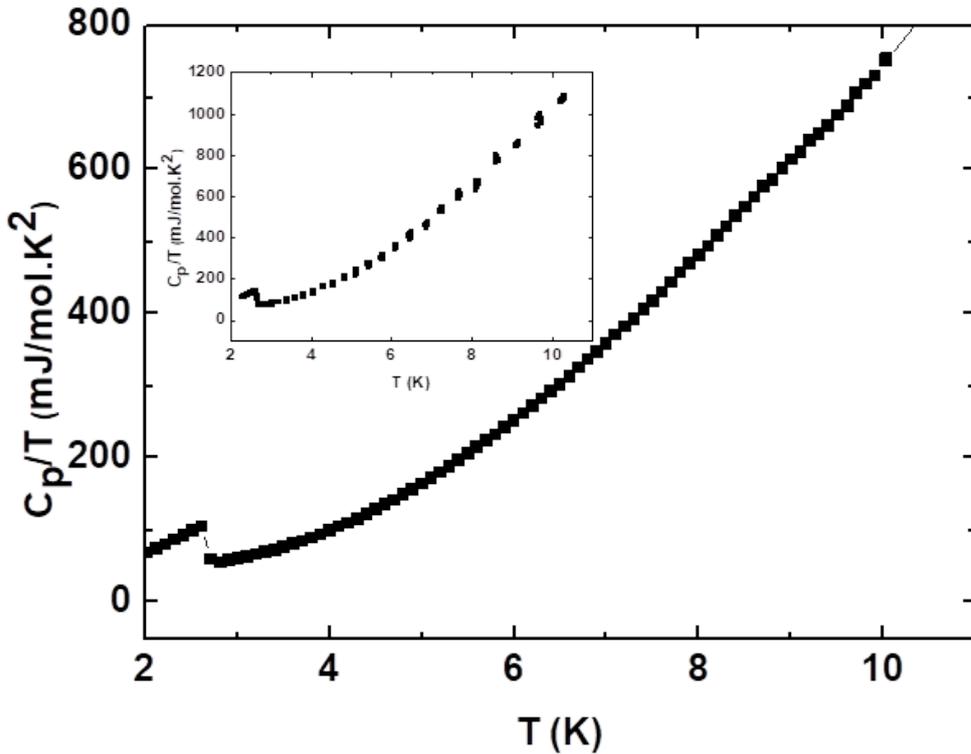


Figura 40 – Gráfico de C_p/T vs. T sem campo aplicado de 2 K a 10 K. O inseto do gráfico mostra a medida realizada por mim para estudo.

Para análise dos resultados foi utilizado o modelo introduzido na seção 2.3.4 [Eqs. 2.8, 2.9, 2.10, 2.11] utilizando os dados prévios obtidos pelo grupo. O calor específico no estado normal foi ajustado através da Eq. 2.8 e é mostrado na Fig. 42(a). Os valores obtidos foram $\gamma = (24.0 \pm 0.1)$ $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$ e $\beta = (4.04 \pm 0.02)$ $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-4}$. A temperatura de Debye foi calculada através do coeficiente β utilizando a Eq. 2.11 e gerou um resultado de $\Theta_D = 213$ K. A relação do salto do calor específico na transição encontrada foi dada por $(C_s - C_n)/C_n = 0.94$, menor que o valor 1.43 estimado pela teoria BCS. O salto no calor específico para a medida realizada por mim [inseto da Fig. 40] foi de 0.96, similar ao resultado obtido utilizando os dados prévios do grupo. O calor específico eletrônico pode ser calculado subtraindo o calor específico relativo à contribuição dos fônons do total, sendo $C_{el} = C_p - \beta T^3$. Através desse dado foi ajustada a curva exponencial para o estado supercondutor para uma temperatura um pouco abaixo da T_c , de forma que, entre 2.3

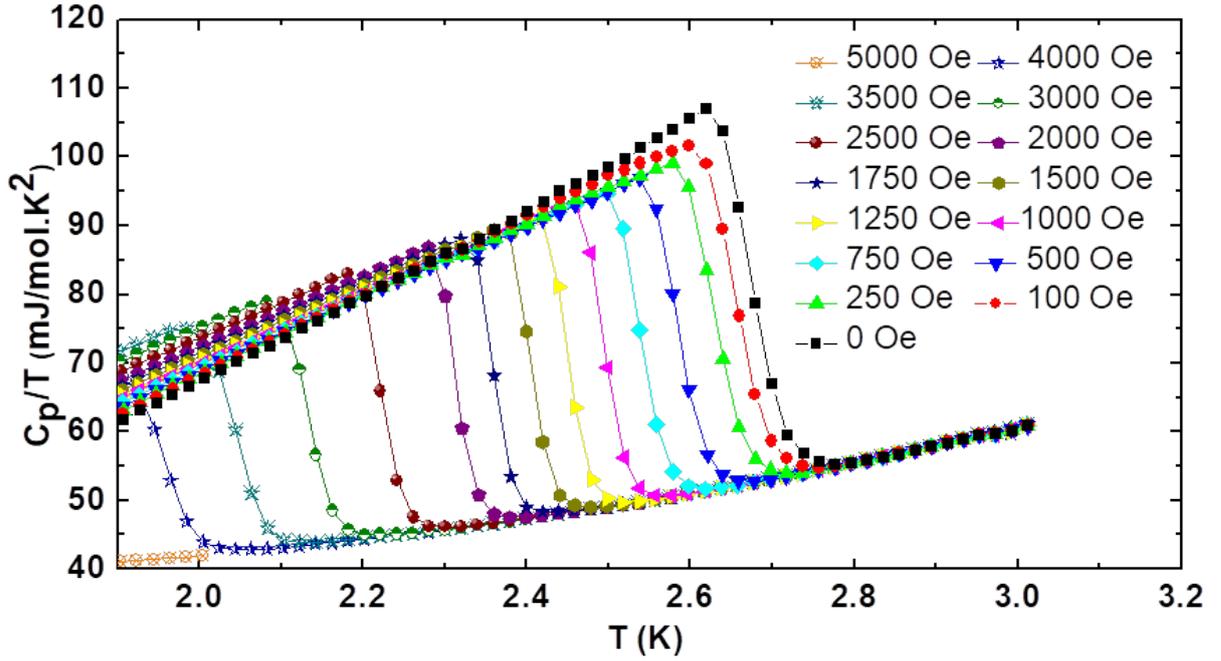


Figura 41 – Gráfico de C_p/T vs. T para diferentes campos magnéticos aplicado. Dados de medidas prévias realizadas pelo grupo.

	γ (mJ/mol.K ²)	β (mJ/mol.K ⁴)	Θ_D (K)	$\Delta(0)$ (K)	$2\Delta/T_c$	Ref.
Dissertação	24.0 ± 0.1	4.04 ± 0.02	213	3.50 ± 0.01	2.57	-
Slebarski	9	2	268	3.5	-	[Slebarski et al. 2014]
Zhong	55.64^*	-	-	-	-	[Zhong, Lei e Mao 2009]
Welsch	30	6.77^{**}	179	5	3.57	[Welsch et al. 2019]
Ban	40	-	-	-	-	[Ban, Luo e Wang 2017]
Cheung	27.87 (17*)	3.53	-	-	-	[Cheung et al. 2016]

Tabela 4 – Parâmetros determinados a partir dos ajustes dos dados de calor específico. *Cálculo utilizando teoria do funcional densidade (DFT). ** Valor não informado. Valor calculado através do Θ_D fornecido.

K e 1.8 K $C_{el} = A \cdot \exp(-\Delta(0)/T)$ [Fig. 42(b)]. O valor obtido para a relação $2\Delta(0)/KT$ foi 2.94, 0.73 vezes o valor estimado pela teoria BCS de 3.52. Os dados comparados com dados da literatura são apresentados na Tab. 4.

Pela comparação com dados na literatura percebe-se que os resultados ficaram ligeiramente diferente de outros resultados experimentais. Idealmente os valores dos parâmetros γ e β devem ser otimizados para uma medida onde a supercondutividade foi suprimida por campo magnético (acima do campo crítico à temperatura nula de $\approx 1.5 T$), porém essa medida não foi realizada. O coeficiente de interação eletrônica encontrado foi aproximadamente um décimo do valor encontrado para os elementos férmions pesados dessa mesma família, como o $Ce_3Rh_4Sn_{13}$ e $Ce_3Co_4Sn_{13}$ ($\gamma=350$ mJ/mol.K² e 200 mJ/mol.K²) [Slebarski et al. 2014]. Comparando com o estimado pela teoria BCS o salto no calor específico na transição foi de 0.94, menor que o estimado em 1.43. Apesar de tal discrepância o modelo exponencial foi capaz de descrever a curva obtida e outros

supercondutores BCS também não apresentam acurácia com relação às previsões, como o estanho, que também é presente nesse composto [Ashcroft e Mermin 1976]. Analisando os dados dos cálculos de DFT vemos também que há bastante discrepância com os resultados entre si, o que indica que esse composto ainda não foi muito estudado e a metodologia de cálculo ainda não foi bem estabelecida. O fator limitante da temperatura e o baixo campo magnético aplicado, que não foi intenso o suficiente para suprimir a supercondutividade, também podem ter sido fatores limitantes quanto aos parâmetros obtidos.

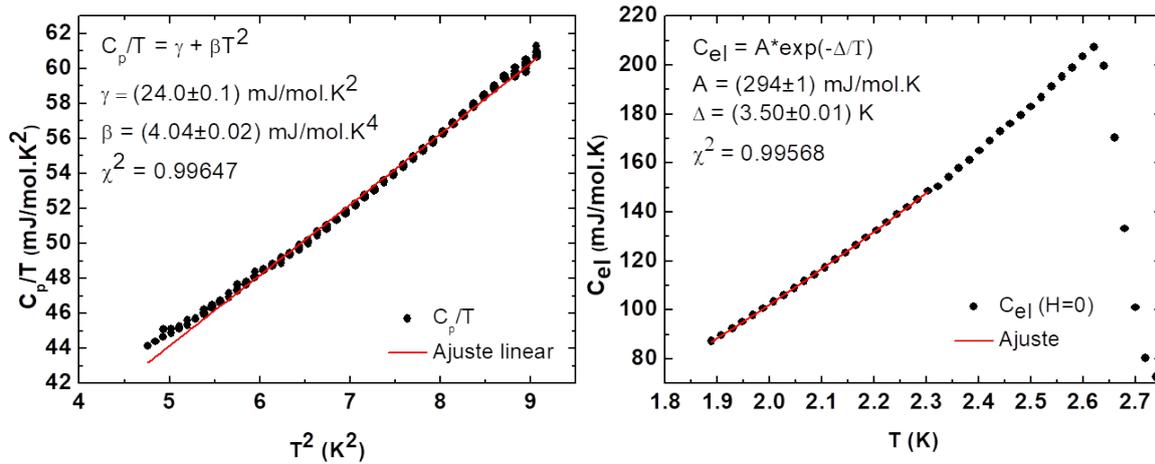


Figura 42 – Ajustes realizados nos dados de calor específico. Em (a) gráfico C/T vs. T^2 para ajuste dos coeficientes γ e β . Em (b) ajuste $C_{el} = A \cdot \exp(-\Delta/T)$ para ajuste do coeficiente Δ em Kelvin. Os valores encontrados foram $\gamma = (24.0 \pm 0.1)$ mJ/mol.K², $\beta = 4.04 \pm 0.02$ mJ/mol.K⁴, $A = (294 \pm 1)$ mJ/mol.K e $\Delta = (3.50 \pm 0.01)$ K.

4.4 Resistividade Elétrica

Todas as medidas de resistividade elétrica foram realizadas em uma sequência de aquecimento e resfriamento, ou seja, a amostra foi resfriada sem campo magnético aplicado e, em seguida, o campo foi aplicado e as medidas feitas aquecendo e resfriando a amostra. O mesmo protocolo foi utilizado para as curvas de magnetorresistência, onde a amostra foi resfriada até a temperatura de medida e a medição foi feita a partir do campo magnético aplicado mínimo, aumentando e diminuindo sua intensidade. Medidas prévias mostraram que não há diferença ao utilizar um protocolo ZFC ou FC, portanto essa foi a metodologia que otimizava o tempo de uso do equipamento. Para as medidas angulares um pequeno intervalo de tempo foi dado entre cada medida pois a variação angular no rotador gera uma pequena perturbação na temperatura medida na haste, próximo à amostra, e esse intervalo era dado para a estabilização da mesma. Mesmo assim, devido a dificuldades recentes em manter a temperatura estável ao utilizar o módulo rotador, a temperatura

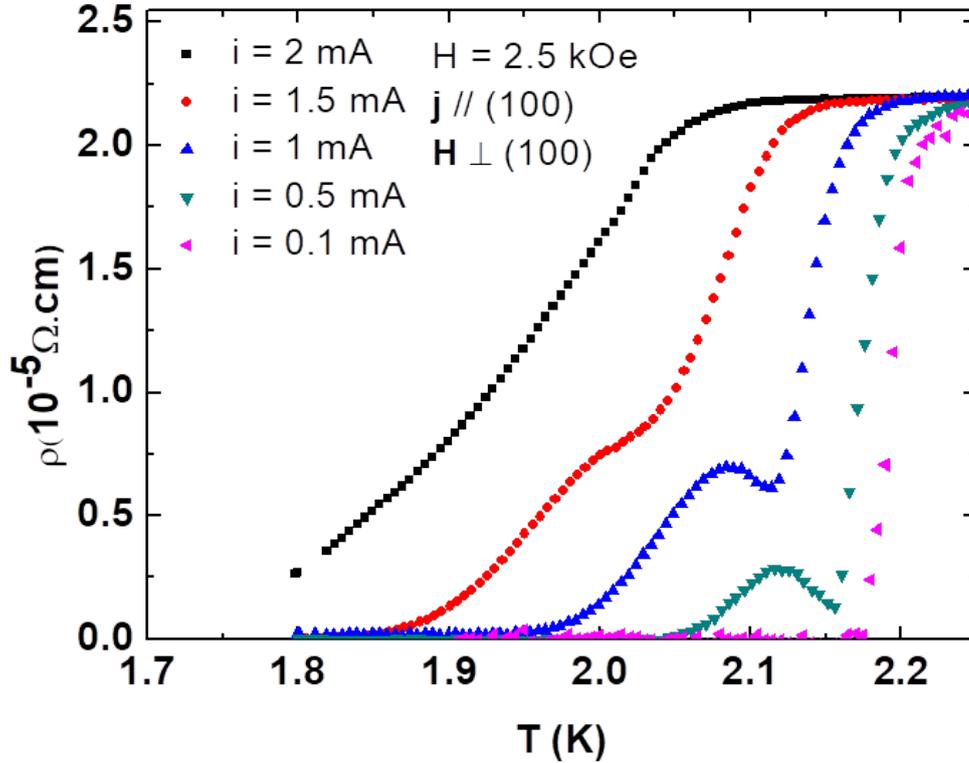


Figura 43 – Medidas de resistividade elétrica utilizando como parâmetro a corrente elétrica a um campo aplicado de 2.5 kOe. O campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano cristalino (100) e a densidade de corrente elétrica paralelamente ao plano.

variou em poucos décimos de Kelvin durante a medida, o que levou a algumas variações no campo crítico observado com a variação angular da amostra.

A Fig. 43 mostra a medida de resistividade em função da temperatura utilizando como parâmetro a corrente elétrica DC. As medidas foram realizadas entre 1.8 e 2.3 K, para um campo magnético de 2.5 kOe. As correntes elétrica utilizadas foram de 0.1, 0.5, 1, 1.5 e 2 mA. O tamanho das amostras medidas foram de 0.31 mm x 0.66 mm x 0.156 mm e 1 mm x 2 mm x 0.23 mm (distância entre contatos de voltagem x largura da amostra x espessura da amostra). Ambas as amostras foram medidas com a densidade de corrente elétrica aplicada paralelamente ao plano cristalino (100) e perpendicular ao campo magnético. A temperatura crítica diminui com o aumento da corrente elétrica pois, como visto na fundamentação teórica, quanto maior a corrente elétrica maior o campo induzido dentro do material que, se maior que o campo crítico, ocasiona na transição para o estado normal. Portanto, a energia gerada por uma corrente elétrica aplicada mais intensa precisa ser compensada com uma diminuição na temperatura de transição.

As Figs. 44 e 45 mostram as medidas de resistividade elétrica e magnetorresis-

tência elétrica para a conformação de 0 grau, ou seja, com o campo magnético aplicado perpendicular a densidade de corrente elétrica. As medidas em função da temperatura foram realizadas utilizando uma corrente elétrica de 0.5 mA e no intervalo de 1.8 a 2.9 K para campos de 1 até 4.5 kOe, intervalados em uma diferença de 0.5 kOe, e para campo nulo. A curva a campo nulo, apesar de ser na mesma amostra, foi medida *a posteriori*, o que justifica a diferença com relação as outras curvas. Podemos ver a presença do efeito pico exceto a campo nulo pois nessa condição não ocorre a rede de vórtices. Pode-se observar a variação da T_c com o aumento do campo aplicado, pois o aumento da energia provocada pela necessidade de correntes de blindagem mais intensas para manter o estado supercondutor é compensada pela diminuição da energia do sistema devido a diminuição da temperatura.

As medidas em função do campo magnético foram realizadas no intervalo de 0 a 6 kOe, para temperaturas de 1.8 a 2.5 K, intervaladas em 0.1 K. Nas medidas em função do campo magnético observa-se, também, a variação do campo crítico H_c e a presença do efeito pico para as medidas a mais baixas temperaturas. Quanto mais alta a temperatura durante a medida menor vai ser o campo crítico do material, fazendo com que a transição ocorra para intensidades menores de campo magnético, não ocorrendo o efeito pico.

O diagrama de fase de campo magnético por temperatura foi realizado para a conformação de 0 graus, utilizando os dados das Figs. 44 e 45. A nomenclatura e métodos adotados no estudo serão de denominar o campo magnético no valor máximo de resistividade do efeito pico de H_p^{on} e o método de se obter a T_c e H_c de cada curva foi utilizando o método de Abrikosov, que consiste em utilizar duas retas suportes, dadas pela projeção da resistividade imediatamente antes da transição e durante a transição para o estado supercondutor, utilizando como valores de temperatura e campo magnético os valores obtidos da interseção entre as duas retas [Fig. 46].

O diagrama de fases é mostrado na Fig. 47 e o ajuste realizado é mostrado como o *inset* na mesma figura. Nele os pontos em preto são os campos magnéticos críticos das medidas de resistividade elétrica, os triângulos rosas (com a ponta para a esquerda) os campos magnéticos críticos das medidas de magnetização, os triângulos amarelos (com a ponta para a direita) os campos magnéticos críticos das medidas de calor específico e os triângulos azuis (com a ponta para baixo) são os valores de campo magnético no máximo do efeito pico. As linhas tracejadas são guias para os olhos. A temperatura de transição a campo magnético nulo foi determinada em (2.61 ± 0.01) K e utilizando a teoria de Ginzburg-Landau (Eqs. 4.1) foram determinados o comprimento de coerência (16.50 ± 0.02) nm e o campo magnético crítico a temperatura nula (1.30 ± 0.01) T. A linha do máximo do efeito pico é a linha que separa a fase de vidro de Bragg da fase de vidro de vórtices, mostrada na Fig. 17. Uma comparação com os dados da literatura é mostrada na Tab. 5.

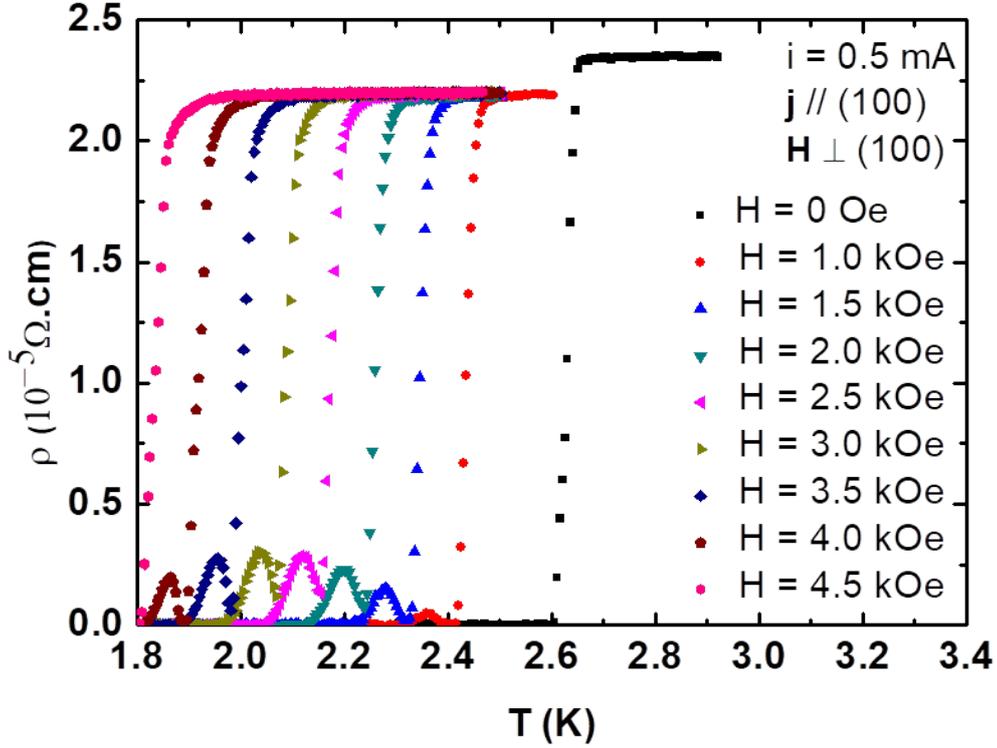


Figura 44 – Medidas de resistividade utilizando como parâmetro o campo magnético aplicado a uma corrente elétrica de 0.5 mA. O campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano cristalino (100) e a densidade de corrente elétrica paralelamente ao plano.

Nas Eqs. 4.1 $H_{c2}(T)$ é o campo crítico superior, valores dados no diagrama de fases, $H_{c2}(0)$ é o campo crítico a temperatura nula, um dos parâmetros ajustados dos dados, ϕ_0 é o *quantum* de fluxo magnético ($\phi_0 = 2.07 \times 10^{-7}$ Oe.cm²) e ξ é o comprimento de coerência, conforme abaixo

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left(\frac{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2}{1 + \left(\frac{T}{T_c}\right)^2} \right), \quad (4.1)$$

$$\mu_0 H_{c2}(0) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2}.$$

O valor encontrado para o comprimento de coerência $\xi = (16.50 \pm 0.02)$ nm é consideravelmente maior do que o parâmetro de rede, aproximadamente 17 vezes. Por essa razão a teoria de Ginzburg-Landau consegue descrever satisfatoriamente o estado supercondutor desse material através de suas aproximações, pois a região de flutuação próxima a transição é suficientemente pequena, fazendo com que a mesma não seja válida apenas nessa pequena região. Esse fato é comum para supercondutores BCS padrão de baixa T_c . Em supercondutores não convencionais a relação entre o parâmetro de rede e o comprimento de coerência é extremamente menor, fazendo com que as flutuações se

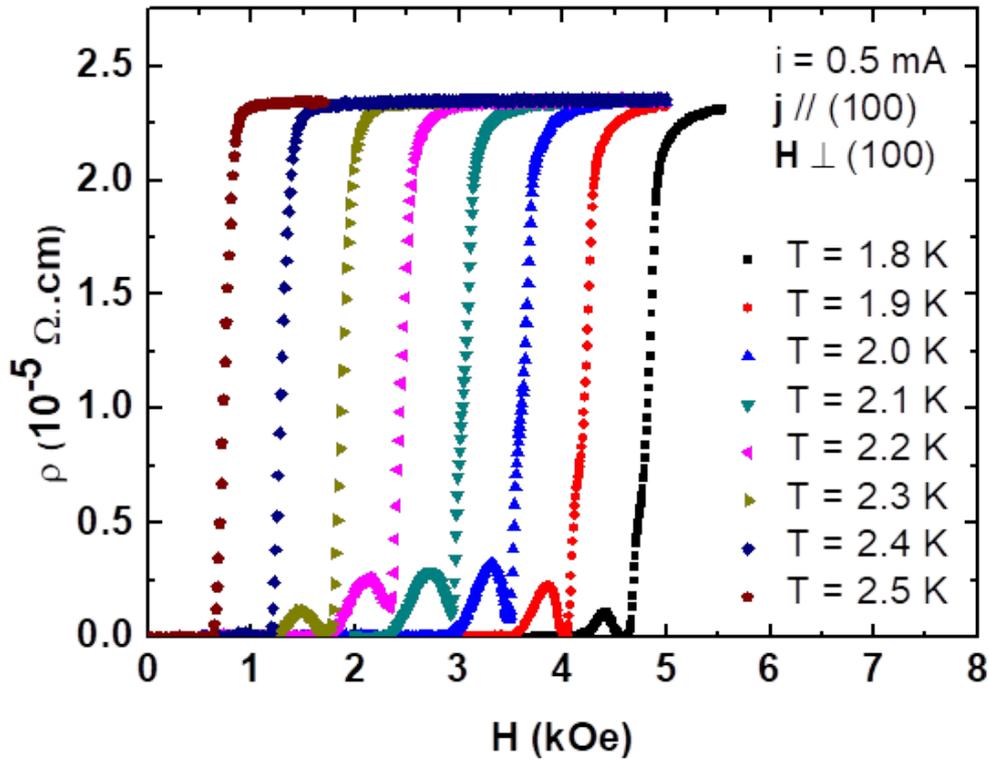


Figura 45 – Medidas de magnetorresistência utilizando como parâmetro a temperatura a uma corrente elétrica de 0.5 mA. O campo magnético foi aplicado perpendicularmente ao plano cristalino (100) e a densidade de corrente elétrica paralelamente ao plano.

	$a(\text{Å})$	$T_c(\text{K})$	$H_{c2}(T=0)$	$\xi(\text{nm})$	Ref.
Dissertação	9.649 ± 0.001	2.61 ± 0.01	1.30 ± 0.01	16.50 ± 0.02	
Slebarski*	-	2.00	1.38	16.0	[Slebarski et al. 2014]
Mendonça-Ferreira	-	2.70	1	18.0	[Mendonça-Ferreira et al. 2019]
Welsch	9.6340	2.85	-	-	[Welsch et al. 2019]
Ban	9.6369	-	-	-	[Ban, Luo e Wang 2017]
Neha*	9.6300	3.00	-	-	[Neha et al. 2015]

Tabela 5 – Comparação entre os valores obtidos e valores relatados na literatura para o parâmetro de rede, temperatura de transição, campo crítico a temperatura nula e comprimento de coerência. *Amostras policristalinas.

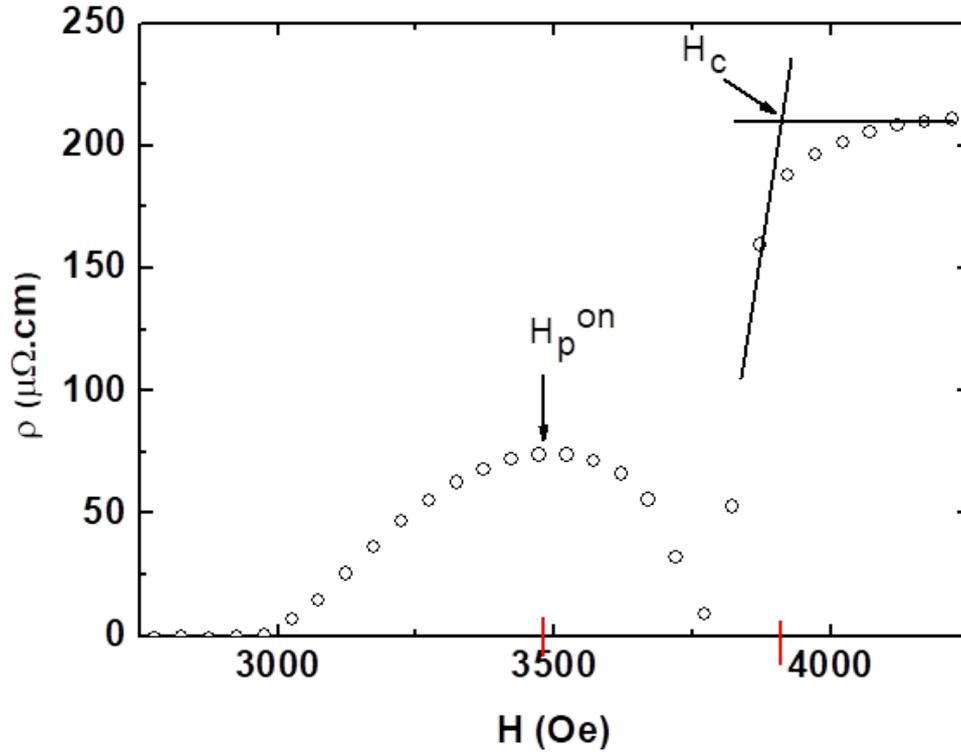


Figura 46 – Forma de obtenção do campo crítico H_c e do campo no máximo do efeito pico H_p^{on} .

extendam por uma região maior do estado supercondutor, assim a teoria não é capaz de descrever satisfatoriamente esses sistemas [Bulaevskii, Ginzburg e Sobyenin 1988].

Na Fig. 48 podemos ver uma comparação do diagrama de fase do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ com outros 3 compostos da família 3-4-13 que também apresentam o efeito pico, o $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ e $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$ [Kumar et al. 2015, Sarkar et al. 2001, Tomy, Balakrishnan e Paul 1997]. Os pontos preenchidos são os campos críticos (H_c) enquanto que os pontos abertos são dados pelos valores de campo magnético no máximo do efeito pico (H_p^{on}). O campo crítico do composto da dissertação é o menor de todos, cerca de 6 vezes menor do que o maior em comparação, o $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. A temperatura de transição também é a menor, o que torna o material mais difícil de ser estudado devido às limitações do equipamento, pois aumentando a intensidade do campo magnético aplicado a transição rapidamente passa do limite inferior de temperatura do equipamento. Para o estudo angular da resistividade elétrica foi utilizado o módulo rotador e medidas de resistência e magnetorresistência elétrica foram feitas para o intervalo de 0 a 360°. Caso a generalização proposta por Kundu *et al.* seja válida, ao variarmos o campo magnético no plano da densidade de corrente elétrica, esperamos observar um comportamento senoidal dos valores de resistividade elétrica no máximo do efeito pico, chamado de $\rho^{PE}(\theta)$.

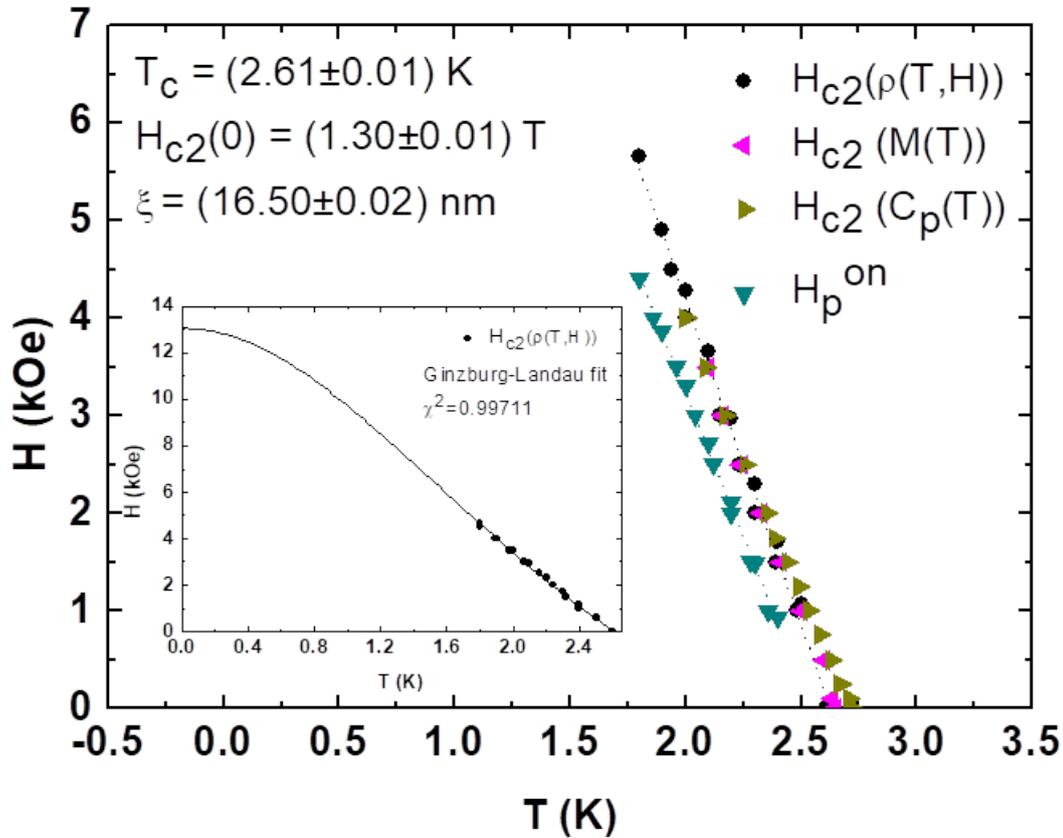


Figura 47 – Diagrama de fases de campo magnético por temperatura. Os círculos são os campos críticos nas medidas de resistividade, os triângulos invertidos são os campos magnéticos no máximo do efeito pico H_p^{on} , os triângulos para a esquerda são os pontos de transição obtidos pela magnetização e os triângulos para a direita os obtidos pelo calor específico. As linhas tracejadas são guias para os olhos. O inset mostra o ajuste da equação de Ginzburg-Landau nos dados de campo crítico do experimento de resistividade elétrica. O valor de χ^2 do ajuste foi dado por 0.99711.

Como o termo da força de Lorentz é responsável por promover o *depinning* dos vórtices magnéticos, conforme o campo magnético e a corrente elétrica se paralelizam, esse máximo tende a diminuir proporcionalmente a $\sin(\theta)$, até um valor onde essa força não seja mais suficiente para realizar o *depinning*, não gerando então a dinâmica dos vórtices e o pico de resistividade. É válido lembrar que, diferentemente das medidas de magnetização, nas medidas de resistividade a força de Lorentz é devido à corrente elétrica de blindagem e à corrente elétrica aplicada, e por isso a mesma possui intensidade suficiente para a promoção desse *depinning*. Para analisar esse efeito foram realizadas as medidas de resistividade no puck (1), onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano xy [Fig. 32], possibilitando uma variação do campo magnético no plano da corrente elétrica aplicada. Nessa conformação 0 grau indica que o

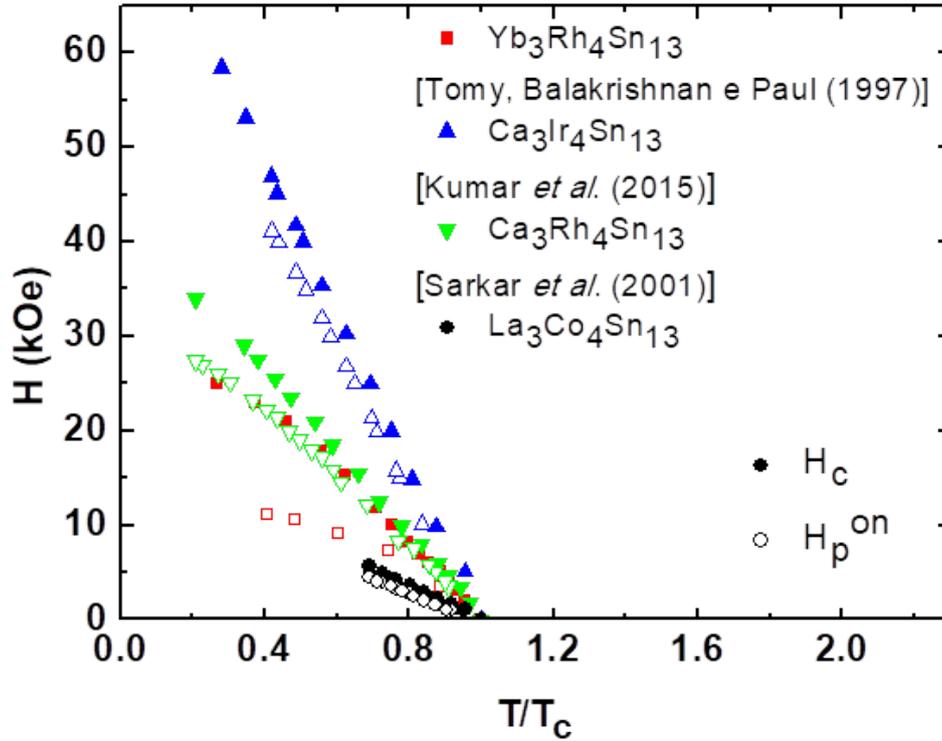


Figura 48 – Diagrama de fases de campo magnético por temperatura comparativo entre alguns materiais da família 3-4-13. Os pontos preenchidos são os campos magnéticos de transição e os pontos abertos são os campos magnéticos no máximo do efeito pico H_p^{on} . Retirado de [Kumar *et al.* 2015, Sarkar *et al.* 2001, Tomy, Balakrishnan e Paul 1997].

campo magnético é perpendicular a densidade de corrente elétrica e, portanto, 90 graus indicam que ambos são paralelos. As curvas separadas por quadrante para toda a faixa angular são mostradas na Fig. 50. Podemos ver, pelo gráfico que mostra um zoom no efeito pico, que o mesmo diminui conforme ocorre a variação angular, até o momento em que se torna nulo, próximo de 90° [Fig. 51].

É possível observar uma pequena variação no campo crítico com a variação angular do experimento. Essa variação se deu devido a problemas de estabilização de temperatura do equipamento utilizado durante as medidas. Para temperaturas próximas do limite do equipamento (1.8 - 1.95 K) ocorreram variações de poucos décimos de Kelvin durante o andamento das medidas ($\approx 0.2K$), o que levou a essas pequenas variações no campo crítico medido. Observa-se que, para a outra medida de magnetorresistência a 2.0 K [Fig. 52] essas variações não ocorreram. Portanto, a variação no campo crítico observada é devido unicamente à variação de temperatura e não a um efeito da variação angular estudada. Essa variação na temperatura não muda o comportamento geral do efeito pico com a variação angular, observado por medidas preliminares, portanto não muda a conclusão

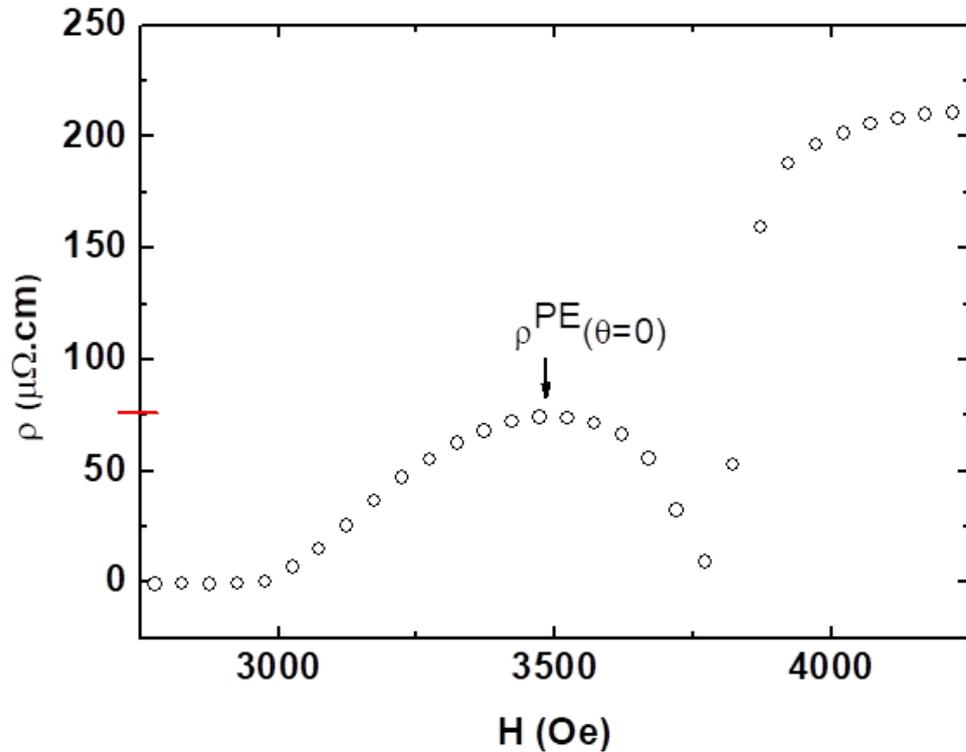


Figura 49 – Forma de obtenção do máximo do efeito pico utilizada para cada ângulo.

final do trabalho.

Após realizar as medidas do puck (1), utilizamos o CH3 do puck (2), onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano zx , para analisar o comportamento do efeito pico com a variação angular para essa conformação [Fig. 32]. Nela, como o campo magnético é sempre perpendicular a densidade de corrente elétrica, o máximo do efeito pico deve ter um comportamento constante na resistividade, visto que não há variação na força de Lorentz aplicada nos vórtices magnéticos. Controlando a intensidade do campo magnético, o processo da dinâmica dos vórtices deve ser semelhante para toda a variação angular na mesma faixa de campo magnético, gerando uma igual dissipação de energia e um pico de resistividade de mesma intensidade. As medidas, separadas por quadrante, são relatadas na Fig. 52. Observa-se pelas curvas que o efeito pico possui um comportamento quase constante com relação a intensidade máxima da resistividade, de acordo com o esperado, porém também foi observado um pequeno padrão de variação nesse comportamento, como mostrado na Fig. 53. Esse padrão pode ser inferido ao possível *twinning* existente na amostra, como mencionado nos resultados da difração de raios X de monocristal [Fig. 35].

A interpretação dos picos observados é baseada na proposta de Pippard e seu comportamento no estudo da dinâmica feito por Kundu *et al.* Ao atingir uma certa

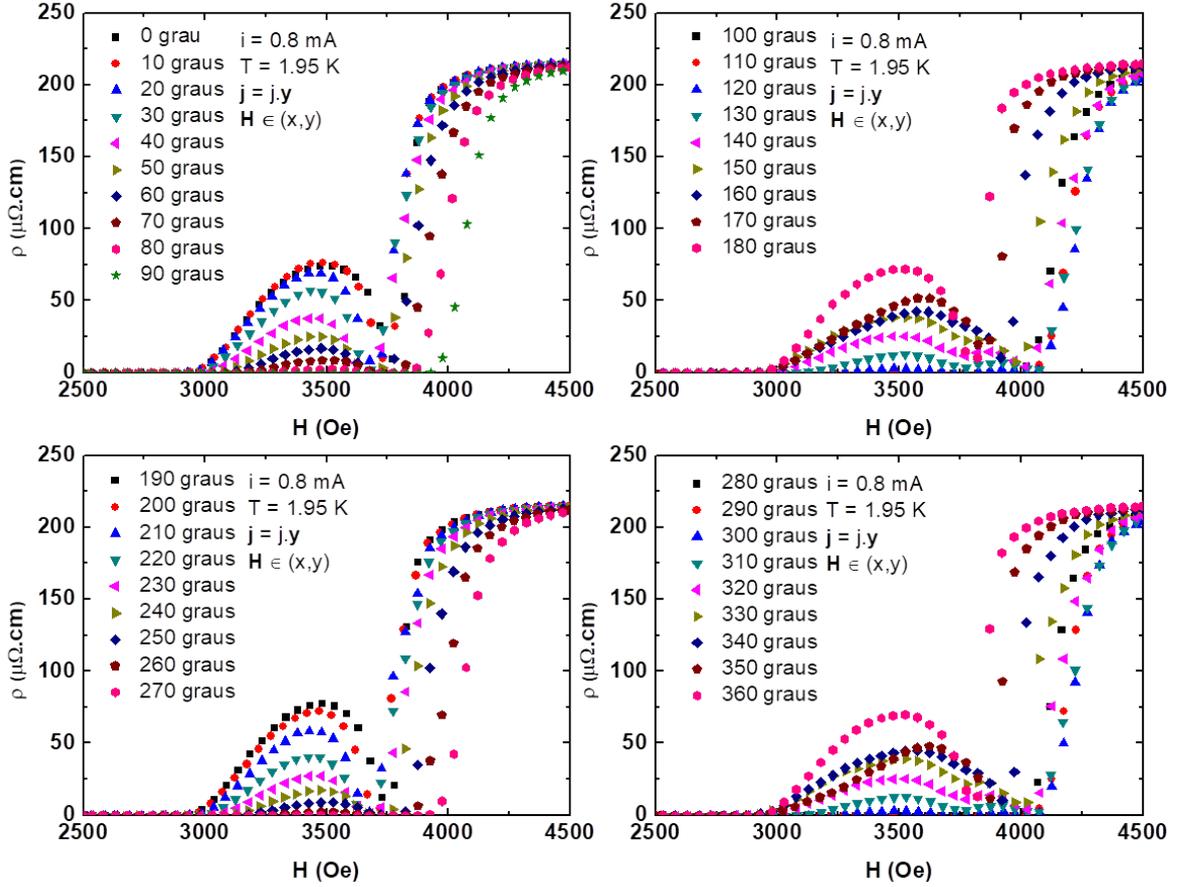


Figura 50 – Medidas de 0 a 360° separadas por quadrantes da magnetorresistência do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ no puck onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano xy .

região de intensidade do campo magnético aplicado irá ocorrer a chamada fusão da rede de vórtices, do inglês *vortex lattice melting*, que destrói a rede de Abrikosov existente devido à variação dos parâmetros elásticos da mesma. Essa dinâmica é um processo dissipativo e gera calor devido ao movimento viscoso dos vórtices, causando o pico de resistividade observado. Analisando a curva de magnetorresistência, ao diminuir o campo magnético aplicado observa-se a transição para o estado supercondutor e logo próximo ao campo crítico H_{c2} observa-se o início do pico. O máximo da força de Lorentz será dada na conformação 0 grau do experimento, onde a corrente elétrica e o campo magnético são perpendiculares. De acordo com a Eq. 3.1, devido a esse ponto de força máxima, mais vórtices magnéticos sofrerão o *depinning* devido a força resultante atuante mais intensa, causando uma dinâmica por sua vez mais intensa e gerando uma intensidade maior de resistividade no máximo do efeito pico ρ^{PE} [Fig. 49]. Essa força resultante tende a diminuir conforme o campo magnético e a corrente elétrica se paralelizam gerando uma força resultante nos vórtices menor. O efeito pico se tornará nulo a partir do momento que a força de Lorentz não seja intensa o suficiente para promover a dinâmica dos vórtices,

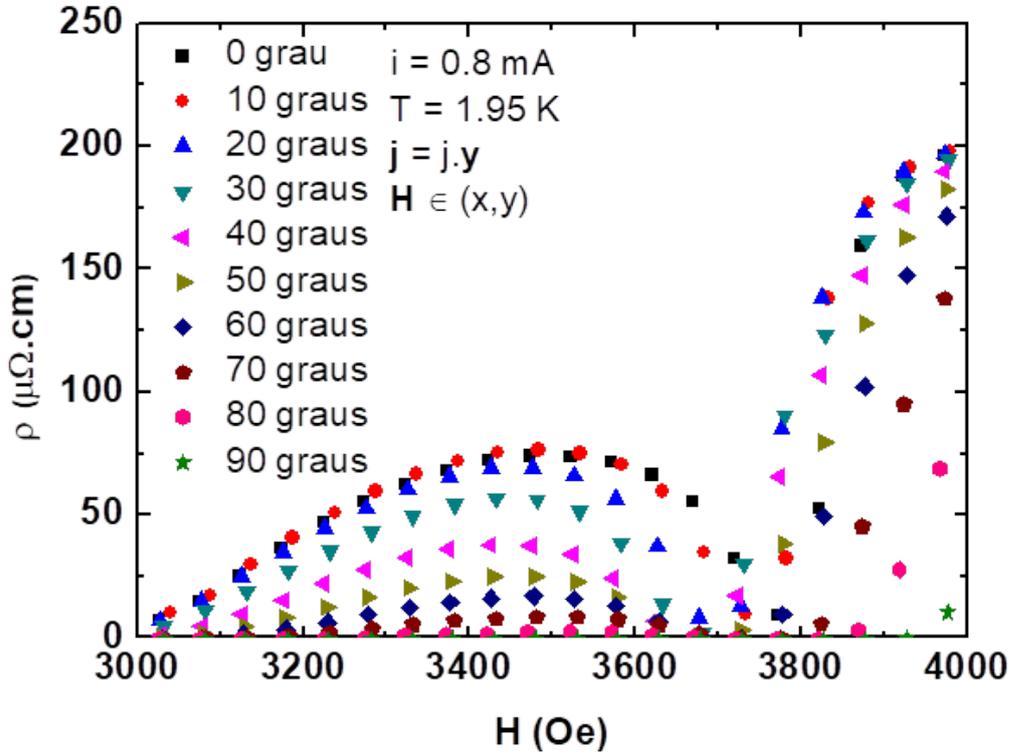


Figura 51 – Efeito pico ampliado para a conformação onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano xy . Observa-se que o efeito pico começa com uma intensidade máxima e diminui conforme ocorre a variação angular da medida.

mantendo a rede estática e não gerando o pico de resistividade. Devido a isso, para que não ocorra o efeito, a força de Lorentz não precisa ser nula, como visto nos dados resumidos da Fig. 53, onde o efeito cessa sem que a força de Lorentz seja nula. Esse efeito só ocorre nesses materiais pois eles são chamados de materiais de *pinning* fraco, onde a força de Lorentz é capaz de promover essa dinâmica antes de causar uma transição para o estado normal. Outra característica desse efeito nos materiais de *pinning* fraco é sua ocorrência próximo ao campo crítico de transição H_{c2} , o que difere a natureza desse efeito do SPM, por exemplo, onde o pico de magnetização no estado supercondutor ocorre para campos próximos do campo crítico H_{c1} .

Na Fig. 53 observa-se o máximo de resistividade do efeito pico normalizado em função da variação angular. Pode-se ver que com a variação do campo magnético no plano xy (círculos vermelhos) o valor da resistência normalizada no efeito pico sai de um máximo, na conformação de campo magnético e corrente elétrica perpendiculares, para um valor nulo, evidenciando um caráter tipo senoidal. Para as medidas onde o campo magnético aplicado varia no plano zx (triângulos azuis), os resultados mostram que o máximo da resistividade normalizada no efeito pico possui um caráter quase constante para toda

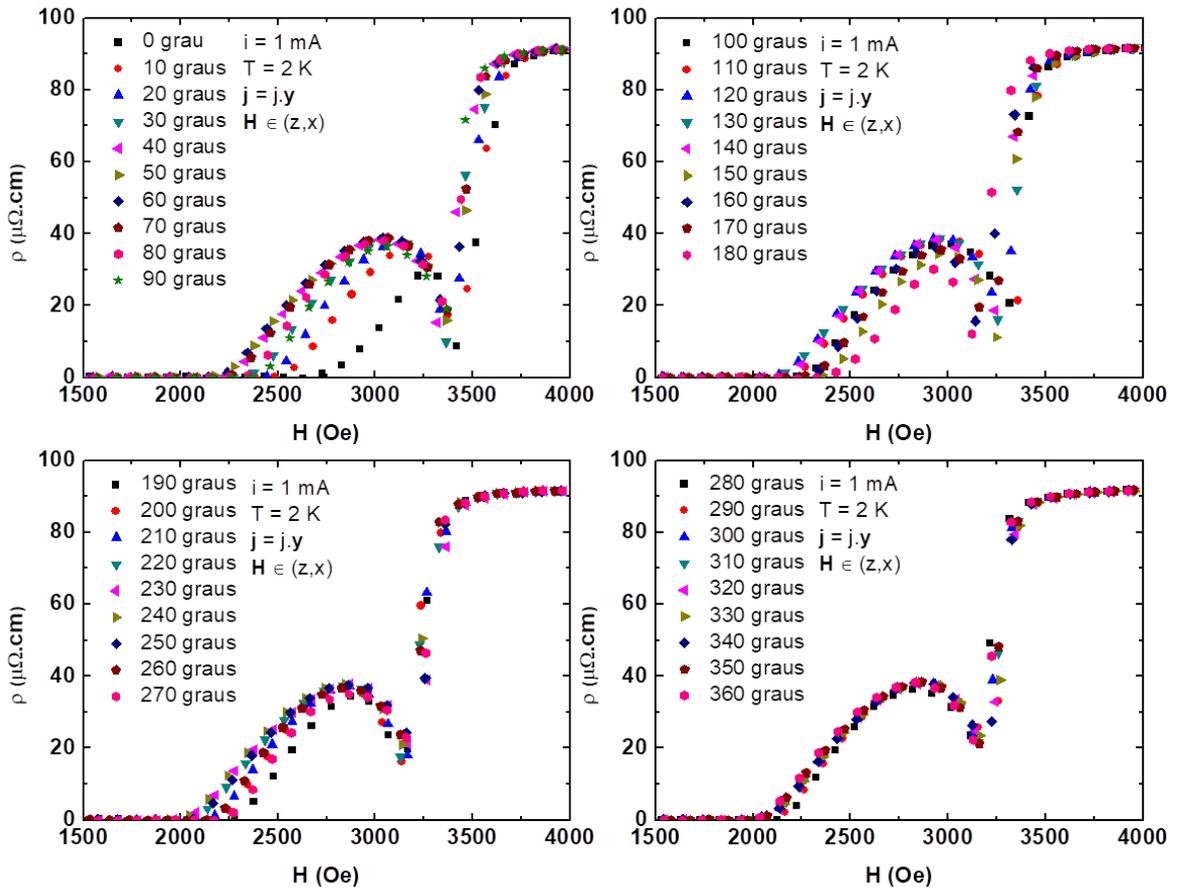


Figura 52 – Medidas de 0 a 360° separadas por quadrantes da magnetorresistência do $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ no puck onde a densidade de corrente elétrica é aplicada no eixo y e o campo magnético varia no plano zx .

a variação angular, de acordo com o esperado pela generalização de Kundu *et al.* São observadas variações periódicas para essa conformação, que é inferido ao fato da existência de *twinning* na amostra. Esses resultados mostram que a força de Lorentz é a responsável por ditar a dinâmica dos vórtices e o efeito pico nesse sistema e que o mesmo modelo de Langevin empregado no estudo de filmes finos pode ser utilizado, nesse caso, para amostras bulk.

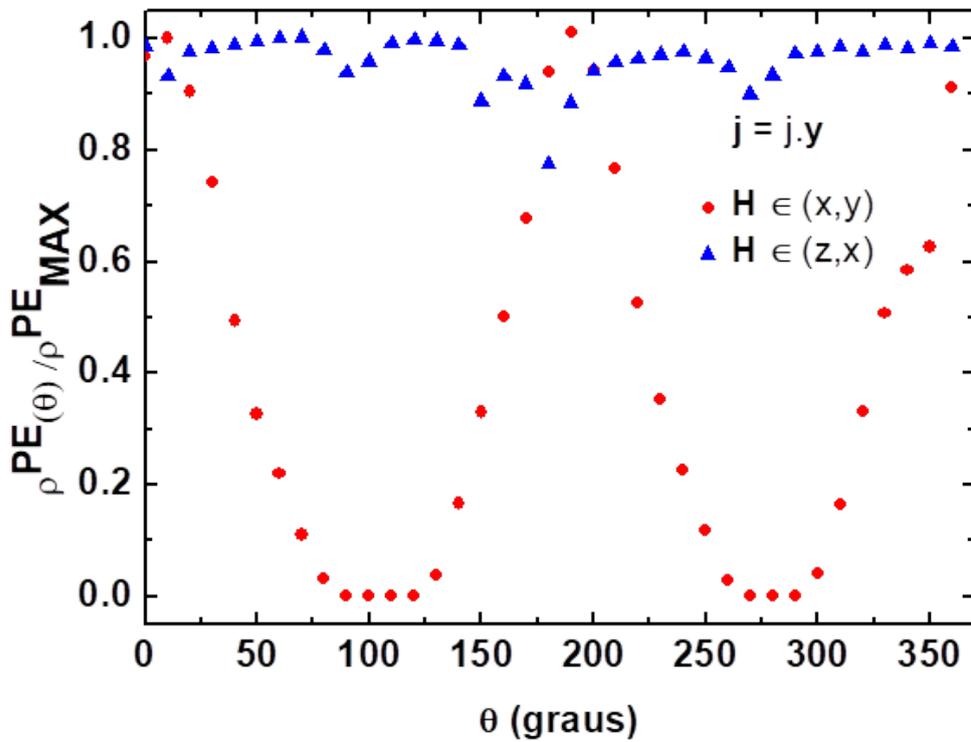


Figura 53 – Máximo do efeito pico normalizado em função do ângulo para os dois pucks utilizados. Observa-se o caráter senoidal da curva para a configuração de campo magnético variando no plano xy (círculos) e o caráter quase constante para a configuração de campo magnético variando no plano zx (triângulos). O padrão de variação observado para a configuração do campo no plano zx pode ser inferido à presença de *twinning* na amostra.

5 Conclusão

Neste trabalho foi sintetizado o composto $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ em sua forma monocristalina através do método de fluxo metálico para a caracterização do seu estado supercondutor e estudo do efeito pico em função do ângulo entre o campo magnético aplicado e a densidade de corrente elétrica. A amostra foi caracterizada estruturalmente, através da difração de raios X (DRX) e difração Laue, por medidas de transporte através de resistividade e calor específico e por magnetometria através de magnetização. A caracterização estrutural mostrou que o $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ se cristaliza na estrutura cúbica do tipo $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$, com grupo espacial $Pm-3n$. As medidas de magnetização por temperatura mostraram a transição supercondutora e que a mesma se deslocava para menores temperaturas com o aumento da intensidade do campo magnético. As medidas de calor específico mostraram que o material é um supercondutor BCS padrão tipo onda- s , com uma temperatura de transição de $T_c = 2.73$ K. O aumento da intensidade do campo magnético induz uma diminuição no salto do calor específico na transição supercondutora, o que indica um estado supercondutor menos robusto, e uma diminuição na temperatura de transição. As medidas de resistividade elétrica foram realizadas para amostras com densidade de corrente elétrica aplicada paralela ao plano cristalino (100). Os primeiros resultados, em uma conformação onde não há variação angular e o campo magnético é sempre perpendicular a corrente elétrica, foram feitas para a formação do diagrama de fases de campo magnético por temperatura e para observação do efeito pico. Ao variar a temperatura em medidas de magnetorresistência elétrica foi observada uma variação do efeito pico, dada pela variação do pico de resistividade elétrica dentro do estado supercondutor. O mesmo efeito foi observado ao variar o campo magnético em medidas da resistência em função da temperatura. Utilizando a teoria de Ginzburg-Landau para determinar o campo crítico a temperatura nula ($H_{c2}(0)$) e o comprimento de coerência (ξ) e o método de Abrikosov para determinar a temperatura de transição a campo magnético nulo, os valores encontrados foram $T_c = 2.61$ K, $H_{c2}(0) = 1.30$ T e $\xi = 16.5$ nm, próximos do encontrado na literatura para amostras também monocristalinas. Em amostras policristalinas, como visto por Slebarski *et al.*, a temperatura de transição pode chegar a 2 K [Slebarski *et al.* 2014].

As medidas angulares foram estudadas usando como base a literatura proposta por Kundu *et al.*, onde os mesmos generalizaram o estudo da dinâmica de vórtices de filmes finos 2D para amostras bulk 3D [Kundu *et al.* 2019]. Nesse estudo, a dinâmica de vórtices nesses materiais é gerada por uma força de Lorentz atuante nos mesmos de forma que, se essa dinâmica é a responsável pelo efeito pico, a mesma pode ser estudada em função da variação dessa força. A forma mais simples de variação dessa força é variar o ângulo entre os vetores que a geram, a corrente elétrica e o campo magnético. Dessa forma, uma

intensidade máxima da força de Lorentz deve gerar um pico de intensidade máxima na resistividade ρ^{PE} em uma conformação onde os vetores são perpendiculares e esse pico deve diminuir de intensidade e sumir próximo a uma conformação onde ambos são paralelos. Esse comportamento senoidal foi observado nas medidas. Além desse estudo, foram realizadas medidas onde a variação angular no equipamento não mudava a conformação entre o campo magnético e a corrente elétrica, de forma que ambos eram sempre perpendiculares. Dessas medidas foi obtido um comportamento quase constante da intensidade máxima da resistividade no efeito pico, visto que a força de Lorentz não varia nesse caso. O padrão de variação observado nessa conformação foi inferido à existência de *twinning* na amostra. Desses resultados foi concluído que o efeito pico é mediado pela força de Lorentz para essas configurações de medida, porém nada pode ser concluído caso ocorra uma variação do campo magnético fora do plano da corrente elétrica, nesse caso aplicando a corrente no eixo y e variando o campo no plano yz . Espera-se que os resultados obtidos sejam os mesmos caso as medidas fossem feitas para a corrente elétrica aplicada paralelamente a outra direção cristalina ou em uma amostra policristalina devido ao fato desse supercondutor ser do tipo onda- s e possuir um estado supercondutor isotrópico.

Possíveis planos a se seguir na área seria de estudar essa dinâmica de vórtices através de medidas de microscopia de força magnética (MFM). Por limitações de temperatura do equipamento essa medida não poderia ser feita nesse composto em específico, pois seria necessária uma temperatura menor do que o limite mínimo do mesmo para que fosse observado o efeito pico, visto que na medida de MFM não se aplica uma corrente elétrica na amostra. Dessa forma, estudar imagens da rede de vórtices em pontos fora do pico e no pico daria uma imagem da dinâmica ocorrendo, o que ainda não há relatado na literatura. Outro plano seria de estudar o efeito pico para variações de campo magnético fora do plano da densidade de corrente e tentar entender, para essa variação e além da força de Lorentz, quais os mecanismos responsáveis pelo surgimento e comportamento do efeito observado.

Referências

ABRIKOSOV, A. A. On the Magnetic properties of superconductors of the second group. *Sov. Phys. JETP*, v. 5, p. 1174–1182, 1957. Disponível em: <<https://elibrary.ru/item.asp?id=21757785>>. Citado na página 4.

AHMAD, D. et al. Doping dependence of the vortex dynamics in single-crystal superconducting NaFeCo_xAs. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 30, n. 10, p. 105006, 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-6668/aa7ec3>>. Citado na página 22.

ANNETT, J. F. *Superconductivity, superfluids and condensates*. Oxford: Oxford Univ. Press, 2004. (Oxford master series in condensed matter physics). Disponível em: <<https://cds.cern.ch/record/730995>>. Citado na página 15.

AOKI, D. et al. Unconventional superconductivity in UTe₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 34, n. 24, p. 243002, 2022. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/ac5863>>. Citado na página 5.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Cengage Learning, 1976. Disponível em: <<https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1977PhT....30R..61A/abstract>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 10 e 54.

BAN, W. J.; LUO, J. L.; WANG, N. L. Revealing correlation effect of Co 3d electrons in La₃Co₄Sn₁₃ and Ce₃Co₄Sn₁₃ by infrared spectroscopy study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 29, n. 40, p. 405603, 2017. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1361-648X/aa7ef8>>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 58.

BANERJEE, S. et al. Disordered type-II superconductors: a universal phase diagram for low-T_c systems. *Physica C: Superconductivity*, v. 355, n. 1, p. 39–50, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453400017676>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 25 e 27.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 108, p. 1175–1204, 1957. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.108.1175>>. Citado 3 vezes nas páginas 3, 17 e 29.

BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 8, p. 250–253, 1962. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.8.250>>. Citado na página 22.

BEAN, C. P. Magnetization of high-field superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 36, p. 31–39, 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.36.31>>. Citado na página 22.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, v. 64, p. 189–193, 1986. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF01303701>>. Citado na página 4.

BENNEMANN, K. H.; KETTERSON, J. B. (Ed.). *Superconductivity: Vol I - Conventional and Unconventional Superconductors*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. v. 1. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-540-73253-2>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 27.

BLANC, M. L.; LITTLE, W. *Proceedings of the VII International Conference on Low Temperature Physics*, 1960. University of Toronto Press, 1960. Citado na página 25.

BRANDT, E. H. Elastic energy of the vortex state in type II superconductors. I. High inductions. *Journal of Low Temperature Physics*, Springer, v. 26, n. 5, p. 709–733, 1977. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00654876>>. Citado na página 23.

BRANDT, E. H. Elastic and plastic properties of the flux-line lattice in type-II superconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 34, p. 6514–6517, 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.6514>>. Citado na página 23.

BRANICIO, P. S. Introdução à supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do MgB₂: uma abordagem didática. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, scielo, v. 23, p. 381 – 390, 2001. Disponível em: <http://old.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172001000400004&nrm=iso>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 5.

BULAEVSKII, L.; GINZBURG, V.; SOBYANIN, A. Macroscopic theory of superconductors with small coherence length. *Physica C: Superconductivity*, v. 152, n. 5, p. 378–388, 1988. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145348890041X>>. Citado na página 59.

CANFIELD, P. C.; FISK, Z. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philosophical Magazine B*, Taylor Francis, v. 65, n. 6, p. 1117–1123, 1992. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/13642819208215073>>. Citado na página 33.

CARNEIRO, F. B. et al. Unveiling charge density wave quantum phase transitions by x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 101, p. 195135, 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.195135>>. Citado 2 vezes nas páginas 26 e 28.

CHEN, X. et al. Highly robust reentrant superconductivity in CsV₃Sb₅ under pressure. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, v. 38, n. 5, p. 057402, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2F0256-307x/38/5/057402>>. Citado na página 1.

CHEUNG, Y. W. et al. Second-order structural transition in the superconductor La₃Co₄Sn₁₃. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 93, p. 241112, 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.93.241112>>. Citado na página 53.

COLLAVE, J. et al. Electrical resistivity under extreme conditions in the Ce₃Ir₄Sn₁₃ heavy fermion compound. *Solid State Communications*, v. 177, p. 132–135, 2014. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109813004894>>. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.

DEGUCHI, K. et al. Gap structure of the spin-triplet superconductor Sr₂RuO₄ determined from the field-orientation dependence of the specific heat. *Phys. Rev. Lett.*, American

Physical Society, v. 92, p. 047002, 2004. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.047002>>. Citado na página 15.

DEW-HUGHES, D. Flux pinning mechanisms in type II superconductors. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, Taylor Francis, v. 30, n. 2, p. 293–305, 1974. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786439808206556>>. Citado na página 21.

FEYERHERM, R. et al. Competition between magnetism and superconductivity in CeCu₂Si₂. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 56, p. 699–710, 1997. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.56.699>>. Citado na página 1.

FOSSHEIM, K. *Superconducting Technology: 10 Case Studies*. WORLD SCIENTIFIC, 1991. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/1380>>. Citado na página 1.

FUNDAMENTAL Properties of Superconductors. In: SUPERCONDUCTIVITY. John Wiley & Sons, Ltd, 2004. cap. 1, p. 11–71. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527618507.ch1>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 19.

GINZBURG, V. L.; ANDRYUSHIN, E. A. *Superconductivity*. Revised. WORLD SCIENTIFIC, 2004. Disponível em: <<https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/5580>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 11.

GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, v. 20, p. 1064–1082, 1950. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080105864500353?via3Dihub>>. Citado na página 3.

GOR'KOV, L. P. Microscopic derivation of the ginzburg-landau equations in the theory of superconductivity. *Sov. Phys. - JETP (Engl. Transl.); (United States)*, 1959. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/7264935>>. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 17.

GRIESSEN, R. et al. Evidence for mean free path fluctuation induced pinning in YBa₂Cu₃O₇ and YBa₂Cu₄O₈ films. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 72, p. 1910–1913, 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.1910>>. Citado na página 21.

GUO, J. et al. Superconductivity in the iron selenide K_xFe₂Se₂ (0 ≤ x ≤ 1.0). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 180520, 2010. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.180520>>. Citado na página 5.

HESS, H. F. et al. Scanning-tunneling-microscope observation of the abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 62, p. 214–216, 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.62.214>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 19.

HSU, F.-C. et al. Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 105, n. 38, p. 14262–14264, 2008. Disponível em: <<https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0807325105>>. Citado na página 5.

KAMIHARA, Y. et al. Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs (x = 0.050.12) with T_c = 26 K. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 11, p. 3296–3297, 2008. PMID: 18293989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja800073m>>. Citado na página 5.

KRAMER, E. J. Scaling laws for flux pinning in hard superconductors. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 44, n. 3, p. 1360–1370, 1973. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1662353>>. Citado na página 25.

KUMAR, S. et al. Elucidation of peak effect phenomenon in a single crystal of superconducting $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. *AIP Conference Proceedings*, v. 1665, n. 1, p. 130009, 2015. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4918157>>. Citado 4 vezes nas páginas 17, 1, 59 e 61.

KUMAR, S. et al. Vortex phase diagram study in the superconductor $\text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 10, p. 106002, 2018. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/aad99b>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 26.

KUNDU, H. K. et al. Effect of dimensionality on the vortex dynamics in a type-II superconductor. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 100, p. 174501, 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.174501>>. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 67.

LABUSCH, R. Elastische konstanten des flußfadengitters in supraleitern zweiter art. *physica status solidi (b)*, v. 19, n. 2, p. 715–719, 1967. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.19670190222>>. Citado na página 23.

LABUSCH, R. Elastic constants of the fluxoid lattice near the upper critical field. *physica status solidi (b)*, v. 32, n. 1, p. 439–442, 1969. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.19690320145>>. Citado na página 23.

LARKIN, A.; OVCHINNIKOV, Y. Pinning in Type II superconductors. *Journal of Low Temperature Physics*, v. 34, p. 409–428, 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF00117160>>. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 25.

LIU, H. F. et al. Partially gapped Fermi surfaces in $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ revealed by nuclear magnetic resonance. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 115113, 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.115113>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 27.

LONDON, F.; LONDON, H.; LINDEMANN, F. A. The electromagnetic equations of the supraconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences*, v. 149, n. 866, p. 71–88, 1935. Disponível em: <<https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rspa.1935.0048>>. Citado na página 3.

LUO, X. G. et al. Crystal structure, physical properties and superconductivity in $\text{A}_x\text{Fe}_2\text{Se}_2$ single crystals. *New Journal of Physics*, v. 13, n. 5, p. 053011, 2011. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/13/5/053011>>. Citado na página 5.

MATSUSHITA, T. et al. *Flux pinning in superconductors*. Springer, 2007. v. 164. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-3-540-44515-9>>. Citado 4 vezes nas páginas 13, 14, 12 e 23.

MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer effekt bei eintritt der supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften*, v. 21, n. 44, p. 787–788, 1933. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01504252>>. Citado na página 3.

MENDONÇA-FERREIRA, L. et al. Pressure effects on the structural and superconducting transitions in $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier BV, v. 773, p. 34–39, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818334765>>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 28, 29 e 58.

NEHA, P. et al. Improved superconducting properties of $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ with indium substitution. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 665, p. 333–338, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838816300767>>. Citado 4 vezes nas páginas 15, 29, 31 e 45.

NEHA, P. et al. Synthesis and characterization of $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ superconductor. *AIP Conference Proceedings*, v. 1665, n. 1, p. 130034, 2015. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4918182>>. Citado na página 58.

OLIVEIRA, I. S. *Introdução à física do estado sólido*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 37.

ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. d. on the change of the electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc. v. the disappearance of the resistance of mercury. In: GAVROGLU, K.; GOUDAROULIS, Y. (Ed.). *Through Measurement to Knowledge: The Selected Papers of Heike Kamerlingh Onnes 1853–1926*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. p. 264–266. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2079-8_16>. Citado na página 3.

ONNES, H. K. The liquefaction of helium. In: GAVROGLU, K.; GOUDAROULIS, Y. (Ed.). *Through Measurement to Knowledge: The Selected Papers of Heike Kamerlingh Onnes 1853–1926*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. p. 164–187. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-009-2079-8_7>. Citado na página 3.

OSTERMANN, F. *Supercondutividade*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 14, 1 e 21.

PAGLIONE, J.; GREENE, R. L. High-temperature superconductivity in iron-based materials. *Nature Physics*, Springer Science and Business Media LLC, v. 6, n. 9, p. 645–658, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nphys1759>>. Citado na página 5.

PIPPARD, A. B. A possible mechanism for the peak effect in type II superconductors. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, Taylor Francis, v. 19, n. 158, p. 217–220, 1969. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786436908217779>>. Citado na página 25.

PIRES, M. A. et al. Crystal structure and physical properties of $\text{Gd}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ intermetallic antiferromagnet. *Journal of Applied Physics*, v. 99, n. 8, p. 08J311, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2173937>>. Citado na página 26.

RAI, B. K. et al. Superconductivity in single crystals of $\text{Lu}_3\text{T}_4\text{Ge}_{13-x}$ (T = Co, Rh, Os) and $\text{Y}_3\text{T}_4\text{Ge}_{13-x}$ (T = Ir, Rh, Os). *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 7, p. 2488–2494, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm504658h>>. Citado na página 26.

REMEIKA, J. et al. A new family of ternary intermetallic superconducting/magnetic stannides. *Solid State Communications*, v. 34, n. 12, p. 923–926, 1980. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109880910996>>. Citado na página 5.

SALEM-SUGUI, S. et al. Flux dynamics associated with the second magnetization peak in the iron pnictide $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 054513, 2010. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.054513>>. Citado na página 22.

SÁNCHEZ-BAJO, F.; CUMBREIRA, F. L. The use of the pseudo-voigt function in the variance method of x-ray line-broadening analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v. 30, n. 4, p. 427–430, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889896015464>>. Citado na página 37.

SARKAR, S. et al. The second magnetization peak and the peak effect phenomenon in the superconductor $\text{Ca}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. *Physica C: Superconductivity*, v. 356, n. 3, p. 181–191, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453401001526>>. Citado 4 vezes nas páginas 17, 1, 59 e 61.

SATO, H. et al. Magnetic and transport properties of $\text{RE}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$. *Physica B: Condensed Matter*, v. 186–188, p. 630–632, 1993. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145269390657R>>. Citado na página 26.

ŚLEBARKI, A. et al. Superconductivity of $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$: a comparative study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 89, p. 125111, 2014. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.89.125111>>. Citado 5 vezes nas páginas 26, 29, 53, 58 e 67.

ŚLEBARKI, A. et al. Study of d-electron correlations in skutterudite-related $\text{Ce}_3\text{M}_4\text{Sn}_{13}$ ($\text{M}=\text{Co}$, Ru , and Rh). *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 035101, 2015. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.035101>>. Citado na página 27.

ŚLEBARKI, A. et al. Superconductivity in the presence of disorder in skutterudite-related $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$ and $\text{La}_3\text{Ru}_4\text{Sn}_{13}$ compounds: Electrical transport and magnetic studies. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 646, p. 866–872, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S09255838815303121>>. Citado 3 vezes nas páginas 15, 30 e 31.

SILSBEE, F. B. A note on electrical conduction in metals at low temperatures. *Journal of the Washington Academy of Sciences*, JSTOR, v. 6, n. 17, p. 597–602, 1916. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/24521242>>. Citado na página 14.

SNYDER, R. L. Analytical profile fitting of x-ray powder diffraction profiles in rietveld analysis. *The Rietveld Method*, IUCr Monographs on Crystallography, v. 1, p. 111–131, 1993. Citado na página 37.

SUNDAR, S. et al. Coexistence of ferromagnetic fluctuations and superconductivity in the actinide superconductor UTe_2 . *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 100, p. 140502, 2019. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.100.140502>>. Citado na página 5.

SUNDAR, S. et al. Plastic pinning replaces collective pinning as the second magnetization peak disappears in the pnictide superconductor $\text{Ba}_{0.75}\text{K}_{0.75}\text{Fe}_2\text{As}_2$. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 95, p. 134509, 2017. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.134509>>. Citado na página 22.

TINKHAM, M. *Introduction to Superconductivity*. 2. ed. Dover Publications, 2004. Paperback. Disponível em: <<http://www.worldcat.org/isbn/0486435032>>. Citado na página 15.

TOMY, C.; BALAKRISHNAN, G.; PAUL, D. Regions of enhanced pinning in the mixed state of the superconductor $\text{Yb}_3\text{Rh}_4\text{Sn}_{13}$. *Physica C: Superconductivity*, v. 280, n. 1, p. 1–8, 1997. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145349700172X>>. Citado 4 vezes nas páginas 17, 1, 59 e 61.

TSUTSUMI, Y. et al. A spin triplet superconductor UPt_3 . *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 81, n. 7, p. 074717, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.81.074717>>. Citado na página 15.

VEIGA, L. S. I. et al. Possible quantum fluctuations in the vicinity of the quantum critical point of $(\text{Sr}, \text{Ca})_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ revealed by high-energy x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 101, p. 104511, 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.104511>>. Citado na página 26.

VEIGA, L. S. I. et al. Possible quantum fluctuations in the vicinity of the quantum critical point of $\text{Sr}, \text{Ca}_3\text{Ir}_4\text{Sn}_{13}$ revealed by high-energy x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 101, p. 104511, 2020. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.101.104511>>. Citado na página 28.

VOLODIN, A. et al. Imaging of vortices in conventional superconductors by magnetic force microscopy. *Physica C: Superconductivity*, v. 332, n. 1, p. 156–159, 2000. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453499006590>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 20.

WELSCH, J. et al. Second-order charge-density-wave transition in single crystals of $\text{La}_3\text{Co}_4\text{Sn}_{13}$. *Phys. Rev. Mater.*, American Physical Society, v. 3, p. 125003, 2019. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.3.125003>>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 58.

WRIGHT, D. A. et al. Low-temperature specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 0.2$: evidence for *d*-wave pairing. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 82, p. 1550–1553, 1999. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.1550>>. Citado na página 15.

WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 58, p. 908–910, 1987. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908>>. Citado na página 4.

ZHI-AN, R. et al. Superconductivity at 55K in iron-based *f*-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$. *Chinese Physics Letters*, Chin. Phys. Lett., v. 25, n. 6, p. 2215–2216, 2008. Disponível em: <http://cpl.iphy.ac.cn/EN/abstract/article_43504.shtml>. Citado na página 5.

ZHONG, G.; LEI, X.; MAO, J. Chemical bonding, electronic, and magnetic properties of $R_3Co_4Sn_{13}$ intermetallics (R=La, Ce, Sm, Gd, and Tb): density functional calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 094424, 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.094424>>. Citado 3 vezes nas páginas 29, 30 e 53.