

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

O Estudo do Limite de Transporte  
Interfilamentar de Supercorrentes em  
Amostras Supercondutoras de BSCCO

Cesar Vanderlei Deimling

Orientador: Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos obrigatórios para a obtenção do título de Mestre em Física.

São Carlos

Março de 2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

D324el

Deimling, Cesar Vanderlei.

O estudo do limite de transporte interfilamentar de supercorrentes em amostras supercondutoras de BSCCO / Cesar Vanderlei Deimling. -- São Carlos : UFSCar, 2006.  
87 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Supercondutividade. 2. Corrente crítica. 3. BiSrCaCuO – filamentar. I. Título.

CDD: 537.623 (20ª)

## *Agradecimentos*

*- Ao professor Dr. Wilson Aires Ortiz, por ter zelosamente me orientado, exercendo esta tarefa com muita dedicação e competência. É um privilégio ser orientado por uma pessoa tão experiente.*

*- À professora Florinda Mendes Costa e sua aluna Dra. Maria de Fátima Guerreiro Carrasco, da Universidade de Aveiro, pelas excelentes amostras cedidas aos meus cuidados.*

*- Ao professor Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, por ter me encaminhado ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo e ter me ensinado os primeiros fundamentos de supercondutividade. Além de um profissional exemplar, um grande amigo e conselheiro.*

*- Aos técnicos Claudio Marcio Raffa e Ivan Ortega, que me auxiliaram em muitos trabalhos, inclusive na montagem do "sputter", muito obrigado.*

*- A todos os amigos no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, alunos e professores. É uma honra participar de um grupo de pesquisas tão unido.*

*- Aos amigos, técnicos e professores Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, pela ajuda na deposição de ouro por "sputtering" usado nas inúmeras tentativas para obtermos contatos elétricos de boa qualidade nas amostras.*

*- Ao meu Pai, minha Mãe e meus Irmãos, por terem me apoiado nos meus estudos. Obrigado pelos inúmeros conselhos nos momentos difíceis, que não foram poucos. Sei que sem a vossa presença ativa minha jornada teria sido mais difícil ou até mesmo impossível.*

*- À agência CAPES, pela bolsa concedida para a realização deste trabalho.*

*- A Deus, pela saúde recebida, pelas inúmeras bênçãos e graças concedidas.*

*“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, se eu não tiver amor, sou como o bronze que soa, ou como o címbalo que retine.*

*Mesmo que eu tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência; mesmos que tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tiver amor, não sou nada”.*

Primeira Carta do Apóstolo Paulo aos Coríntios (13,1-2)

## Resumo

Neste trabalho, estudamos o comportamento da linha  $H^*(T)$  em amostras filamentosas de BSCCO, crescidas pela técnica LFZ, *Laser Floating Zone*. Estudada previamente em outros espécimes preparados por rotas específicas - por exemplo, amostras de  $MgB_2$  deficientes em Mg; de YBCO preparadas pela técnica Sol-Gel; ou amostras policristalinas de Nb - a fronteira  $H^*(T)$  delimita a região do diagrama de fases magnéticas acima da qual a densidade de corrente crítica intergranular torna-se nula.

A linha  $H^*(T)$  é uma característica extrínseca, dependente da preparação e do posterior tratamento térmico das amostras, sendo observada apenas em espécimes que apresentam uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, que pode ser obtida a partir do controle de propriedades tais como a granularidade.

Medidas de suscetibilidade-ac em função da temperatura foram realizadas, para diferentes valores do campo magnético de excitação, encontrando-se um ponto,  $T^*$ , acima do qual a suscetibilidade-ac independe da intensidade do campo magnético de excitação. Isto significa que acima de  $T^*$  apenas as regiões intrafilamentosas são capazes de transportar supercorrentes. Relacionando as medidas magnéticas com os resultados das medidas de transporte elétrico usando duas técnicas diferentes – quatro terminais e transformador de fluxo – constatamos uma total similaridade entre  $T^*$  e a temperatura

crítica de *offset*,  $T_c^{off}$ . Verificamos ainda que  $T^*$  depende do campo  $H$ , de modo que o diagrama de fases  $HxT$  inclui a fronteira extrínseca  $H^*(T)$ , característica da amostra. A inclusão das linhas  $H_{irr}(T)$  e  $H_{c2}(T)$ , que são características do material, no mesmo diagrama  $HxT$ , permite situar a linha extrínseca no cenário composto pelas fronteiras intrínsecas do material.

Medidas de relaxação temporal da resistividade e da magnetização evidenciam que os vórtices penetrados têm menor mobilidade na região que fica abaixo da fronteira  $H^*(T)$ , confirmando a expectativa inicial de que o espaço intergranular que margeia os grãos de um sistema com granularidade controlada, pode constituir-se em um arranjo para a ancoragem eficiente de fluxo magnético, o que ocorre de fato na região delimitada superiormente por  $H^*(T)$ , na qual as correntes críticas intergranulares são diferentes de zero.

É notável que amostras diferentes tenham apresentado fronteiras  $H^*(T)$  praticamente coincidentes, o que reforça a previsão de que a linha estudada tenha caráter universal, desde que a amostra satisfaça o critério de exibir uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares.

## Abstract

In this work, we have studied the behavior of the line  $H^*(T)$  in filamentary samples of BSCCO, which were grown by the LFZ technique, *Laser Floating Zone*. Previously studied in other specimens prepared by specific routes – for example, samples of Mg-deficient  $\text{MgB}_2$ ; YBCO prepared by the Sol-Gel technique; or polycrystalline samples of Nb – the  $H^*(T)$  frontier defines the region in the magnetic phase diagram above which the intergranular critical current density vanishes.

The  $H^*(T)$  line is an extrinsic feature, dependent on the preparation and subsequent heat treatment of the samples, observed only in specimens having a narrow intergranular critical current distribution, which can be obtained controlling properties such as granularity.

Measurements of ac-susceptibility as a function of temperature has been performed, for different values of the magnetic excitation field, from which a point was determined,  $T^*$ , above which the ac-susceptibility is independent of the intensity of the magnetic excitation field. This means that, above  $T^*$ , only the intrafilamentary regions are able to transport supercurrents. Relating the magnetic measurements with results of transport measurements – four terminals and flux transformer – we have found a complete similarity between  $T^*$  and the offset critical temperature,  $T_c^{off}$ . We have also verified that  $T^*$  depends

on the field  $H$ , so that the magnetic phase diagram includes an extrinsic frontier  $H^*(T)$ , confirming the original expectation that the intergranular space surrounding the grains of a system with controlled granularity, may constitute an efficient set of pinning centers for magnetic flux, what occurs, in fact, in the region to which  $H^*(T)$  is an upper bound, where the intergranular critical currents are nonzero.

It is quite impressive that different samples present practically coincident  $H^*(T)$  frontiers, what reinforces the prediction that the studied line has a universal character, as long as the sample fulfills the criterion of exhibiting a narrow intergranular critical current distribution.



# Índice de Figuras

Figura 1: Diagrama de fases esquemático de supercondutores do tipo I e II. ....	6
Figura 2: Representação de isotermas de magnetização em função do campo magnético para supercondutores do tipo I e II. ....	6
Figura 3: Microscopia de tunelamento, para o material NbSe <sub>2</sub> , em campo H = 10 kOe, em temperatura T = 1.8 K, revelando a rede de Abrikosov, conforme a Ref. 7. ....	7
Figura 4: (a) Perfil de penetração do campo magnético com ênfase na profundidade de penetração de London $\lambda$ , em (b). ....	13
Figura 5: Representação esquemática da penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean. ....	15
Figura 6: Representação da estrutura cristalina do Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>1</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>8</sub> . ....	19
Figura 7: Gráfico da suscetibilidade em função do campo, mostrando também o ajuste da expressão para um padrão de Faunhofer (Eq. 30). ....	24
Figura 8: Representação da suscetibilidade-dc em função da temperatura, para as respostas correspondentes às regiões inter e intragranular, revelando o Efeito Meissner Paramagnético na soma das respostas. ....	26
Figura 9: Esboço representando um diagrama de fases magnéticas dando ênfase à linha H <sub>irr</sub> (T). ....	28

Figura 10: Fotografia da estação MPMS do GSM. ....	30
Figura 11: Isoterma de magnetização em função do campo magnético, para a amostra de BSCCO-2212, indicando $H_{irr}$ , $H_{c1}$ e $\Delta M$ . ....	33
Figura 12: Medida da $M \times T$ com campo magnético de 10 Oe em uma amostra de BSCCO-2212, revelando $T_{irr}$ e $T_c$ . ....	34
Figura 13: Gráfico da suscetibilidade-ac em função da temperatura para a amostra de BSCCO-2212, indicando o ponto $T^*$ . ....	36
Figura 14: Medidas de relaxação magnética para temperaturas abaixo e acima de $T^*$ para uma amostra de $MgB_2$ , deficiente de Mg. ....	39
Figura 15: Fotografia da estação PPMS do GSM. ....	40
Figura 16: Representação da montagem da técnica de transformador de fluxo, na geometria radial, onde a corrente elétrica percorre o diâmetro da amostra. ....	41
Figura 17: Representação da montagem da técnica de transformador de fluxo, na geometria axial, onde a corrente elétrica percorre o eixo “c” da amostra. ....	42
Figura 18: Ilustração dos métodos usados na determinação de temperatura crítica. ....	43
Figura 19: Esquema ilustrando a técnica LFZ. ....	49
Figura 20: Fibra crescida pela técnica LFZ. ....	50
Figura 21: Difratoograma de uma amostra moída que partiu da composição nominal de BSCCO-2224. ....	52
Figura 22: Difratoograma de uma amostra moída que partiu da composição nominal de BSCCO-2224 após o tratamento térmico. ....	53
Figura 23: Microestrutura da secção axial de uma amostra de composição nominal 2212, crescida pela técnica LFZ. ....	54

Figura 24: Micrografia de uma amostra com composição nominal BSCCO-2224 crescida pela técnica EALFZ em (A), mostrando alguns detalhes em (B). .....	55
Figura 25: Microestrutura da secção axial de uma amostra de composição nominal 2224, crescida pela técnica EALFZ, após o tratamento térmico(A), com detalhes em (B). .....	56
Figura 26: Medida da magnetização em função da temperatura, pelo procedimento FC, da amostra BSCCO-2212, indicando o Efeito Meissner Paramagnético. ....	59
Figura 27: Medida da magnetização em função da temperatura, para a mostra BSCCO-2224, mostrando a temperatura de irreversibilidade. ....	60
Figura 28: Medida da magnetização em função da temperatura, para a mostra BSCCO-2224, mostrando a transição supercondutora dupla. ....	61
Figura 29: Medida da magnetização em função do campo magnético, para a amostra de BSCCO-2212, mostrando $H_{c1}(T)$ . ....	62
Figura 30: Medida da suscetibilidade-ac, em um campo $H = 500$ Oe, para a amostra BSCCO-2224 determinando $T^*$ . ....	63
Figura 31: Medida da componente $\chi''$ da suscetibilidade-ac em função do campo de excitação, em varias temperaturas abaixo de $T^*$ , para a amostra de BSCCO-2212. ....	65
Figura 32: Medida de magnetização em função do tempo para amostra BSCCO-2212. ....	66
Figura 33: Normalização da relaxação magnética para a amostra BSCCO-2212. ....	67
Figura 34: Medida da Magnetização em função do tempo para a amostra de BSCO-2224. ....	68
Figura 35: Normalização da relaxação magnética para a amostra BSCCO-2224. ....	69
Figura 36: Medida da resistência elétrica em função da temperatura, em um campo magnético remanente, para a amostra BSCCO-2224. ....	71

Figura 37: Medida da resistência em função da temperatura para vários campos magnéticos, aplicando uma corrente elétrica de 5 mA, para a amostra de BSCCO-2224. ....	72
Figura 38: Medida da resistência em função da temperatura em um campo magnético remanente, para várias correntes elétricas, na amostra de BSCCO-2224. ....	73
Figura 39: Medida da resistência em função da temperatura, para varias correntes aplicadas na amostra de BSCCO-2212. ....	75
Figura 40: Derivada da resistência em relação à temperatura ( $dR/dT$ ), plotada em função da temperatura, para a amostra de BSCCO-2212. ....	76
Figura 41: Medida da relaxação temporal da resistência elétrica, para a amostra de BSCCO-2224, com corrente elétrica de 5 mA, campo de 500 Oe. ....	77
Figura 42: Diagrama de fases magnéticas da amostra BSCCO-2224. ....	79
Figura 43: Diagrama de fases magnéticas para a amostra BSCCO-2212. ....	81
Figura 44: Comparação entre as linhas $H^*(T)$ das amostras BSCCO-2212 e BSCCO-2224. ....	82

# Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>1 SUPERCONDUTORES TIPO II</b>	<b>5</b>
1.1 Estado Misto	5
1.2 A teoria de Ginzburg-Landau	8
1.3 A penetração do campo magnético	12
1.4 Quantização do Fluxo	17
1.5 Estrutura Cristalográfica	18
1.6 Sistemas Supercondutores com Estreita Distribuição de Correntes	
Críticas Intergranulares	21
1.7 Linha de Irreversibilidade	27
<b>2 MÉTODOS E MEDIDAS</b>	<b>30</b>
2.1 Medidas Magnéticas	30
2.1.1 Medidas de Magnetização	32

2.1.2 Medidas de Suscetibilidade	35
2.1.3 Medidas de Relaxação	38
2.2 Medidas de Transporte Elétrico	40
2.3 Difração de Raios-X	44
2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
<b>3 PROCEDÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS</b>	<b>48</b>
3.1 A técnica LFZ	48
3.2 A técnica EALFZ	50
3.3 Difração de Raios-X	51
3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>57</b>
4.1 Medidas Magnéticas	57
4.2 Medidas de Transporte Elétrico	69
4.3 Construção do Diagrama de Fases Magnéticas e Interpretação Física da Linha $H^*(T)$	77
<b>5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>83</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>85</b>

# INTRODUÇÃO

Determinar a influência da aplicação de um campo magnético ou da injeção de uma corrente elétrica em um supercondutor de alta temperatura crítica, HTS, é um passo importante no processo de caracterização das amostras, pois permite encontrar os limiares nos quais a supercondutividade deixa de existir. Particularmente interessante é a possibilidade de delimitar, no diagrama de fases magnéticas do material, a região na qual supercorrentes intergranulares podem transitar na amostra sem dissipação de energia.

As duas características distintivas de um material supercondutor são a ocorrência de resistência nula à passagem de corrente elétrica<sup>1</sup> e a expulsão do campo magnético do seu interior, este último conhecido como o Efeito Meissner<sup>2</sup>. Os supercondutores conhecidos até 1986 eram metais ou ligas metálicas, bem descritos pela teoria BCS<sup>3</sup>, com temperaturas críticas que não excediam 30 K. No entanto, com a descoberta de supercondutividade de alta temperatura crítica em óxidos cerâmicos<sup>4</sup>, ficou evidente a necessidade de novos modelos para explicar os mecanismos que regem os HTSs<sup>5</sup>.

Esses óxidos cerâmicos, na sua maioria com estrutura perovskita<sup>6</sup>, despertaram grande interesse no meio científico. Todos possuem planos de cobre ligados com oxigênio, que são os principais responsáveis pelas propriedades eletrônicas desses compostos, separados por camadas de óxidos, que formam os reservatórios de cargas.

Em um supercondutor do tipo II, o estado misto é caracterizado pela penetração do campo magnético em coexistência com o estado supercondutor. O fluxo magnético penetrado no material supercondutor é quantizado e confinado espacialmente em uma região cilíndrica que recebe a denominação de vórtice ou fluxóide. Esses fluxóides distribuem-se pelo supercondutor de modo a minimizar a energia, formando uma rede bidimensional, hexagonal centrada, conhecida como a Rede de Abrikosov<sup>7</sup>, que possui propriedades similares às da matéria condensada, sendo por isso chamada de matéria de vórtices, MV.

Uma das propriedades almeçadas de um supercondutor é que este possa suportar uma elevada densidade de corrente sem transicionar para o estado normal, na maior temperatura possível. Dessa forma, quando tratamos de um supercondutor policristalino do tipo II, torna-se indispensável o estudo sistemático do estado misto, pois é ele que governa o limite de transição do estado supercondutor para o estado normal.

A melhor forma de aumentar a eficiência do transporte de supercorrentes é evitando o movimento viscoso dos fluxóides, devido ao qual o supercondutor dissipa energia no estado misto. O modo mais simples de conter o movimento viscoso dos fluxóides é inserindo centros de aprisionamento mais eficientes no material supercondutor, os quais atuam como poços de potencial atraindo fluxóides - um ou mais, dependendo de suas dimensões. O que se verifica no estado misto é uma competição entre as Forças de Lorentz, que são as responsáveis pelo movimento dos fluxóides, e as Forças de *Pinning*, que surgem em decorrência do potencial atrator associados aos centros de aprisionamento e tendem a ancorar os fluxóides.

Os centros de aprisionamento são, tipicamente, defeitos estruturais ou estequiométricos. Dentre os defeitos de caráter estequiométrico, podemos citar a inserção



de átomos substitucionais ou a deficiência de oxigênio para os supercondutores cupratos. Por outro lado, nos materiais policristalinos encontramos contornos de grão, materiais intergranulares que geram fases secundárias, além de possíveis defeitos estruturais, tais como regiões tensionadas, decorrentes de variações abruptas da temperatura durante o processo de sinterização das amostras.

A investigação sistemática que aqui relatamos foi motivada por um recente estudo realizado no GSM, referentes às respostas magnéticas e de transporte em amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ <sup>8</sup> e  $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ )<sup>9</sup>, preparadas por rotas específicas. Essas amostras possuíam similaridades entre si, tais como grãos com dimensões parecidas, estreita distribuição na densidade de corrente crítica intergranular, características necessárias para originar uma linha bem definida, denominada  $H^*(T)$ , que delimita uma região do diagrama de fases, acima da qual as supercorrentes intergranulares são nulas.

Investigando a resposta magnética dos óxidos policristalinos filamentosares BSCCO, verificamos propriedades semelhantes às descritas acima, apresentando a linha  $H^*(T)$ , que nos motivou a aprofundar nossos estudos. Um atrativo adicional para este estudo decorre do fato de que este tipo de material é utilizado na fabricação de fitas supercondutoras, de modo que a determinação de  $H^*(T)$  permite localizar a região do diagrama de fases em que o transporte de supercorrentes ocorre de forma mais eficaz.

Neste trabalho estudaremos a linha  $H^*(T)$  em amostras supercondutoras filamentosares de BSCCO, com estreita distribuição de correntes críticas interfilamentosares. Dessa forma no primeiro capítulo, faremos uma revisão dos conceitos teóricos necessários para a compreensão do problema proposto.

No segundo capítulo, a essência dos métodos de medidas e os procedimentos serão brevemente descritos.

O método de fabricação das amostras, bem como sua caracterização, quanto à estrutura cristalina e possíveis fases secundárias, são discutidos no terceiro capítulo.

O quarto capítulo apresenta as discussões e resultados obtidos a partir de medidas da suscetibilidade-ac e magneto-transporte usando um arranjo de seis terminais conhecido na literatura como transformador de fluxo. Medidas complementares de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura também foram realizadas, possibilitando a construção de um diagrama de fases, representando a linha  $H^*(T)$  e os campos críticos de transição dos materiais supercondutores estudados.

As discussões finais e conclusões estão contidas no quinto capítulo.

# 1 SUPERCONDUTORES TIPO II

## 1.1 Estado Misto

Em razão de seu comportamento diferenciado quanto à exclusão plena ou parcial de fluxo de seu interior, os supercondutores são classificados em dois tipos: I e II. Os supercondutores do tipo I, não admitem a penetração do campo magnético, apresentando dessa maneira um diamagnetismo perfeito, que caracteriza o Efeito Meissner. Tal efeito é visto em temperaturas menores ou iguais à temperatura crítica,  $T_c$ , onde ocorre a transição do estado supercondutor para o estado normal. A passagem do estado supercondutor para o estado normal também pode ser obtida a partir da aplicação de campo igual ou maior que o campo magnético crítico,  $H_c$ . Já os supercondutores do tipo II são aqueles que apresentam o estado misto, no qual o campo penetra de modo quantizado na amostra, formando uma rede hexagonal centrada, a Rede de Abrikosov. Dessa forma para um supercondutor do tipo II existe um campo magnético crítico inferior,  $H_{c1}(T)$ , que indica a passagem do estado Meissner para o estado misto, e outro campo magnético crítico,  $H_{c2}(T)$ , sempre maior que  $H_{c1}(T)$ , que delimita a passagem do estado misto para o estado normal. A dependência destes campos críticos com a temperatura está esquematizada na Figura 1.

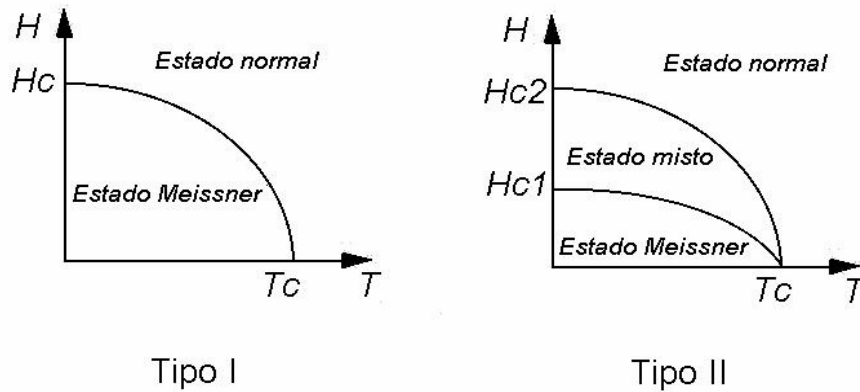


Figura 1: Diagrama de fases esquemático de supercondutores do tipo I e II.

A montagem de um diagrama de fases, como acima representado, decorre da análise do comportamento da magnetização em função do campo magnético em uma dada temperatura, conforme mostra a Figura 2.

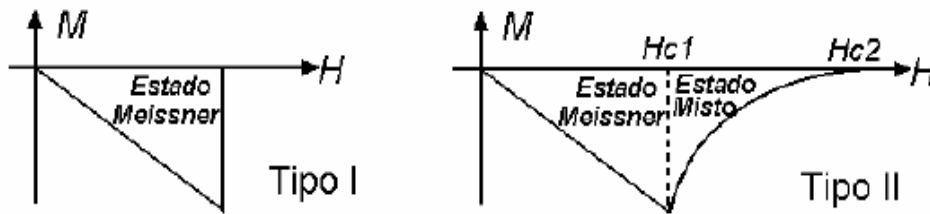
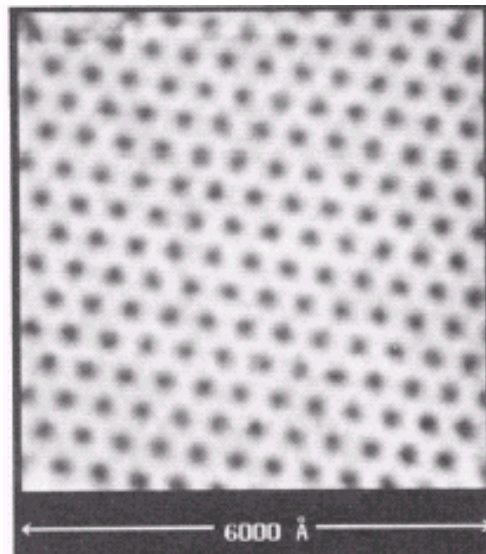


Figura 2: Representação de isotermas de magnetização em função do campo magnético para supercondutores do tipo I e II.

Para um supercondutor, o módulo da magnetização  $M$  é máximo em  $H_c$  (tipo I) ou  $H_{c1}$  (tipo II), pois este é o valor máximo do campo magnético que a amostra consegue excluir plenamente. Em um supercondutor do tipo II, a penetração do campo magnético na amostra durante o estado misto, diminui seu momento magnético, de forma que o módulo

da magnetização decresce gradativamente, desde o valor máximo em  $H_{c1}$ , tornando-se nulo em  $H_{c2}$ , acima do qual o campo estará totalmente penetrado e a amostra terá alcançado o estado normal.

Um termo muito utilizado nos estudos dos supercondutores do tipo II é Matéria de Vórtices (MV), que surgiu a partir da analogia das propriedades estruturais do estado misto com as da matéria condensada. A Figura 3 mostra uma microscopia de tunelamento, para o material  $\text{NbSe}_2$ , em campo  $H = 10 \text{ kOe}$ , na temperatura  $T = 1.8 \text{ K}$ , revelando a forma hexagonal centrada dos vórtices da rede de Abrikosov.



*Figura 3: Microscopia de tunelamento, para o material  $\text{NbSe}_2$ , em campo  $H = 10 \text{ kOe}$ , em temperatura  $T = 1.8 \text{ K}$ , revelando a rede de Abrikosov, conforme a Ref. 7.*

Quando submetemos um supercondutor a um campo magnético, surgem de forma natural as correntes de blindagem, responsáveis pelo diamagnetismo da amostra, ou seja, as supercorrentes percorrem o material de forma a gerar um momento magnético que se opõe ao campo magnético ao qual o material está submetido. Por sua vez, os portadores de

cargas das supercorrentes são os Pares de Cooper, que se formam a partir do acoplamento<sup>i</sup> de dois elétrons com *spins* opostos, separados por uma distância média de duas vezes o comprimento de coerência ( $\xi$ ). A densidade de corrente máxima que uma amostra supercondutora suporta sem entrar no estado normal é denominada densidade de corrente crítica  $J_c$ .

Na verdade, qualquer fonte de energia pode ser responsável pela transição do estado supercondutor para o estado normal, basta que esta seja capaz de fornecer quantidade maior que a energia de *gap* do supercondutor, que está relacionada com a energia necessária para romper um Par de Cooper.

## 1.1 A teoria de Ginzburg-Landau

Muitos fenômenos da natureza, tais como, a ebulição dos líquidos, o ferromagnetismo, envolvem transições de fase de um estado ordenado para outro desordenado. Cada uma dessas transições pode ser caracterizada por um parâmetro que tenha um valor finito no estado ordenado e se anule no estado desordenado. A partir dessa idéia, V. L. Ginzburg e L. Landau, em 1950, formularam uma teoria<sup>10</sup> para descrever fenomenologicamente a transição supercondutora.

---

<sup>i</sup> Nos supercondutores de baixas temperaturas críticas, ditos “supercondutores BCS”, é aceito que a interação seja mediada por fônons. Com a descoberta dos HTSs, algumas alternativas têm sido aventadas, sem que haja ainda um consenso quanto aos mecanismos da supercondutividade.

A teoria de Ginzburg-Landau (GL) admite que os portadores de carga do estado supercondutor são formados por superelétrons com massa  $m^*$ , carga  $e^*$  e densidade  $n_s^*$ , que estão relacionados com elétrons do estado normal,  $n_s$ , segundo as expressões abaixo:

$$m^* = 2m \quad (1)$$

$$e^* = 2e \quad (2)$$

$$n_s^* = (1/2)n_s \quad (3)$$

Dessa forma o estado supercondutor é descrito por uma função de onda característica,  $\phi(r)$ , onde a coerência do estado supercondutor é descrita por uma fase,  $\theta$ , e a densidade de superelétrons é igual ao quadrado do modulo da função de onda, expressa por:

$$\phi(\vec{r}) = |\phi(\vec{r})|e^{i\theta} \quad (4)$$

O modulo da função de onda  $\phi(r)$ , assim como a densidade de superelétrons  $n_s^*$  é nula acima de  $T_c$ , e seu valor aumenta gradativamente à medida que a temperatura diminui, abaixo de  $T_c$ .

As propriedades termodinâmicas do estado supercondutor podem ser descritas em função da densidade de energia livre de Gibbs, que por sua vez pode ser expandida localmente como o funcional do parâmetro de ordem,  $|\phi(r)|^2$ , segundo a expressão abaixo:

$$G_s(\phi) = G_n + \frac{1}{V} \int d^3\vec{r} \left[ \frac{1}{2m^*} \vec{P}\phi^* \cdot \vec{P}\phi + \frac{B^2(\vec{r})}{2\mu_0} - \mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r}) + a|\phi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\phi(\vec{r})|^4 + \dots \right] \quad (5)$$

$$\vec{P} = (i\hbar\vec{\nabla} + e^* \vec{A})$$

onde  $G_n$  é a densidade de energia livre de Gibbs do estado normal,  $\vec{A}$  é o potencial vetor magnético,  $a$  e  $b$  são funções da temperatura. Se o material estiver no estado normal

$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ ,  $\vec{M} = 0$  e então a contribuição magnética será  $(1/2)\mu_0 H^2$ . Para o estado supercondutor  $\vec{B} = 0$  e  $\vec{M} = -\vec{H}$ , sendo que a contribuição magnética é  $\mu_0 H^2$ .

No estado supercondutor escrevemos as aproximações de  $a$  e  $b$  segundo as expressões abaixo, notando que em  $T = T_c$ ,  $a(T) = 0$ , permanecendo negativo abaixo de  $T_c$ .

$$a(T) = a_0 \left( \frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (6)$$

$$b(T) = b_0 \quad (7)$$

Para determinar  $\phi(r)$ , devemos minimizar a energia livre de Gibbs, tomando a derivada variacional do integrando em relação à  $\phi^*$ , mantendo  $\phi$  constante, tendo assim a primeira equação de GL:

$$\frac{1}{2m^*} (i\hbar \vec{\nabla} + e^* \vec{A})^2 \phi + a\phi + b|\phi|^2 \phi = 0 \quad (8)$$

De modo similar, substituindo o campo magnético pelo rotacional do potencial vetor magnético, usando o calibre de London-Landau,  $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ , podemos tomar a derivada variacional do potencial vetor magnético. Mantendo  $\phi$  e  $\phi^*$  fixos, encontramos a segunda equação de GL, descrita abaixo.

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\phi^* \vec{\nabla} \phi - \phi \vec{\nabla} \phi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} |\phi|^2 = 0 \quad (9)$$

Usando a Lei de Ampère,  $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$ , podemos reescrever a segunda equação de GL da seguinte forma:

$$\vec{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\phi^* \vec{\nabla} \phi - \phi \vec{\nabla} \phi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} |\phi|^2 \quad (10)$$



Um exemplo de aplicação da teoria de GL ocorre quando analisamos o interior de um supercondutor longe das interfaces, sem campo magnético aplicado. Neste caso o potencial vetor magnético é nulo ( $A=0$ ) e a função de onda é constante ( $\vec{\nabla}\phi=0$  e  $\vec{\nabla}^2\phi=0$ ), sendo assim, a densidade de energia livre de Gibbs é escrita da seguinte forma:

$$G_s = G_n + a|\phi|^2 + \frac{1}{2}b|\phi|^4 \quad (11)$$

Utilizando a primeira equação de GL, temos a condição de minimização de energia dada por:

$$a\phi + b|\phi|^2\phi = 0 \quad (12)$$

dessa forma:

$$|\phi|^2 = \frac{|a|}{b} = \frac{a_0}{b_0} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) = n_s^* \quad (13)$$

A densidade de energia livre de Gibbs pode ser reescrita da seguinte forma:

$$G_s = G_n - \frac{1}{2} \frac{a_0^2}{b_0} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 \quad (14)$$

Outro modo mais criterioso de classificar supercondutores do tipo I e II faz uso dos parâmetros  $\lambda$  (profundidade de penetração de London) e  $\xi$  (comprimento de coerência). Em uma interface normal-supercondutora, o campo magnético sofre um decaimento exponencial para zero em uma escala de comprimento típica, determinada por  $\lambda$ . A densidade de superelétrons, que caracterizam o estado supercondutor, aumenta de zero, na interface do supercondutor com um material no estado normal, até um valor constante no interior do supercondutor, em uma escala de comprimento típica, representada por  $\xi$ . A razão entre os dois parâmetros é denominada constante de Ginzburg-Landau,  $\kappa = \lambda/\xi$ . Se

$\kappa$  for menor que  $1/\sqrt{2}$ ,  $\xi > \sqrt{2}\lambda$ , a energia de superfície é positiva, não favorecendo a entrada de campo magnético no supercondutor, o que ocorre com os do tipo I. Se  $\kappa$  for maior que  $1/\sqrt{2}$ ,  $\xi < \sqrt{2}\lambda$ , a energia de superfície é negativa, sendo favorecida a entrada ordenada de campo magnético no supercondutor, o que caracteriza os supercondutores do tipo II.

### 1.3 A penetração do campo magnético

No ano de 1935, os irmãos Fritz e Heinz London, propuseram uma teoria simples que explicava o perfil do campo magnético em uma interface entre um supercondutor no estado Meissner e um material normal. Para evitar lidar com uma descontinuidade do campo magnético, os irmãos London assumiram que o módulo do campo decresce à medida que penetra no interior do supercondutor, de modo que na interface seu valor é igual ao campo aplicado e suficientemente longe da interface torna-se nulo, em uma distância típica  $\lambda$ , denominada profundidade de penetração de London. A equação de London, que descreve a penetração do campo magnético nas proximidades da interface, é descrita pela seguinte expressão,

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda^2} \quad (15)$$

onde a profundidade de penetração de London, para temperaturas muito próximas de zero, é descrita em função da massa, carga e densidade de pares de Cooper, da seguinte forma:

$$\lambda = \left( \frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}} \right)^{1/2} \quad (16)$$

Tomando a equação de London, para o caso de um cilindro de raio  $R$ , em um campo magnético axial de intensidade  $B_{surf}$ , torna-se direta e simples a obtenção da sua solução,

$$B(r) = B_{surf} \exp\left(\frac{r-R}{\lambda}\right) \quad (17)$$

fornecendo o perfil de penetração do campo magnético de acordo com a Figura 4.

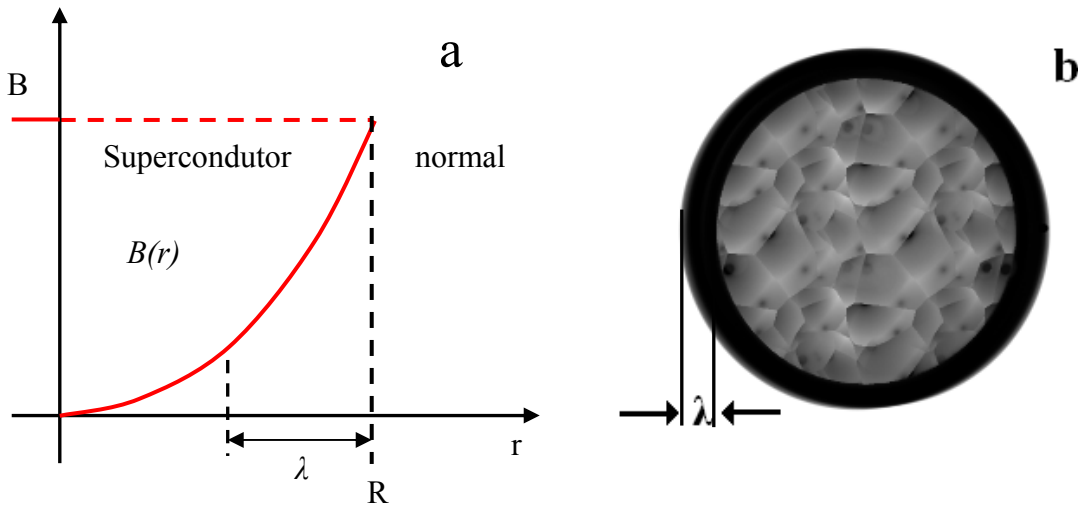


Figura 4: (a) Perfil de penetração do campo magnético com ênfase na profundidade de penetração de London  $\lambda$ , em (b).

O campo magnético no interior de um supercondutor também é dependente da geometria da amostra, por meio do fator de desmagnetização. Dessa forma, duas amostras de mesma composição, mas geometrias diferentes, apresentam respostas magnéticas distintas, relacionadas pelo fator de desmagnetização. Quando estudamos as regiões do diagrama de fases magnéticas que formam a fronteira da transição do estado supercondutor para o estado normal, a influência da geometria da amostra torna-se mais importante, pois

pequenas variações do campo magnético no interior do supercondutor podem levá-lo parcialmente ao estado normal.

Um modelo de estado crítico descreve o perfil de penetração do campo magnético no interior de um supercondutor, levando em consideração alguns parâmetros que se opõe à entrada do campo, como as correntes de blindagem.

O Modelo de Bean<sup>11,12</sup>, desenvolvido em 1964, é um dos modelos de estado crítico mais conhecidos da literatura. Ele postula que a penetração do campo magnético no supercondutor ocorre de forma linear e que a região penetrada pelo campo é percorrida por uma densidade de corrente, de módulo igual à densidade de corrente crítica,  $J_c$ , que atua na blindagem magnética do supercondutor.

Algumas situações com as quais nos deparamos freqüentemente, como o aprisionamento de campo magnético por uma amostra supercondutora, podem ser explicadas mediante o uso do Modelo de Bean. Por outro lado este é um modelo simplista que não relaciona as correntes de blindagem com a variação do módulo do campo em função da posição e também não explica o movimento viscoso dos vórtices. A Figura 5 demonstra o comportamento do campo e das correntes de blindagem, para uma amostra supercondutora cilíndrica de raio  $a$ , indicando o campo magnético  $H_p$ , definido como o menor valor de campo requerido para atingir o centro da amostra.

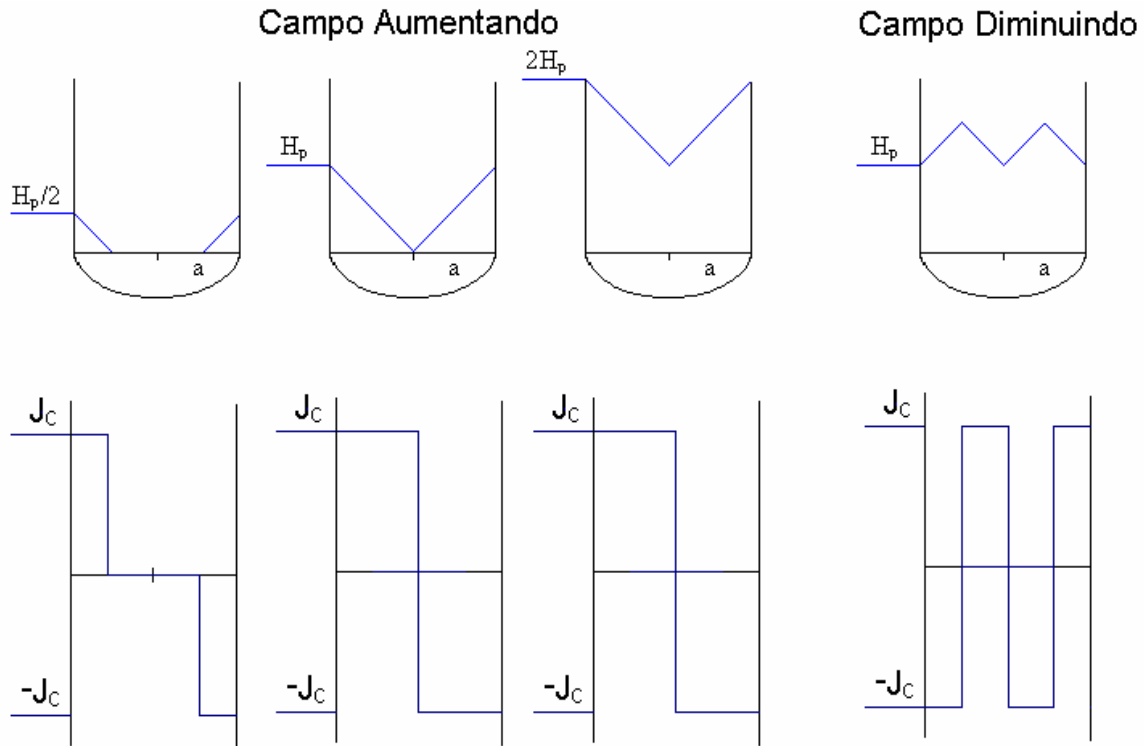


Figura 5: Representação esquemática da penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean.

A lei de Ampère permite relacionar  $H_p$  com a geometria da amostra, de modo que o campo  $H_p$ , para uma amostra cilíndrica, está relacionado com a corrente crítica segundo a Equação (18).

$$H_p = J_c a \quad (18)$$

Conhecendo as médias espaciais do campo magnético no interior da amostra supercondutora, torna-se possível a determinação da magnetização. Tomando a diferença entre as magnetizações de um ciclo de histerese, pelo modelo de Bean, é possível definir o

valor da densidade de corrente crítica de um supercondutor em função da magnetização de acordo com a Equação (19).

$$J_c = \frac{\Delta M}{a} \quad (19)$$

Outros modelos de estado crítico, mais elaborados, procuram representar a situação de formas mais realistas. A Tabela 1 apresenta alguns modelos e as respectivas relações entre o campo magnético e a densidades de corrente crítica.  $J_c$  é a densidade de corrente crítica a campo nulo,  $B(r)$  é o campo magnético dependente da posição e  $B_k$  é um parâmetro associado ao campo interno.

Tabela 1: Modelos de Estado Crítico

$J(B) = J_c$	Modelo de Bean
$J(B) = \frac{J_c}{ B(r) /B_k}$	Modelo de Pinning Fixo <sup>13,14</sup>
$J(B) = \frac{J_c}{1 +  B(r) /B_k}$	Modelo de Kim <sup>15,16</sup>
$J(B) = J_c \exp[-B(r)/B_k]$	Modelo Exponencial <sup>17</sup>
$J(B) = \frac{J_c}{[1 +  B(r) /B_k]^\beta}$	Modelo Generalizado <sup>18,19</sup>

## 1.4 Quantização do Fluxo

Partindo dos conceitos da teoria de GL descrita no tópico anterior, é possível demonstrar que o campo magnético é quantizado no interior de um supercondutor do tipo II que esteja no estado misto. Da segunda equação de GL temos uma relação para a corrente no interior de um supercondutor.

$$\vec{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*}(\phi^* \vec{\nabla} \phi - \phi \vec{\nabla} \phi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} |\phi|^2 \quad (20)$$

Substituindo a função de onda, referente ao estado supercondutor,  $\phi(\vec{r}) = |\phi(\vec{r})| e^{i\theta}$ , na expressão acima, temos:

$$\vec{J} = \left[ \frac{\hbar e^*}{m^*} \vec{\nabla} \theta - \frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} \right] |\phi|^2 \quad (21)$$

Dividindo a equação acima por  $e^{*2} |\phi(\vec{r})|^2 / m^*$ , e integrando em torno de uma curva fechada  $d\vec{l}$ , temos:

$$\frac{m^*}{e^{*2}} \oint \frac{\vec{J}}{|\phi(\vec{r})|^2} \cdot d\vec{l} + \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{\hbar}{e^*} \oint \vec{\nabla} \theta \cdot d\vec{l} \quad (22)$$

Pela aplicação direta do teorema de Stokes, é possível determinar a expressão:

$$\frac{m^*}{e^{*2}} \oint \frac{\vec{J}}{|\phi(\vec{r})|^2} \cdot d\vec{l} + \int \vec{B} \cdot d\vec{S} = \frac{\hbar}{e^*} \oint d\theta \quad (23)$$

Para que a função de onda do supercondutor seja unívoca, a integral da fase no contorno fechado deve ser um múltiplo de  $2\pi$ . Sendo assim temos:

$$\frac{m^*}{e^{*2}} \oint \frac{\vec{J}}{|\phi(\vec{r})|^2} \cdot d\vec{l} + \Phi = n\Phi_0 \quad (24)$$

$$\Phi_0 = \frac{2\pi\hbar}{e^*} = \frac{h}{2e} \quad (25)$$

As equações acima demonstram que em um supercondutor do tipo II, no estado misto, o campo magnético penetra no seu interior de maneira quantizada, sendo que a soma do fluxo magnético do seu interior  $\Phi$  com a integral de linha envolvendo a densidade de corrente crítica são múltiplos de  $\Phi_0$ .

## 1.5 Estrutura Cristalográfica

A anisotropia cristalográfica é uma das características inerentes dos cupratos supercondutores, pois todos são compostos por planos de Cobre e Oxigênio<sup>20</sup>. A Figura 6 representa a estrutura cristalina tetragonal do  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$ , com  $n = 1$ , ressaltando os planos de  $\text{CuO}_2$ .



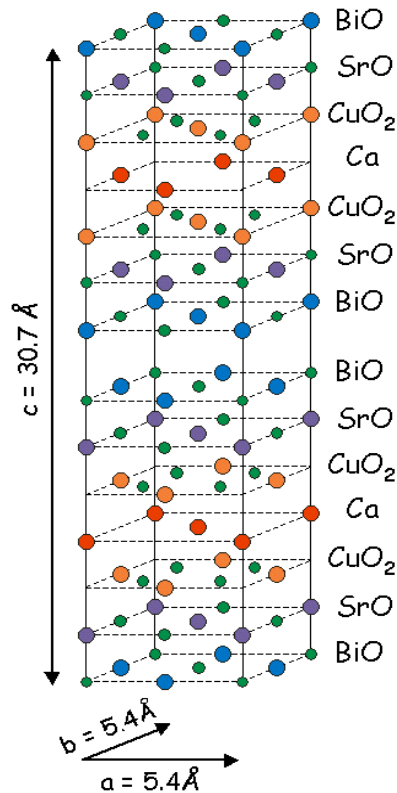


Figura 6: Representação da estrutura cristalina do  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ .

A alta anisotropia dos cupratos HTSs, também é refletida nas propriedades físicas do material. Por exemplo, as medidas da magnetização em um monocristal de YBCO-123<sup>21</sup>, revelam uma razão anisotrópica 30, ou seja, a densidade de corrente crítica nos planos a-b, formados por  $\text{CuO}_2$ , é trinta vezes aquela correspondente à direção do eixo c.

Em conseqüência dos planos de  $\text{CuO}_2$  estarem separados por camadas de óxidos relativamente espessas, a penetração do campo magnético torna-se dependente da direção em que o mesmo é aplicado. Segundo o Modelo de Clem<sup>22</sup>, quando o campo aplicado é perpendicular aos planos a-b, as linhas de campo podem ser consideradas como uma pilha panquecas, separadas por distâncias equivalentes às separações entre os planos de  $\text{CuO}_2$ , com movimentos quase independentes umas das outras. Esse modelo tem sido largamente

utilizado nos estudos da resposta magnética em materiais anisotrópicos como YBCO e BSCCO<sup>23, 24, 25</sup>.

As propriedades supercondutoras dos cupratos HTSs são extremamente dependentes da estequiometria de oxigênio. Com o decréscimo da quantidade de oxigênio uma amostra de YBCO-123, por exemplo, tem sua temperatura crítica rebaixada. Por outro lado, a estequiometria ideal, que maximiza suas propriedades supercondutoras, é obtida quando a amostra apresenta uma pequena deficiência de oxigênio<sup>26</sup>.

Uma família de cupratos HTSs muito conhecida, que tornou-se o foco dos estudos deste trabalho, tem estequiometria dada por  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$ . As três composições mais freqüentes, correspondem a  $n = 0, 1$  e  $2$ . O primeiro composto da série, o BSCCO-2201 ( $n = 0$ ) tem a fórmula  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_6$ , apresenta estrutura cristalina octaedral, com a menor temperatura crítica,  $T_c \approx 9K$ . O segundo composto,  $n = 1$ , com estrutura cristalina tetragonal e  $T_c \approx 90K$  é o  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$  (BSCCO-2212). O terceiro integrante da série ( $n = 2$ ) é o  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{12}$  ou BSCCO-2223, com  $T_c \approx 110K$  e estrutura cristalina ortorrômbica. Em consequência do composto BSCCO-2201 apresentar uma  $T_c$  tão baixa, na maioria dos tratamentos ele se comporta como um composto não supercondutor.

## 1.6 Sistemas Supercondutores com Estreita Distribuição de Correntes Críticas Intergranulares

A maioria das aplicações práticas de um HTS requer materiais que suportem altas densidades de corrente. A densidade de corrente crítica é uma grandeza extrínseca, controlada por fatores como microestrutura, tipos de defeitos e suas distribuições. Em muitas situações a introdução de defeitos de maneira bem controlada é desejável, pois pode aumentar a densidade de corrente crítica.

Um defeito é eficiente quando consegue ancorar um ou mais quanta de fluxo magnético, evitando seu movimento viscoso e a conseqüente dissipação de energia, sem degradar as propriedades supercondutoras da amostra. Isso ocorre quando o supercondutor apresenta um comprimento de coerência  $\xi$  menor ou com a mesma ordem de grandeza das dimensões do defeito, que para os cupratos HTSs é  $\xi \approx 10\text{\AA}$ .

É usual descrever uma amostra policristalina de um HTS como uma composição de dois subsistemas, um formado pelos grãos supercondutores e outro formado pelos elos fracos de ligação entre eles. É como se os grãos supercondutores estivessem incrustados em uma matriz intergranular, composta pelos elos de ligação conhecidos como *weak-links*, WLs. Estes, por sua vez, constituem-se em um fator limitante da densidade de corrente crítica, dada a dificuldade de tunelamento de supercorrentes através dessas barreiras, cujas dimensões são maiores do que o comprimento de coerência, que é muito pequeno nos cupratos. Para densidades de corrente excessivamente altas, há uma descontinuidade na

fase da função de onda supercondutora, fazendo com que a amostra se comporte como um conjunto de grãos independentes. Essas regiões intergranulares são compostas pelos contornos de grãos e por fases secundárias, material não reagido ou com variações estequiométricas, que atuam como uma barreira, limitando a densidade de corrente crítica.

A contribuição intragranular está associada ao material que compõe os grãos, onde a corrente crítica é limitada pelo movimento viscoso dos fluxóides. Devido ao baixo coeficiente de difusão de oxigênio nos cupratos HTSs e às fases secundárias presentes na amostra, é possível encontrar regiões inhomogêneas em um monocristal, onde a concentração de oxigênio é insuficiente. Sendo assim, dependendo da concentração de oxigênio, até mesmo um monocristal pode apresentar respostas magnéticas que se assemelham às de um policristal.

Tendo em vista a dificuldade de fabricar monocristais de grandes dimensões, os esforços têm sido concentrados em obter amostras policristalinas com as melhores propriedades supercondutoras possíveis, otimizando as contribuições intergranulares, utilizando rotas de preparo que resultam em amostras com WJs fortes e com uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares.

Neste trabalho, determinamos as condições limite de campo magnético e de temperatura para as quais cessa o transporte de supercorrentes intergranulares em uma amostra com distribuição estreita de correntes críticas intergranulares. Tais condições em um diagrama de fases magnéticas representam uma fronteira bem definida, denominada  $H^*(T)$ , grandeza extrínseca, dependente da microestrutura da amostra.

Amostras com estreita distribuição de correntes críticas intergranulares podem representar uma rede de Junções Josephson (JJ), desde que os WJs obedeçam as Equações de Josephson, descritas abaixo,

$$J = J_c \text{ sen } \theta \quad (26)$$

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{4\pi eV}{h} \quad (27)$$

onde  $J_c$  é a densidade de corrente crítica que o dispositivo suporta transportar,  $\theta$  é a diferença de fase entre as funções de onda supercondutora dos dois eletrodos supercondutores e  $V$  é a queda de tensão na junção. A Equação (10) relaciona a densidade de corrente com a função de onda supercondutora e o campo magnético a partir de um formalismo quântico, que poder ser reescrita:

$$J_s = \frac{e(n_s^*)}{m} \left[ \hbar \vec{\nabla} \theta - \frac{2e\vec{A}}{c} \right] \quad (28)$$

De acordo com a Equação (28), isolando e resolvendo a mesma para o gradiente da diferença de fase nas imediações da JJ, pode-se mostrar que,

$$\theta(x+dx) - \theta(x) = \frac{2e}{\hbar c} \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (29)$$

desde que a densidade de corrente de blindagem  $J_c$  for nula no contorno paralelo à JJ. O potencial vetorial pode ser escrito de acordo com a Equação (30), onde  $L$  é uma distância efetiva, equivalente à espessura da junção  $t$ , somada às duas profundidades de penetração correspondentes aos supercondutores que formam a junção:

$$\oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = H(L)dx \quad (30)$$

$$L = \lambda_1 + \lambda_2 + t \quad (31)$$

Em uma JJ a fase da função de onda supercondutora está diretamente relacionada ao fluxo magnético ao qual ela está submetida, que por sua vez, relaciona-se com a corrente que atravessa a junção. Substituindo as Equações (30) e (25) na (29) e esta na Equação (26), é demonstrada a dependência da densidade de corrente com o fluxo magnético.

$$J = J_c \left[ \frac{\sin \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}}{\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}} \right] \quad (32)$$

A Equação (32), tem forma análoga à do chamado Padrão de Fraunhofer, obtido através da difração da luz por uma fenda extensa. A Figura 7 apresenta a dependência da corrente crítica com o campo magnético, para amostras especiais<sup>27</sup> de Nb, YBCO e LSCO. Essas amostras são redes tridimensionais desordenadas de JJs, e têm em comum a característica pouco usual de apresentarem distribuições estreitas de correntes críticas intergranulares.

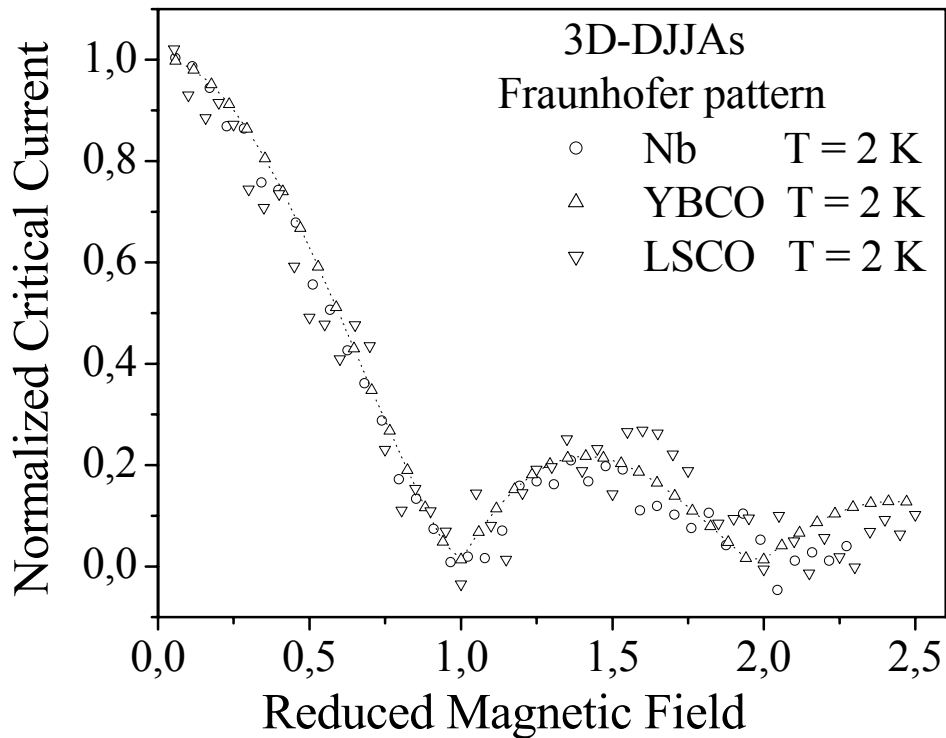


Figura 7: Gráfico da suscetibilidade em função do campo, mostrando também o ajuste da expressão para um padrão de Fraunhofer (Eq. 30).

A partir de medidas de magnetização em função da temperatura em campos magnéticos baixos podemos observar o Efeito Meissner Paramagnético, que é uma característica típica de sistemas que exibem uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares. Verificado em medidas realizadas após um procedimento FC<sup>ii</sup>, o Efeito Meissner Paramagnético é caracterizado como uma reentrância no sinal da magnetização, resultado de uma competição dos sinais inter e intragranulares. Em resumo, quando a temperatura é abaixada na presença de um campo magnético, as regiões intragranulares passam ao estado supercondutor e expulsam o fluxo, que fica retido em regiões vizinhas, intergranulares, que possuem propriedades supercondutoras mais frágeis, e, em particular, uma temperatura crítica menor que a dos grãos. Ao passar à fase supercondutora, boa parte das regiões intergranulares não tem como excluir o fluxo para suas vizinhanças, o que se traduz por uma contribuição paramagnética para a resposta da amostra. A Figura 8 ilustra, esquematicamente, como a superposição das duas contribuições à suscetibilidade-dc leva ao Efeito Meissner Paramagnético em um procedimento FC.

---

<sup>ii</sup> O procedimento FC será explicado mais detalhadamente na próxima seção.

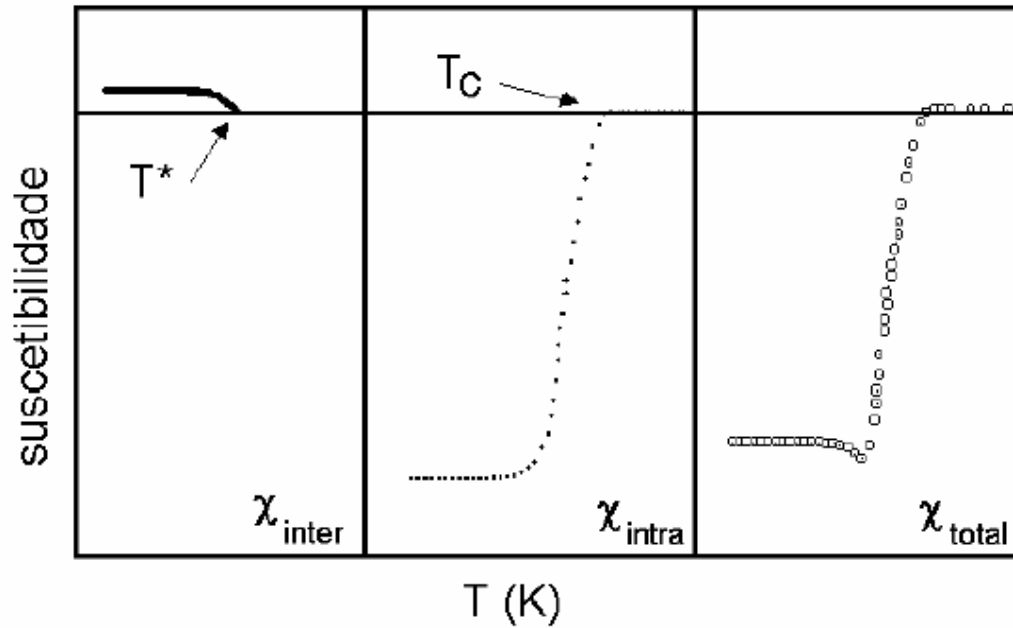


Figura 8: Representação da suscetibilidade-dc em função da temperatura, para as respostas correspondentes às regiões inter e intragranular, revelando o Efeito Meissner

*Paramagnético na soma das respostas.*

Em sistemas policristalinos que apresentam uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, a perda do transporte de supercorrentes nas regiões intergranulares corresponde a uma linha bem definida no diagrama de fases magnéticas, denominada  $H^*(T)$ . O mesmo não ocorre quando o sistema exibe uma distribuição larga de correntes críticas intergranulares, Havendo neste caso uma faixa de transição, cuja extensão está diretamente ligada à largura da distribuição de correntes críticas intergranulares.



## 1.7 Linha de Irreversibilidade

A fusão da rede de Abrikosov, costumeiramente associada à linha de irreversibilidade (LI), é uma característica intrínseca, dependente apenas do material. No entanto, dependendo da técnica usada em sua caracterização, a ocorrência de impurezas e defeitos pode influenciar os resultados e mascarar a verdadeira posição da LI.

Diferenças significativas entre penetração e saída do fluxo magnético de uma amostra supercondutora podem ser observadas a partir da comparação de medidas magnéticas feitas por dois procedimentos diferentes: o ZFC (*Zero Field Cooling*) e o FC (*Field Cooling*).

Em uma medida ZFC da magnetização em função da temperatura, a amostra, inicialmente acima de  $T_c$ , é resfriada à temperatura inicial de medida na ausência de campo, para então aplicar o campo magnético e dar início às medidas da magnetização subindo a temperatura. Em uma medida FC, o campo é aplicado acima de  $T_c$  para então iniciar as medidas enquanto a amostra é resfriada.

Um dos modos de determinação da linha  $H_{irr}(T)$  está relacionado à reversibilidade da curva de magnetização em função da temperatura, determinando  $T_{irr}$ , ou em função do campo, determinando  $H_{irr}$ , pois acima de um determinado valor de temperatura ou campo, as curvas ZFC e FC tornam-se completamente equivalentes e abaixo desse ponto surge uma separação<sup>28</sup> devido à retenção de fluxo magnético pela amostra.

Os centros de aprisionamento e os defeitos de natureza extrínseca que os supercondutores do tipo II apresentam freqüentemente estão relacionados com efeitos de irreversibilidades térmicas e histereses magnéticas, pois podem influenciar de forma diferente a entrada e a saída de fluxo magnético na amostra. Estudos da linha  $H_{irr}(T)$  por técnicas alternativas como a do terceiro harmônico, originaram o recente trabalho de doutoramento<sup>29</sup> da aluna Ana Augusta de Oliveira (ainda em andamento), no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo. Pelo uso dessa técnica, ainda pouco explorada, pretende-se demonstrar que ficam minimizados os efeitos das impurezas e defeitos da amostra e determinar a LI genuína do material.

Neste trabalho, entretanto, vamos adotar a técnica mais comumente empregada e determinar a LI a partir de pontos de separação nas curvas  $M(T)$  e  $M(H)$ , mesmo porque estaremos interessados em situar  $H_{irr}(T)$  no diagrama de fases magnéticas apenas como uma das referências para o estudo de  $H^*(T)$ . A Figura 9 apresenta esboço de um diagrama de fases magnéticas dando ênfase à linha  $H_{irr}(T)$ .

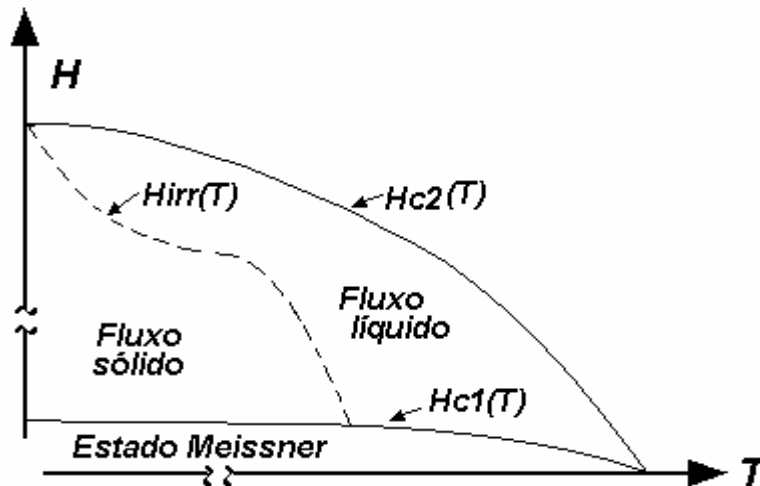


Figura 9: Esboço representando um diagrama de fases magnéticas dando ênfase à linha

$H_{irr}(T)$ .

A linha de irreversibilidade representada na Figura 9 delimita uma fronteira onde ocorre uma mudança na dinâmica de vórtices, verificada apenas nos HTSs mais anisotrópicos. Abaixo de  $H_{irr}(T)$ , os vórtices comportam-se como a rede cristalina de um sólido, formando a rede de Abrikosov. Acima dessa fronteira ocorre a fusão da rede de vórtices, acompanhada de uma perda de coerência longitudinal dos fluxóides, passando de um regime tridimensional coerente para um regime quase bidimensional incoerente. O Modelo de Clem trata dessa mudança de dimensionalidade das linhas de fluxo magnético, propondo dois ajustes para reproduzir a linha de irreversibilidade.

O ajuste quase bidimensional, representado pela Equação (33), é usado quando os fluxóides passam de um regime estático tridimensional para um regime dinâmico quase bidimensional, como panquecas.

$$H = \alpha \exp(-\beta t) \quad (33)$$

O ajuste tridimensional, expresso pela Equação (34), é usado quando não ocorre a mudança na dimensionalidade, ou seja, apenas ocorre a fusão da rede de vórtices. Nas expressões (33) e (34),  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes e  $t = T/T_c$ .

$$H = \alpha \left( \frac{1-t}{t} \right)^2 \quad (34)$$

Materiais altamente anisotrópicos tais quais os compostos da família BSCCO, podem exibir uma mudança na dimensionalidade dos vórtices na região da fronteira  $H_{irr}(T)$ .

## 2 MÉTODOS E MEDIDAS

### 2.1 Medidas Magnéticas

No processo de caracterização magnética das amostras, utilizamos a estação experimental MPMS (*Magnetic Properties Measurements System*) modelo 5S, produzida pela *Quantum Design*, ilustrada pela Figura 10. A estação é capaz de gerar campos magnéticos de até 5 Tesla em uma faixa de temperaturas de operação que varia de 1.8 K a 800 K.



Figura 10: Fotografia da estação MPMS do GSM.

A estação experimental MPMS é composta por um sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*) acoplado a um magnetômetro de extração, e também um módulo para medidas de suscetibilidade-ac. O sensor SQUID é um dispositivo composto por um anel supercondutor com duas junções Josephson, o que torna o MPMS um magnetômetro diferenciado, pois é capaz de medir com precisão variações da ordem de alguns quanta de fluxo magnético.

Uma medida magnética é feita pelo MPMS da seguinte forma. A amostra é fixada em uma vareta não magnética, que faz a ligação do ambiente externo com o interior da câmara de medidas, selada por meio de gaxetas e preenchida com Hélio gasoso. Dessa forma a amostra é excursionada ao longo do eixo das bobinas detectoras supercondutoras, dispostas na configuração de um gradiômetro de segunda ordem de 2.02 cm de diâmetro e comprimento total de 3.04 cm, localizado no centro do magneto que gera o campo em uma medida. Quando a amostra é excursionada pelo gradiômetro, uma corrente é induzida nas bobinas de detecção, que será convertido em um sinal de tensão amplificado pelo sensor SQUID. Esse sinal de tensão é convertido na magnitude do momento magnético da amostra de acordo com o algoritmo expresso na Equação (35).

$$\mu = C \sqrt{\Delta z \sum_{i=1}^n V_i^2} \quad (35)$$

Na Equação (35) a magnitude do momento magnético,  $\mu$ , é descrita em termos do somatório das tensões, tomadas em  $n$  pontos, separadas por excursões de amplitude  $\Delta z$ .  $C$  é uma constante de proporcionalidade entre o sinal de corrente e o sinal de tensão amplificado pelo sensor SQUID. A transformação do sinal detectado em uma medida de magnetização ou suscetibilidade é feita por meio de um algoritmo interno que pressupõe que a resposta da amostra seja dipolar.

### 2.1.1 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização são geradas a partir de medidas diretas do momento magnético da amostra. Como sabemos, a magnetização  $\vec{M}$  é descrita de acordo com a Equação (36), onde  $\vec{\mu}$  é o momento magnético e  $V$  é o volume supercondutor da amostra.

$$\vec{M} = \frac{\vec{\mu}}{V} \quad (36)$$

Um aspecto fundamental observado em todas as medidas magnéticas realizadas neste trabalho está relacionado com a história magnética das amostras. História magnética é o termo utilizado para definir todos os procedimentos relacionados a variações do campo magnético ou da temperatura que antecedem o processo de medida. Assim é possível aprisionar ou liberar fluxo magnético variando, por exemplo, a temperatura na presença de um campo magnético. O procedimento utilizado para apagar a história magnética de uma amostra consiste em elevar sua temperatura levando-a ao estado normal na ausência do campo magnético.

Medindo a magnetização em função do campo magnético, em uma temperatura fixa, obtemos dados como o representado pela Figura 11, com os quais podemos obter informações sobre o tipo de resposta do material que está sendo caracterizado; diamagnética, paramagnética, ferromagnética ou antiferromagnética. Também podem ser obtidas informações como o campo de irreversibilidade da amostra  $H_{irr}$ , os campos críticos  $H_{c1}$ ,  $H_{c2}$  e a corrente crítica  $J_c$ .

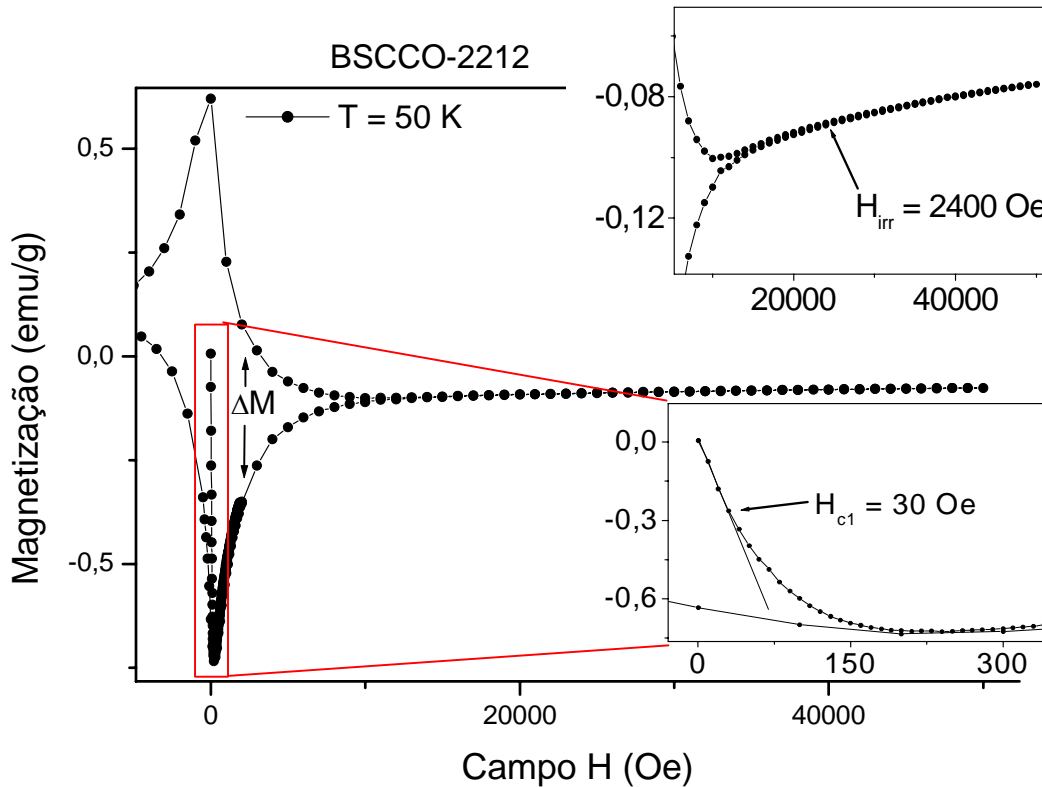


Figura 11: Isoterma de magnetização em função do campo magnético, para a amostra de BSCCO-2212, indicando  $H_{irr}$ ,  $H_{c1}$  e  $\Delta M$ .

A partir da Figura 11 definimos os critérios para determinar algumas grandezas de interesse. O campo crítico inferior  $H_{c1}$ , localizado na porção virgem do ciclo de histerese, está definido pelo maior campo magnético que retorna uma resposta linear da magnetização. O campo de irreversibilidade da amostra  $H_{irr}$  está associado ao menor campo magnético necessário para que a magnetização seja reversível. O campo crítico superior  $H_{c2}$ , não representado na Figura 11, está associado à saturação da magnetização, sendo definido pelo menor campo acima do qual a magnetização seja constante. De acordo com a Equação (19) do modelo de Bean, a variação da magnetização  $\Delta M$  está relacionada com a densidade de corrente crítica, sendo que para quantificá-la por esta abordagem, a amostra deve ser tratada como se fosse homogênea, o que é apenas uma idealização. Alternativamente, podemos

tratar os grãos como monocristais idênticos, de forma que o perfil de penetração seja igual em todos eles. Neste último caso, as dimensões relevantes para transformar  $\Delta M$  em  $J_c$  são as do grão, e a corrente crítica assim determinada será a intragranular.

Visando a economia de tempo e líquidos criogênicos, em geral, uma medida de magnetização em função da temperatura em um determinado campo magnético é começada resfriando a amostra sem história magnética até a temperatura inicial de medida ZFC. A magnetização é então medida enquanto a amostra é aquecida até temperaturas superiores a  $T_c$ . Esse processo é seguido por uma medida FC abaixando a temperatura até o limite inferior. A Figura 12 apresenta uma medida  $M \times T$ , indicando as temperaturas  $T_c$  e  $T_{irr}$ .

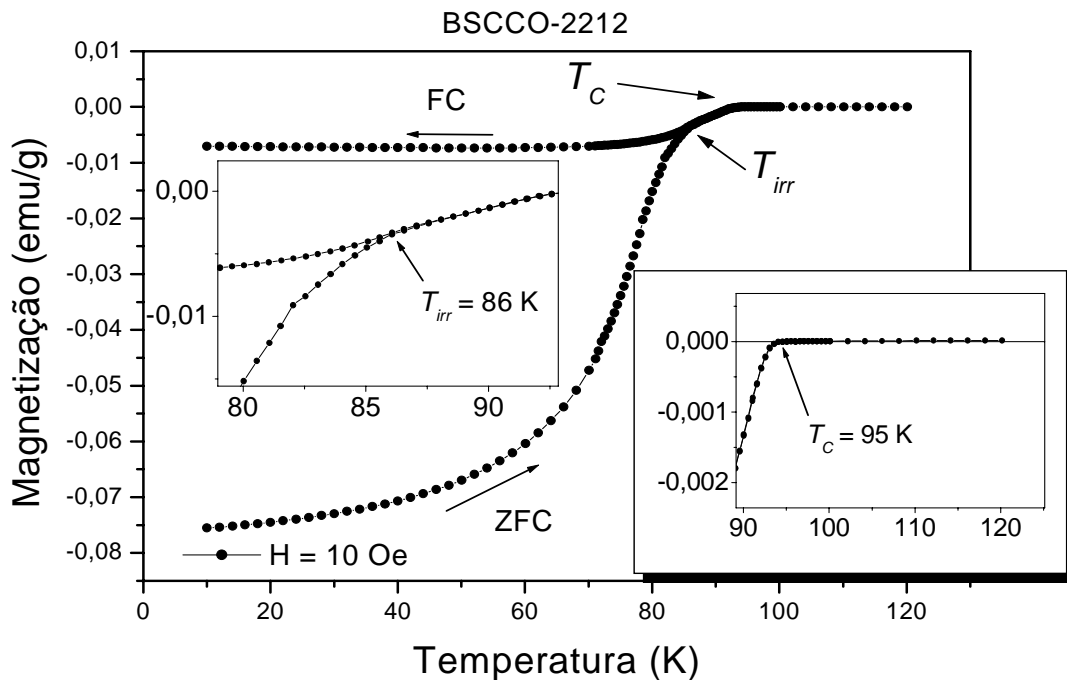


Figura 12: Medida da  $M \times T$  com campo magnético de 10 Oe em uma amostra de BSCCO-2212, revelando  $T_{irr}$  e  $T_c$ .

Os campos  $H_{c1}$ ,  $H_{irr}$ ,  $H_{c2}$  determinados em isotermas  $M \times H$  podem também ser extraídos de curvas  $M \times T$  a campo fixo. A Figura 12 ilustra os critérios que adotamos para



determinar algumas dessas grandezas de interesse. A linha de irreversibilidade da amostra,  $H_{irr}(T)$  é determinada pelo primeiro ponto em que as linhas ZFC e FC se sobrepõem. Essa é a  $T_{irr}$  correspondente ao campo de medida. Em regiões de temperaturas mais elevadas que as de irreversibilidade determinamos a temperatura crítica  $T_c$ , para o campo de medida como sendo o primeiro ponto acima do qual a amostra apresenta a resposta da magnetização constante e nula. Ao ponto  $H_{c1}$ , não visível na Figura 12, geralmente localizado na região inicial da curva ZFC, associamos uma temperatura que é definida pelo último ponto em que a magnetização apresenta uma resposta constante.

### 2.1.2 Medidas de Suscetibilidade

É comum encontrar na literatura referências à suscetibilidade-dc que, na realidade, é apenas o resultado de uma medida da magnetização (em função da temperatura ou do campo) dividida pelo valor do campo magnético no qual a medida foi realizada. Em nosso trabalho a determinação da suscetibilidade-dc não acrescenta nenhuma informação relevante em relação às obtidas com medidas  $M \times T$ . Por outro lado, as medidas da suscetibilidade-ac,  $\chi_{ac}(T) = \partial M / \partial H$ , fornecem informações sobre as tendências da magnetização para diferentes valores do campo, e foram de fundamental importância neste trabalho, tendo sido usadas na determinação de  $T^*$  e  $H_{c2}$ .

De posse das medidas de  $\chi_{ac}(T)$  torna-se simples a determinação de  $T^*$ . A amostra, sem história magnética, é levada à temperatura inicial de medida. Então é submetida a um campo magnético constante  $H$ , que pode atingir o valor máximo de 50 kOe neste trabalho,

iniciando as medidas da  $\chi_{ac}(T)$  em um processo ZFC, até temperaturas superiores à temperatura crítica, para diferentes campos de excitação  $h$ , cuja magnitude pode atingir até 3.8 Oe. Como  $\chi_{ac}$  é a resposta do sistema à aplicação de um campo alternado,  $h(t)$ , é claro que o efeito ( $\chi_{ac}$ ) tem um atraso em relação à causa ( $h$ ), o quê significa que há uma defasagem entre ambas. Alternativamente, podemos decompor a suscetibilidade-ac em duas componentes,  $\chi'$  e  $\chi''$ . Sabe-se que a componente real  $\chi'$ , negativa, está vinculada à resposta dos momentos magnéticos associados às correntes de blindagem excitadas por  $h$ , enquanto  $\chi''$ , positiva, está associada às perdas de energia durante o processo dinâmico de excitação dos momentos, cujo pico mais estreito significa uma distribuição mais estreita de correntes críticas.

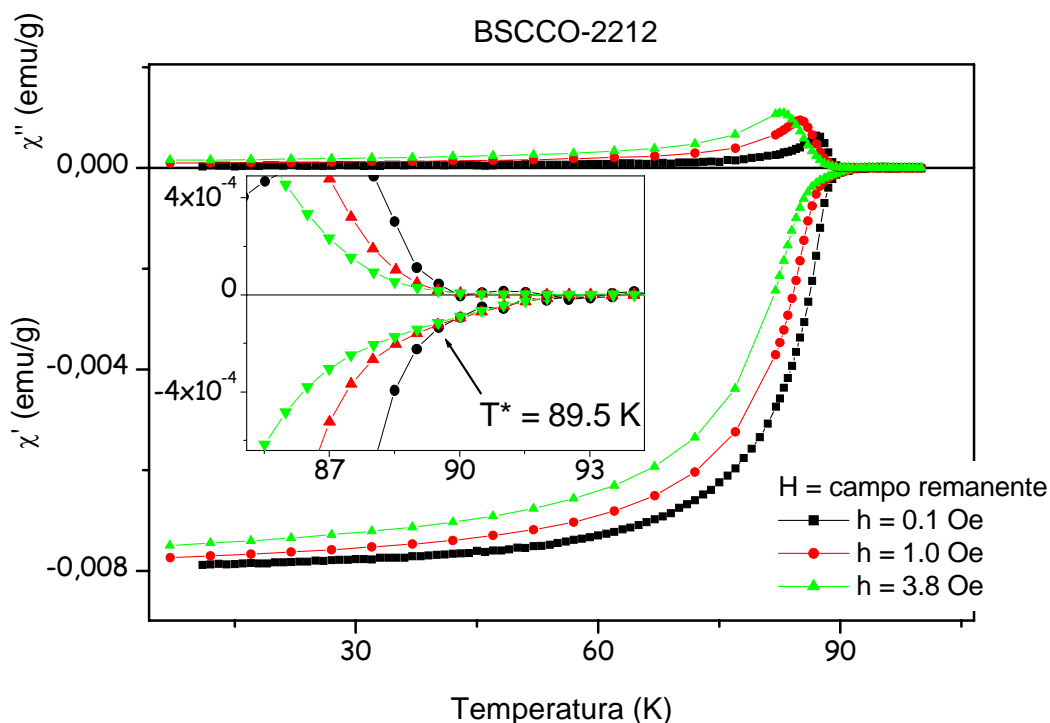


Figura 13: Gráfico da suscetibilidade-ac em função da temperatura para a amostra de BSCCO-2212, indicando o ponto  $T^*$ .

A Figura 13 apresenta uma medida da suscetibilidade-ac em função da temperatura na presença do campo remanente da estação MPMS, mostrando a temperatura  $T^*$ , abaixo da qual, para vários valores de  $h$ , temos diferentes curvas de  $\chi'(T)$ . Acima de  $T^*$  as curvas se sobrepõem, indicando que a resposta magnética  $\chi'(T)$  torna-se independente do campo de excitação  $h$ . Como  $T^*$  depende do campo magnético aplicado  $H$ , a determinação de  $T^*(H)$  permite a determinação da fronteira denominada  $H^*(T)$  no diagrama de fases magnéticas  $H \times T$  da amostra.

O fato de  $\chi'(T)$  não depender do campo de excitação acima de  $T^*$ , implica que apenas as regiões intragranulares estão sendo percorridas pelas correntes de blindagem, de forma que a suscetibilidade-ac não é afetada quando requeremos da amostra pequenas variações na capacidade de blindagem magnética. Ao contrário, abaixo de  $T^*$  a suscetibilidade-ac é dependente do campo de excitação aplicado, demonstrando que as correntes de blindagem percorrem a amostra como um todo, de modo que a resposta  $\chi'(T)$  tem seu módulo diminuído com o aumento do campo de excitação  $h$ , indicando um decréscimo na capacidade de blindagem magnética.

Portanto,  $T^*$  está relacionado com a capacidade do sistema de blindar campos oscilantes, evidenciando assim a importância da linha  $H^*(T)$  do diagrama de fases magnéticas, delimitando a fronteira onde ocorre uma mudança na interação da matéria de vórtices com o sistema supercondutor.

### 2.1.3 Medidas de Relaxação

Medidas de relaxação temporal da magnetização são ferramentas importantes no estudo da MV e sua dinâmica. Neste trabalho foram realizadas medidas pelas técnicas ZFC e FC, em temperaturas abaixo e acima de  $T^*$ .

As medidas realizadas pelo procedimento FC revelam características relacionadas à movimentação de fluxo magnético aprisionado, ou seja, como ocorre a evolução temporal da saída do campo magnético. Por outro lado, medidas pelo procedimento ZFC mostram características relacionadas com a blindagem do campo magnético, ou seja, como ocorre a evolução temporal da penetração de fluxo magnético. A Figura 14, representada abaixo, apresenta medidas da relaxação magnética, para uma amostra de  $MgB_2$  deficiente de Mg, em temperaturas acima e abaixo de  $T^*$ .

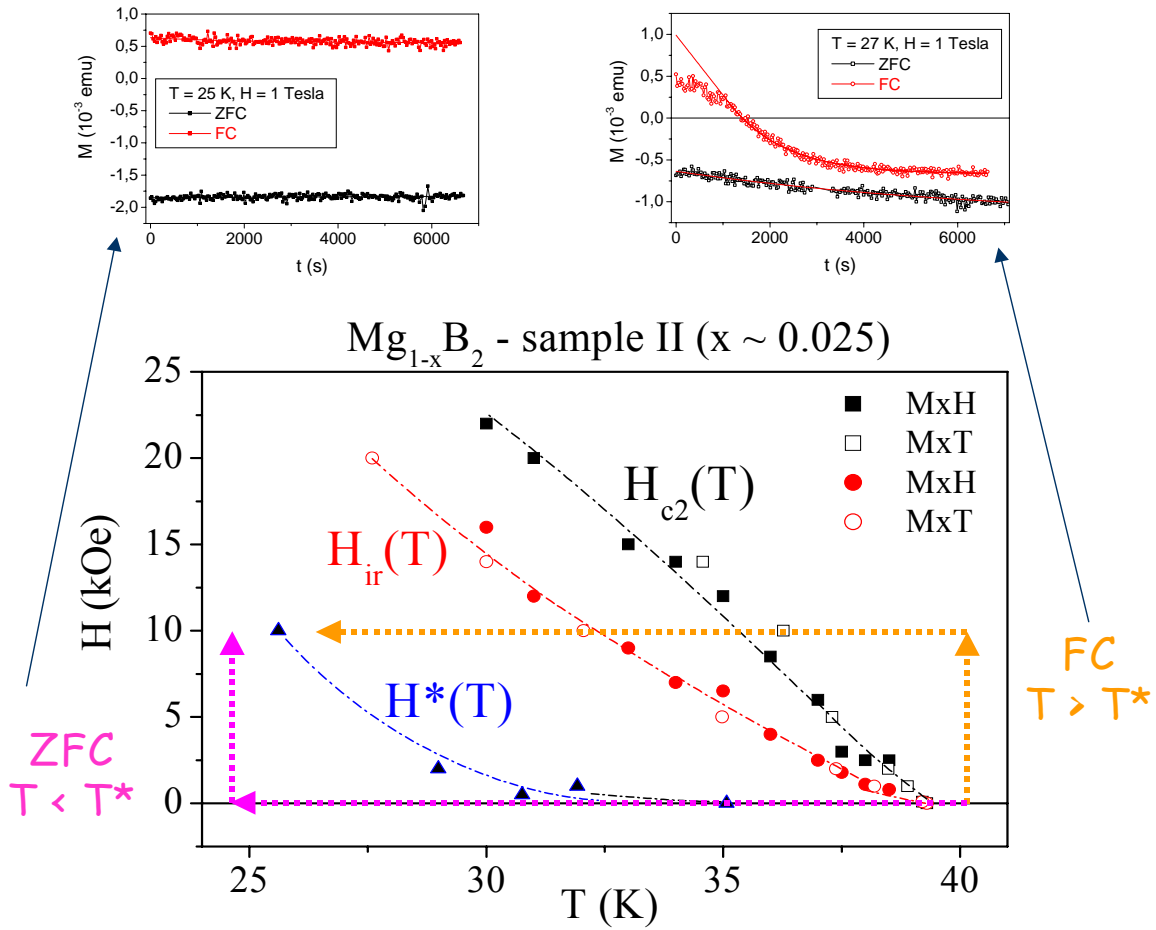


Figura 14: Medidas de relaxação magnética para temperaturas abaixo e acima de  $T^*$  para uma amostra de  $MgB_2$ , deficiente de Mg.

As amostras de  $MgB_2$ , deficientes de Mg, como mostra a Figura 14, apresentam uma mudança significativa da dinâmica de vórtices na fronteira  $H^*(T)^{30}$ . Para medidas realizadas abaixo de  $T^*$ , as relaxações tornam-se desprezíveis quando comparadas às acima de  $T^*$ , onde podemos ver o efeito mais evidente pelo procedimento FC.

## 2.2 Medidas de Transporte Elétrico

As medidas que envolvem o transporte elétrico foram realizadas com a estação experimental PPMS (*Physical Properties Measurements System*), modelo 6000, fabricada pela *Quantum Design*, ilustrada na Figura 15, que permite aplicar campos magnéticos de até 9 Tesla, correntes de até 5 mA, operando em temperaturas entre 1.8 e 400 K.

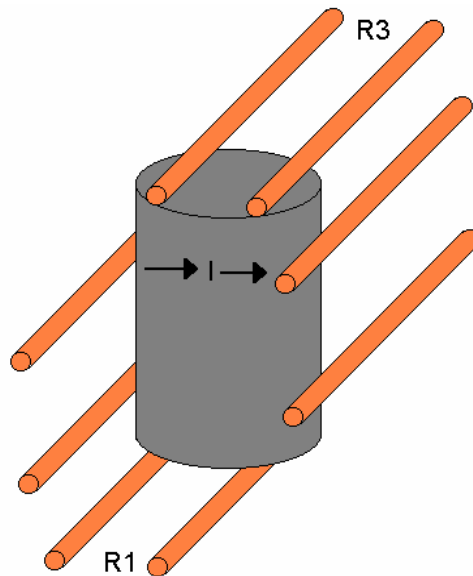


*Figura 15: Fotografia da estação PPMS do GSM.*

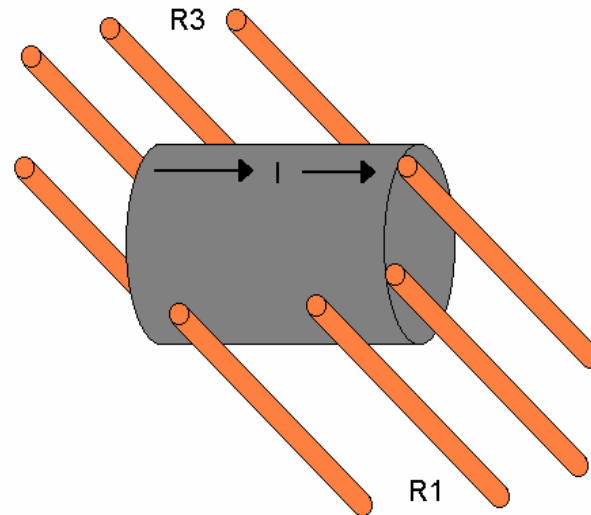
Sabe-se que um supercondutor no estado Meissner pode transportar correntes sem dissipação de energia. Em uma amostra supercondutora que apresenta penetração de vórtices, a corrente de transporte gera uma força de Lorentz sobre as linhas de fluxo que

podem iniciar um movimento viscoso dissipativo caso seja maior que a força de *Pinning*, fazendo com que apareça uma diferença de potencial. Assim as medidas de transporte também são um instrumento importante no estudo da interação dos vórtices com defeitos do material.

Como tínhamos interesse em estudar também uma possível perda de coerência longitudinal das linhas de fluxo magnético, fizemos uso da técnica denominada transformador de fluxo<sup>31,32</sup>. A técnica de seis terminais, assim chamada muitas vezes, consiste em injetar corrente elétrica por dois terminais externos e medir a tensão em quatro terminais mais internos (R1 e R3), localizados dois a dois em faces opostas da amostra. Pelo fato das amostras em estudo apresentarem geometria aproximadamente cilíndrica, alta anisotropia, com grãos alongados considerados filamentos, dois tipos de medidas foram realizadas, conforme mostram as Figuras 16 e 17.



*Figura 16: Representação da montagem da técnica de transformador de fluxo, na geometria radial, onde a corrente elétrica percorre o diâmetro da amostra.*



*Figura 17: Representação da montagem da técnica de transformador de fluxo, na geometria axial, onde a corrente elétrica percorre o eixo “c” da amostra.*

As Figuras 16 e 17 representam procedimentos de medidas diferenciados onde apenas 6 dos 8 contatos ilustrados são utilizados simultaneamente em cada uma das situações. Na realidade a adoção do esquema de oito fios nos permitiu realizar medidas nas geometrias axial e radial na mesma amostra, mudando apenas a função de cada contato em experimentos diferentes.

Os contatos entre os fios de cobre e a amostra foram feitos da seguinte forma. Depois que a amostra foi cortada na geometria ideal, passou pelo processo de limpeza com o uso de acetona em um dispositivo vibrador em frequências de ultra-som. Tiras de ouro foram então depositadas por meio de um *Sputter* (*Scancoat Six* fabricado pela *BOC Edwards*). Os fios de cobre foram soldados com resina epóxi prata (*H20E* da empresa *Epoxy Technology*) sobre as trilhas de ouro, permitindo a obtenção de contatos que apresentam baixa resistência elétrica.



Existem várias técnicas para determinar  $T_c$  a partir das medidas de transporte elétrico em 4 pontas e, por esse motivo, torna-se necessário esclarecer o método adotado. De posse de gráficos que apresentam a derivada da resistência elétrica em função da temperatura, como ilustra a Figura 18, três pontos diferentes são definidos,  $T_c^{on}$  (*onset*),  $T_c^{mid}$  (*midpoint*) e  $T_c^{off}$  (*offset*), aos quais podemos associar a transição supercondutora<sup>33</sup>.

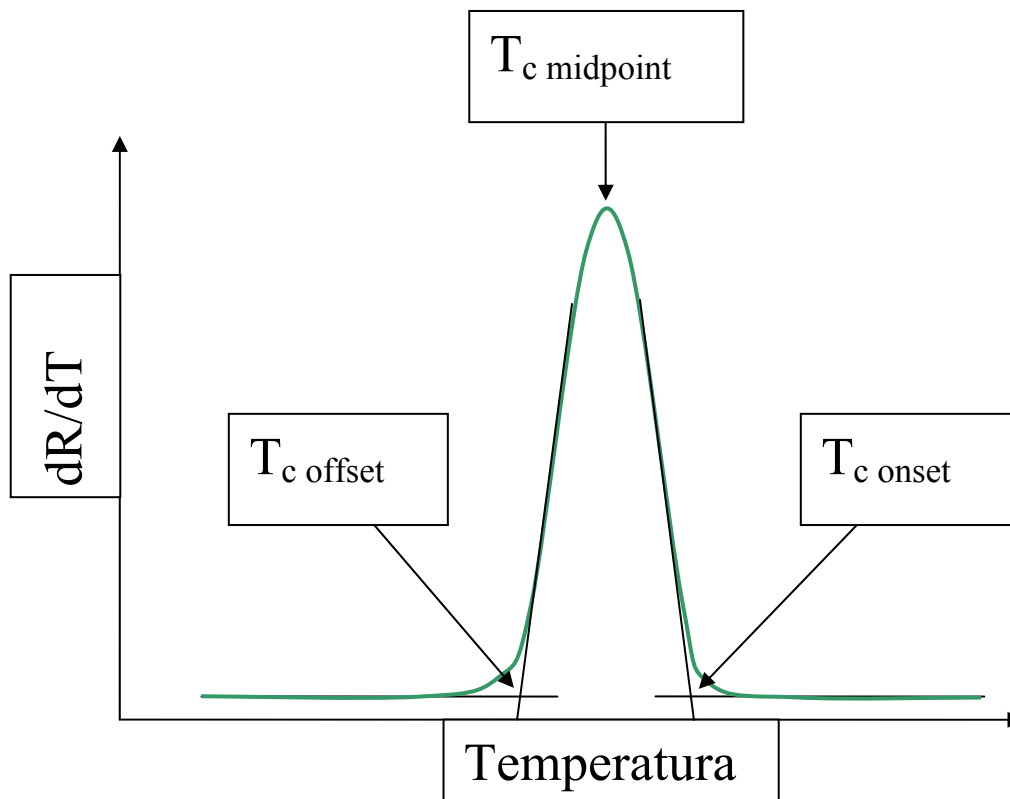


Figura 18: Ilustração dos métodos usados na determinação de temperatura crítica.

A partir da Figura 18 vemos que mediante ajuste de retas na curva representada pela derivada da resistência podemos determinar  $T_c^{on}$  e  $T_c^{off}$ , sendo que o ponto de máximo é definido pelo  $T_c^{mid}$ .

As medidas realizadas pela técnica do transformador de fluxo permitem a comparação de pequenas variações dos sinais resistivos nas faces oposta da amostra. Essas

variações podem indicar um comportamento dissipativo diferente nas duas faces da amostra, que se deve à perda de coerência longitudinal dos vórtices, ou simplesmente à alta anisotropia presente na amostra, causando uma variação na densidade de corrente em seu interior. Estudos mais recentes realizados pela aluna Juliana Sens Nunes, do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, tratam a dependência de  $T^*$  com a espessura da amostra<sup>34</sup>, por meio de medidas usando a técnica do transformador de fluxo. A partir de seu trabalho de mestrado, que incluiu medidas usando a técnica do transformador de fluxo em amostras de YBCO, foi possível associar à fronteira  $H^*(T)$ , uma mudança na dinâmica dos vórtices, que passam de um regime tridimensional coerente abaixo da linha  $H^*(T)$ , para um regime quase bidimensional acima de  $H^*(T)$ .

### 2.3 Difração de Raios-X

A técnica de Difração de Raios-X (XRD) consiste em incidir radiação, de comprimento de onda conhecido, sobre uma amostra e verificar o padrão de difração gerado pelos planos atômicos da amostra para diferentes ângulos de incidência. Por essa técnica é possível obter informações acerca da cristalinidade, parâmetros de rede cristalina, estrutura atômica, além da detecção de possíveis fases secundárias presentes.

Os Raios-X gerados em um difratômetro são provenientes de um tubo de emissão composto de um alvo, geralmente de cobre, bombardeado por um feixe de elétrons de alta energia, acelerados entre um ânodo e um cátodo ( $\sim 20 - 30$  keV). A emissão de Raios-X pelo cobre é proveniente do decaimento dos elétrons excitados nas camadas mais internas,

que sofrem uma transição para um nível energeticamente mais baixo, gerando raios-X com comprimento de onda em torno de 1.5 Å (linha de emissão  $K_{\alpha}$  do Cu).

Em um difratômetro padrão, o material a ser estudado é fixado em um suporte onde incidem raios-X em vários ângulos e para cada ângulo varrido um detector capta a intensidade da radiação difratada pelos planos interatômicos do material. Em materiais policristalinos, ou até mesmo em uma amostra moída, como os grãos são randomicamente orientados, por meio de uma varredura no ângulo de incidência de raios-X sobre a amostra obtemos um espectro de difração, composto por um gráfico da intensidade do feixe difratado em função do ângulo, onde os picos indicam máximos de difração<sup>35</sup>.

Um modo de determinar a distância interplanar de uma mesma família de planos é usando a Lei de Bragg<sup>36</sup>, expressa pela Equação (37), onde a diferença de caminho que dois raios percorrem ao serem difratados por dois planos separados por uma distância  $d$  é proporcional a um número inteiro  $n$ , que indica a ordem de difração, multiplicado pelo comprimento de onda,  $\lambda$ , da radiação incidente que faz um ângulo,  $\theta$ , com os planos atômicos.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (37)$$

De um modo geral, as correções atribuídas às ordens superiores a 1 ( $n > 1$ ), são pequenas e apenas elevam as amplitudes dos picos do difratograma. Dessa maneira podemos reescrever a lei de Bragg de acordo com a Equação (38), onde  $hkl$  são índices que definem os planos de reflexões existentes na amostra, e  $\theta_{hkl}$  define os ângulos de reflexões, mais conhecidos como ângulos de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (38)$$

Um exemplo da aplicação da lei de Bragg é dado pela Equação (39), onde determinamos a distância interplanar de uma amostra com estrutura cristalina cúbica e parâmetros de rede iguais,  $a = b = c$ .

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (39)$$

Os difratogramas apresentados neste trabalho foram feitos em um difratômetro Philips X-pert, emitindo radiação  $K_\alpha$  do cobre (comprimento de onda 1.5418 Å), do Laboratório Central de Análise (LCA) da Universidade de Aveiro, Portugal.

## 2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O MEV, conhecido na literatura inglesa por SEM (*Scanning Electron Microscopy*) é utilizado como ferramenta para análise de materiais, verificando a microestrutura, concentração de elementos e granularidade. Este tipo de equipamento opera usualmente com resolução micrométrica.

O MEV opera pelo princípio de incidência de um feixe de elétrons acelerados sobre o material a ser analisado, captando os elétrons espalhados pela amostra para a formação das imagens. O feixe de elétrons é emitido por um filamento e acelerado por uma diferença de potencial (normalmente 20 kV), formado por uma corrente de elétrons da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  A. Esse feixe varre uma área da amostra com uma frequência determinada por um sistema de lentes magnéticas e bobinas defletoras que controlam também o diâmetro e a focalização do feixe sobre a amostra. Parte dos elétrons que incidem na amostra são

espalhados por choques elásticos ou inelásticos, e estes elétrons espalhados são captados por um detector que associa a energia do elétron espalhado com o relevo da amostra. A resposta do detector de elétrons espalhados pelo material modula o brilho e contraste de um tubo de raios catódicos de um sistema de vídeo para a formação das imagens<sup>37</sup>.

As micrografias apresentadas neste trabalho foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura Hitashi S4100 com resolução de 15 Å, do Laboratório Central de Análise (LCA) da Universidade de Aveiro, Portugal.

## 3 PROCEDÊNCIA E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

### 3.1 A técnica LFZ

No processo de crescimento LFZ (*Laser Floating Zone*)<sup>38,39,40</sup>, uma amostra “semente” é colocada no topo de uma amostra de “alimentação” em formato de vareta, após esta ter sido fundida com um feixe laser de Nd-YAG de 50W, formando uma pequena região derretida que se move ao longo de toda a amostra sólida, como mostra a Figura 19. No processo de crescimento das amostras estudadas neste trabalho, foram utilizados monocristais de BSCCO-2212 como amostra semente. Neste procedimento a tensão superficial da amostra fundida é suficiente para evitar o escoamento do material derretido. A ausência de cadinho nesta técnica torna-a diferenciada, pois evita a contaminação da amostra durante a reação dos componentes precursores, permitindo assim preparar materiais com elevada pureza.

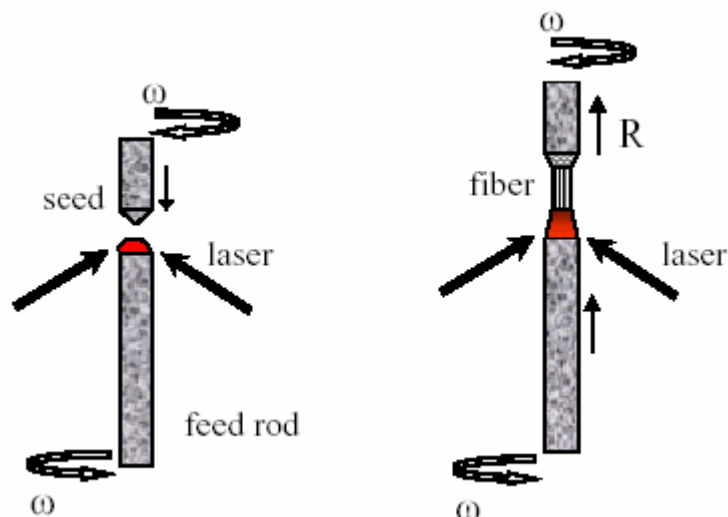


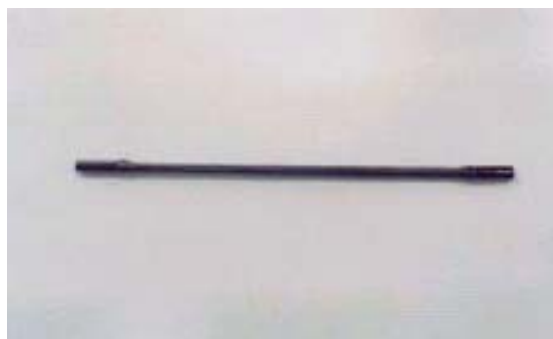
Figura 19: Esquema ilustrando a técnica LFZ.

As diferentes solubilidades dos vários elementos nas fases sólida e líquida e as condições de solidificação permitem preparar materiais com composições bem determinadas. Os principais parâmetros de crescimento que influenciam a qualidade das fibras obtidas pelo processo LFZ são a potência do laser, a velocidade de crescimento da fibra, a razão de velocidades semente/amostra de alimentação, a atmosfera de crescimento e a extensão e distribuição das correntes de convecção.

O procedimento envolvido na produção das amostras de alimentação para o sistema de LFZ consiste em uma fusão seguida de resfriamento rápido, em alternativa à técnica convencional em reação de estado sólido. Essa técnica produz amostras de alimentação mais densas, mais uniformes e mais compridas, favorecendo o uso das mesmas em um sistema LFZ. Como resultado, as fibras crescidas a partir dessas amostras de alimentação são mais longas, apresentando uma estrutura mais homogênea além de serem mais densas.

No processo de fusão os materiais precursores ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CuO}$ ) são misturados e fundidos a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  em cadinho de platina sendo que o material fundido

posteriormente é resfriado em um molde de grafite, como mostra a Figura 20, de modo a conferir uma geometria cilíndrica à amostra de alimentação. As dimensões da fibra são controladas pelas dimensões da amostra de alimentação e pela diferença das velocidades de deslocamento entre esta e a amostra semente.



*Figura 20: Fibra crescida pela técnica LFZ.*

### 3.2 A técnica EALFZ

Na técnica de crescimento EALFZ (*Electrically Assisted Laser Floating Zone*), aplica-se uma corrente elétrica durante o processo de solidificação da fibra, que altera significativamente as condições de cristalização do processo convencional de LFZ. O transporte de soluto na interface sólido/líquido passa a ser função não só do gradiente de soluto local, mas também do fenômeno de eletromigração, no qual o transporte iônico é modificado pelo campo elétrico local<sup>41</sup>. Devido às diferentes condições termodinâmicas na interface de solidificação, o resultado dessa técnica é alterar significativamente a microestrutura, as fases secundárias e as propriedades supercondutoras da amostra.



A elevada velocidade de crescimento associada aos acentuados gradientes térmicos característicos dos processos LFZ e EALFZ, proporcionam o desenvolvimento de fases supercondutoras não equilibradas na estequiometria de oxigênio, juntamente com a formação de fases metaestáveis, o que torna necessária uma etapa posterior de tratamento térmico, descrita mais adiante.

### 3.3 Difração de Raios-X

A difração de raios-X é um procedimento padrão utilizado para verificação de fases secundárias e pureza das amostras. Partindo das estequiometrias nominais BSCCO-(2212, 2223, 2224, 2233 e 2234), foram feitas as amostras de alimentação utilizadas no processo LFZ e EALFZ, descritas nesta dissertação. A Figura 21 apresenta um difratograma de uma amostra moída, que partiu da composição nominal BSCCO-2224, crescida pela técnica EALFZ com uma corrente de 100 mA.

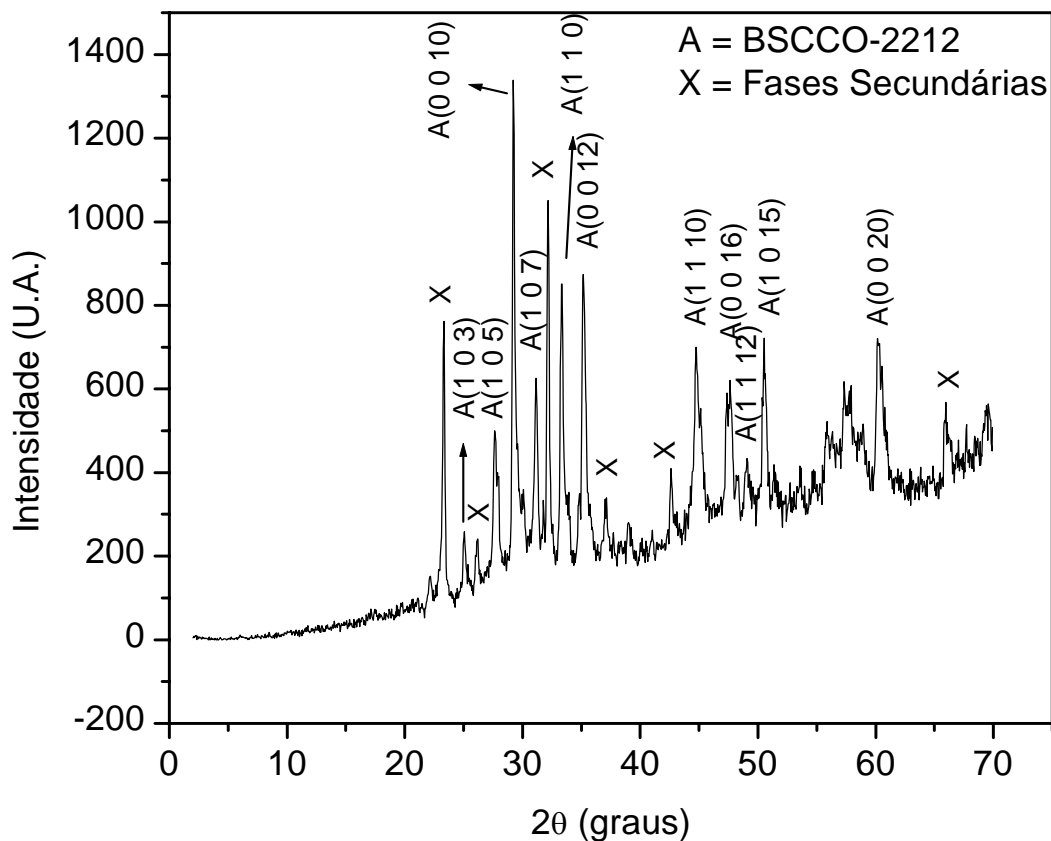


Figura 21: Difratoograma de uma amostra moída que partiu da composição nominal de BSCCO-2224.

A Figura 21, apresenta um espectro de raios-X, no qual podemos ver a fase majoritária presente na amostra, BSCCO-2212, além de fases secundárias metaestáveis, com variação na estequiometria de oxigênio, dentre as quais a fase BSCCO-2223, resultando em picos mais largos e a ausência de alguns deles no espectro, em consequência dos altos gradientes térmicos envolvidos no processo de confecção das amostras.

A Figura 22 apresenta um difratograma da amostra BSCCO-2224, moída, após ter passado por um tratamento térmico a 860 °C por 24 h seguido de outro a 800 °C por 24 h. Esse difratograma possui picos mais definidos, com menos fases secundárias que o apresentado na Figura 21 em consequência do tratamento térmico.

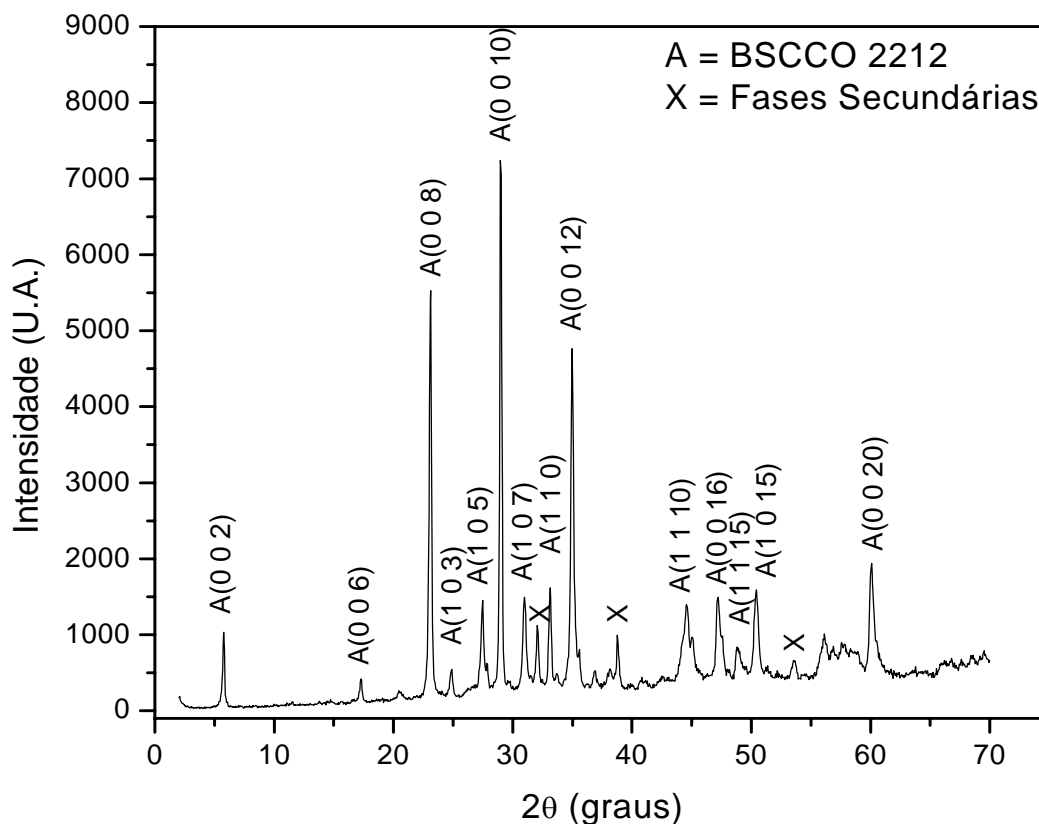
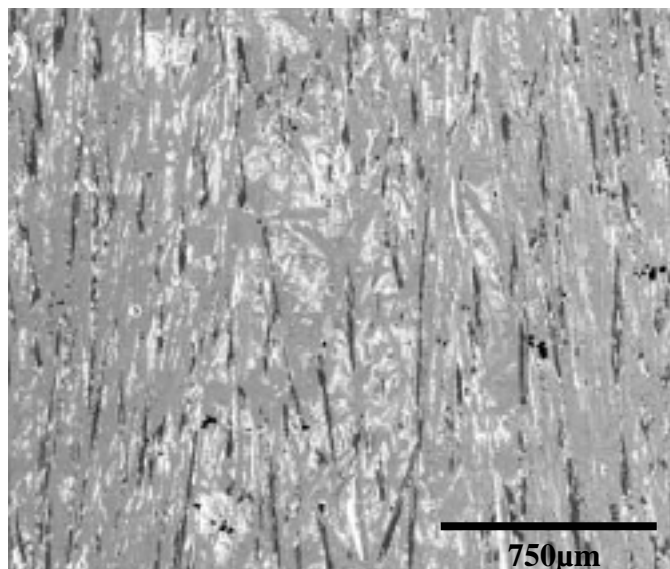


Figura 22: Difratograma de uma amostra moída que partiu da composição nominal de BSCCO-2224 após o tratamento térmico.

### 3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Durante o processo convencional de solidificação das fibras, o LFZ, a primeira fase metaestável a cristalizar é o cuprato de estrôncio e cálcio  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$ , com a forma de dendritos escuros, alongados e facetados, como mostra a Figura 23. Após a cristalização da fase primária observa-se uma precipitação de cristais cúbicos de CuO sendo que a matriz supercondutora é majoritariamente formada por cristais da fase  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (fase em

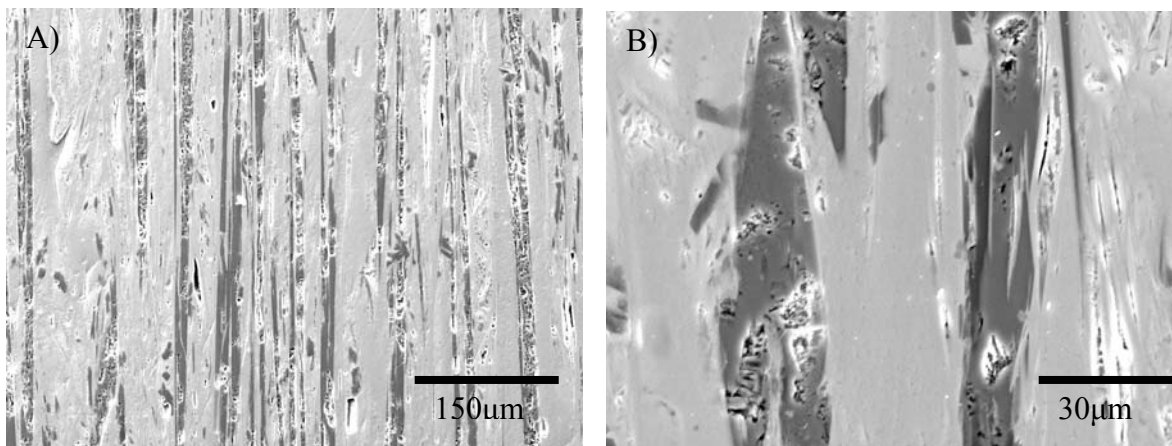
cinza escuro) com fases secundárias de 2201/2212 (fase cinza claro), as quais crescem paralelamente ao eixo da fibra, orientando também dessa maneira os planos de cobre e oxigênio favorecendo a condução nessa direção. A quantidade relativa de matriz supercondutora e segundas fases depende da composição nominal das amostras de alimentação e das condições de crescimento.



*Figura 23: Microestrutura da secção axial de uma amostra de composição nominal 2212, crescida pela técnica LFZ.*

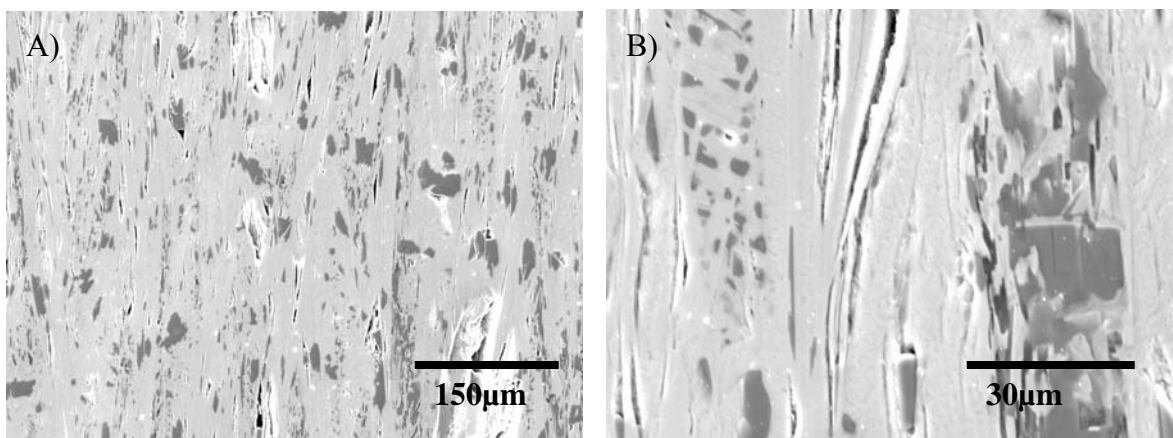
Aplicando uma corrente elétrica contínua de 100 mA, com os pólos positivo e negativo da fonte aplicados na amostra semente e na amostra de alimentação respectivamente, a primeira fase estável a cristalizar é o cuprato  $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$  em vez da fase metaestável  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ , devido ao acúmulo de cobre resultante da aplicação da corrente elétrica. A análise das dimensões dos cristais  $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ , em comparação com os descritos anteriormente, mostra que estes têm em média o dobro do comprimento, metade da espessura e estão espaçados dos cristais de  $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CuO}_2$ , como mostra a Figura

24. A matriz supercondutora continua sendo composta majoritariamente por cristais de 2212, mas agora com menos fases secundárias de 2201/2212.



*Figura 24: Micrografia de uma amostra com composição nominal BSCCO-2224 crescida pela técnica EALFZ em (A), mostrando alguns detalhes em (B).*

Durante o tratamento térmico a 860 °C por 24 h, seguido por outro a 800 °C por 24 h, a fase de cristalização primária  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$  reage com a parcela constituída pelas fases 2201/2212, conduzindo à formação de uma matriz predominantemente BSCCO-2212, como mostra a Figura 25. Nas fibras crescidas a partir da composição nominal BSCCO-2212, quase todo o cuprato reage, enquanto que as composições nominais enriquecidas em Ca e Cu, BSCCO-2223 e BSCCO-2234, revelam ainda a presença de poucos cristais remanescentes de  $Sr_xCa_{1-x}CuO_2$ , juntamente com o cuprato  $(Sr_xCa_{1-x})_{14}Cu_{24}O_{41}$ , além do surgimento da nova fase,  $Bi_{2.14}Sr_{1.63}Ca_{1.50}Cu_{3.00}O_y$  (2223), para a amostra de composição nominal de BSCCO-2224, crescida pela técnica EALFZ, após o tratamento térmico.



*Figura 25: Microestrutura da secção axial de uma amostra de composição nominal 2224, crescida pela técnica EALFZ, após o tratamento térmico(A), com detalhes em (B).*

Devido às inúmeras variáveis envolvidas na rota de preparação das amostras, que resultam em espécimes com diferentes aspectos morfológicos, fases secundárias, respectivas concentrações e orientações cristalográficas, restringimos as fronteiras deste trabalho no estudo das propriedades físicas referentes à linha  $H^*(T)$ , para duas amostras da família BSCCO, descritas no Capítulo 4.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Medidas Magnéticas

Das amostras disponíveis para os estudos da linha  $H^*(T)$ , apresentando composições nominais BSCCO-(2212, 2223, 2224, 2233, 2234), apenas duas foram escolhidas, BSCCO-2212 crescida pela técnica LFZ e BSCCO-2224 crescida pela técnica EALFZ, com corrente elétrica de 100 mA, sendo que ambas passaram por um tratamento térmico a 860 °C por 24 h, seguido de outro a 800 °C por 24 h. A escolha decorre do fato de que foram essas duas amostras as que apresentaram uma melhor definição da temperatura  $T^*$ , verificada em medidas de suscetibilidade-ac em função da temperatura.

A precisão na determinação da fronteira  $H^*(T)$  é influenciada majoritariamente por um fator extrínseco da amostra, qual seja, a largura da distribuição de correntes críticas intergranulares,  $N(J_c^{inter})$ . Quanto mais estreita a distribuição, mais bem definida será essa fronteira, de modo que é impossível determinar a linha  $H^*(T)$  de uma amostra que apresente uma distribuição larga de correntes críticas intergranulares.

O Efeito Meissner Paramagnético (EMP) é uma das características de amostras que apresentam  $N(J_c^{inter})$  estreita. Esse efeito é evidenciado em medidas da magnetização em

campos magnéticos baixos, sendo caracterizado por uma reentrância no sinal magnético, justificado por uma competição entre o fluxo aprisionado no material intergranular e o campo magnético gerado pelas correntes de blindagem, dando a impressão de um comportamento paramagnético à amostra<sup>iii</sup>. É importante ressaltar que o EMP é influenciado pelo campo em que a medida é realizada, pois em um regime de alto campo a contribuição do fluxo magnético aprisionado nas regiões intergranulares da amostra é muito menor que a resposta diamagnética gerada pelas correntes de blindagem. A Figura 26 apresenta uma medida FC da magnetização em função da temperatura, para a amostra BSCCO-2212, realizada na presença do campo magnético remanente do magnetômetro MPMS ( $\sim 5$  Oe). Logo abaixo de  $T_c$  observa-se uma reentrância característica do Efeito Meissner Paramagnético.

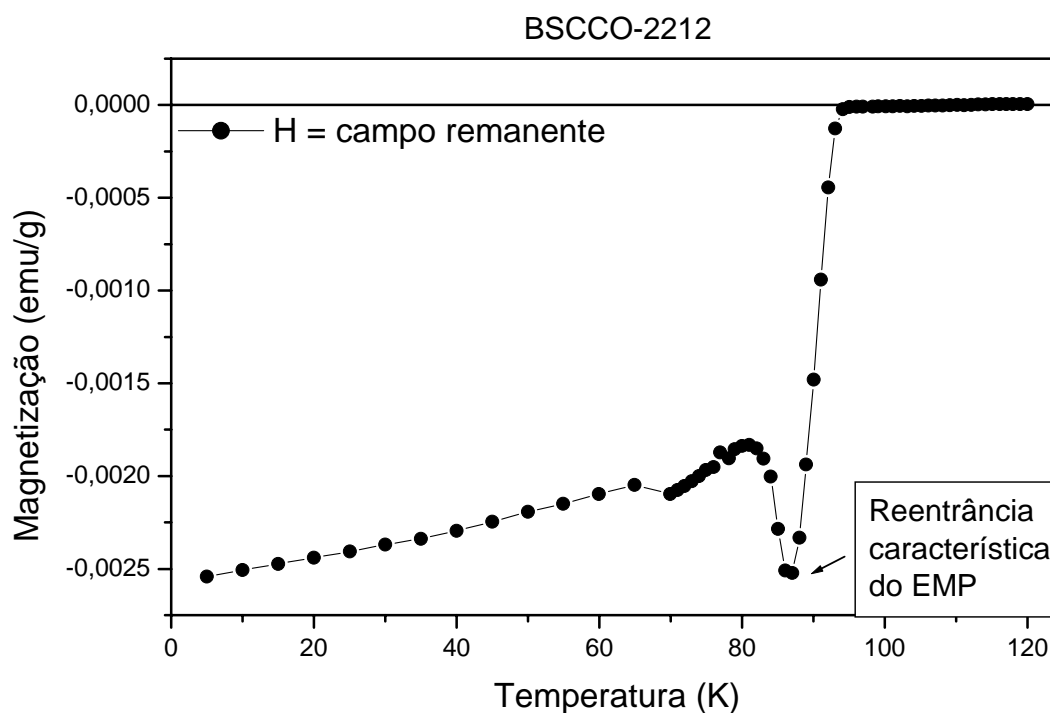


Figura 26: Medida da magnetização em função da temperatura, pelo procedimento FC, da amostra BSCCO-2212, indicando o Efeito Meissner Paramagnético.

<sup>iii</sup> A verdadeira razão para o nome vem da resposta positiva exibida por algumas amostras a campos baixos.



De posse dos dados da magnetização em função da temperatura em vários campos magnéticos, obtemos informações importantes da amostra, com as quais podemos determinar as fronteiras intrínsecas  $H_{c1}(T)$ ,  $H_{irr}(T)$  e  $H_{c2}(T)$ . A Figura 27 apresenta uma medida da magnetização em função da temperatura em um campo de 1000 Oe, para a amostra BSCCO-2224, indicando o ponto referente à linha de irreversibilidade.

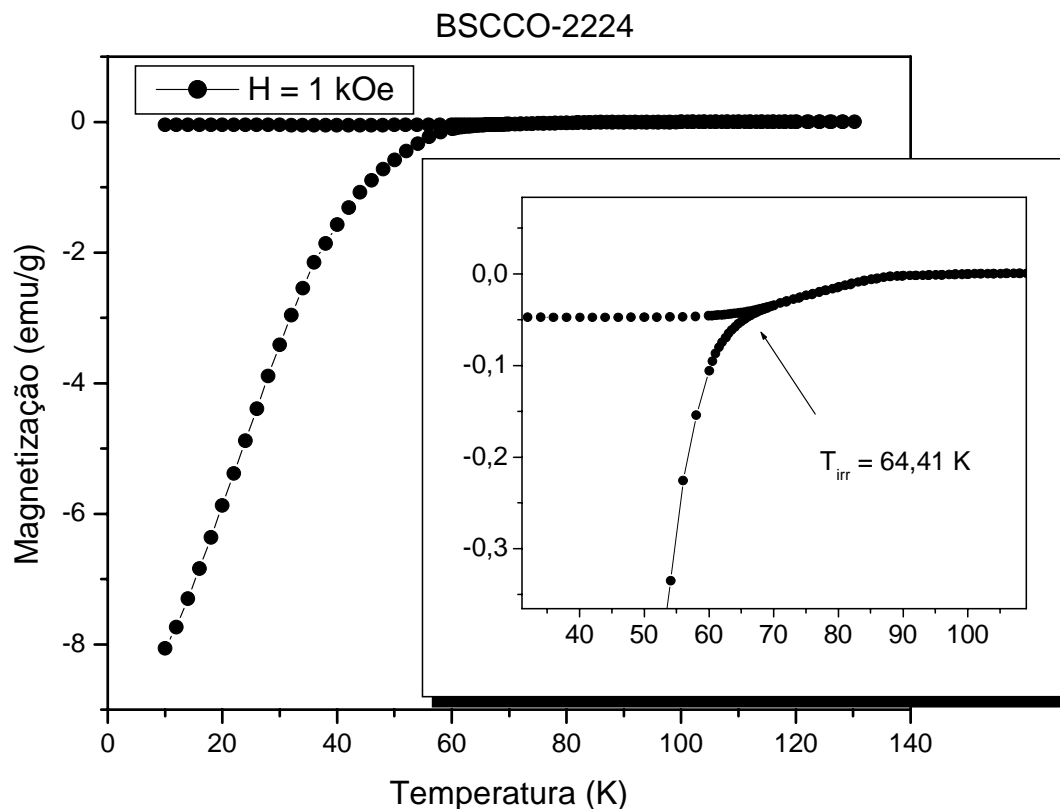


Figura 27: Medida da magnetização em função da temperatura, para a amostra BSCCO-2224, mostrando a temperatura de irreversibilidade.

Em decorrência dos métodos de fabricação utilizados e também da estequiometria nominal das amostras, o surgimento de fases secundárias é um fator que deve ser levado em consideração. Analisando com mais detalhes a Figura 27, notamos que a amostra BSCCO-2224 apresenta uma transição supercondutora dupla, decorrente da presença de

duas fases na amostra, BSCCO-2212 (majoritária) e BSCCO-2223 (minoritária). A Figura 28 é uma ampliação da região em que ocorrem as transições. A transição relacionada à fase BSCCO-2223 também está presente nas outras composições nominais, de maneira mais discreta, sugerindo proporções menores da fase BSCCO-2223 em relação à fase BSCCO-2212. Acima da temperatura crítica a magnetização apresenta um sinal positivo, paramagnético, em decorrência das impurezas presentes na amostra.

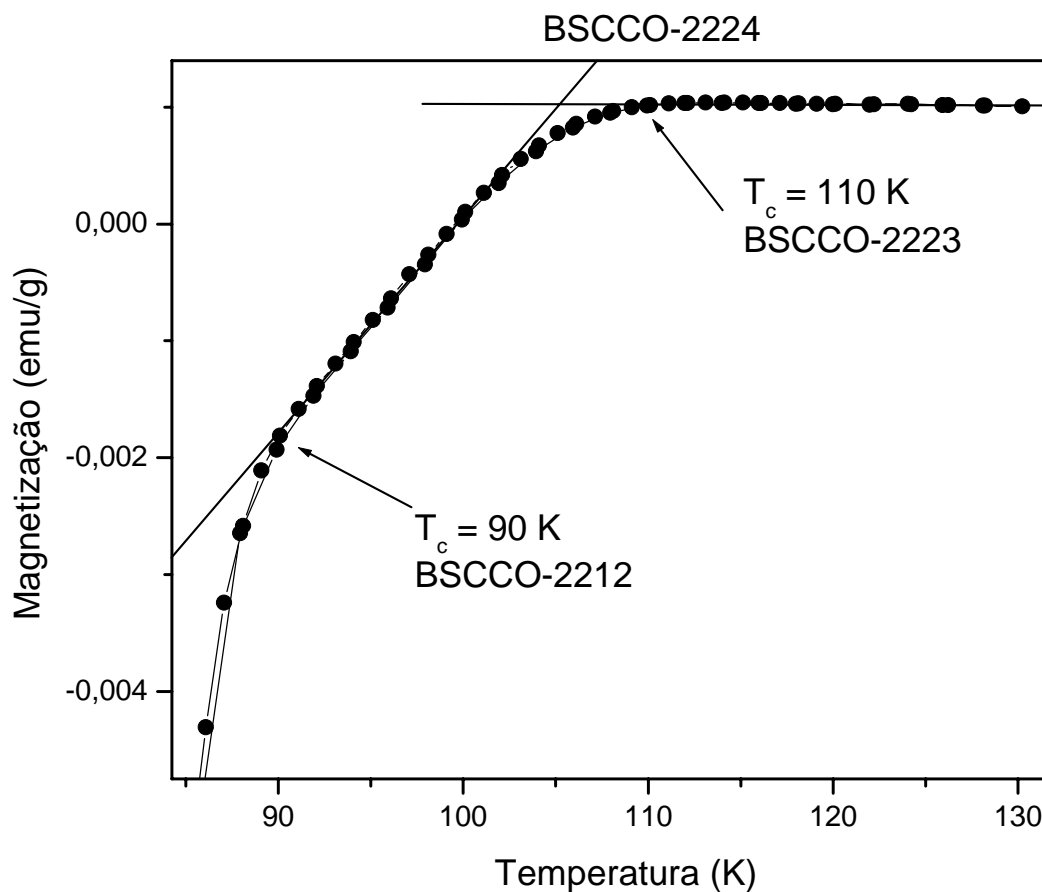


Figura 28: Medida da magnetização em função da temperatura, para a amostra BSCCO-2224, mostrando a transição supercondutora dupla.

Uma das características típicas dos sistemas supercondutores cerâmicos é a pequena parcela Meissner presente nos diagramas de fases magnéticas. Como podemos ver pela

Figura 27, é impossível definir uma temperatura abaixo da qual a amostra ainda não está penetrada pelo campo magnético, pois para a temperatura de 10 K e um campo magnético de 1000 Oe aplicado, a magnetização já deixou de apresentar uma resposta constante. Pelas medidas da magnetização em função do campo magnético, como por exemplo a medida mostrada pela Figura 29, podemos extrair os valores de  $H_{c1}$ ,  $H_{irr}$  e  $H_{c2}$ , equivalentes aos de uma medida  $M \times T$ .

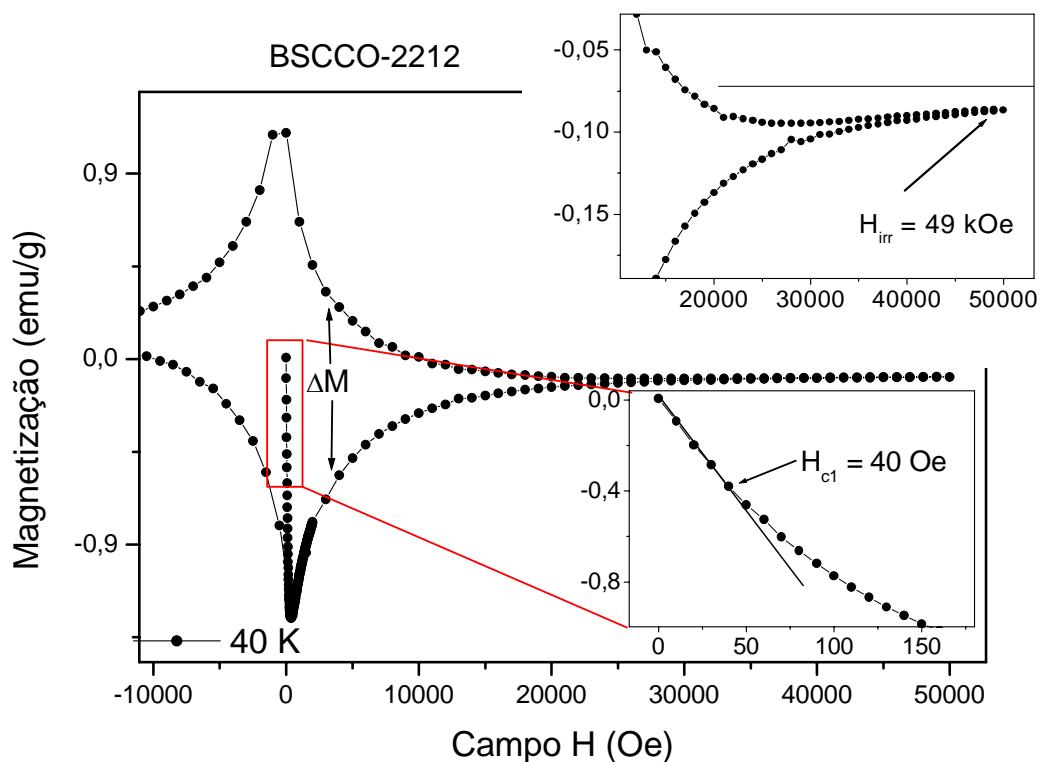


Figura 29: Medida da magnetização em função do campo magnético, para a amostra de BSCCO-2212, mostrando  $H_{c1}(T)$ .

O fator limitante das medidas  $M \times H$  é o campo magnético aplicado, pois quanto menor a temperatura em que a medida é realizada maior será o campo necessário para revelar os pontos  $H_{irr}(T)$  e  $H_{c2}(T)$ . A Figura 29 apresenta a situação acima descrita onde o campo magnético de 50 kOe é insuficiente para revelar  $H_{c2}(40 K)$ .

Pela variação da magnetização  $\Delta M$ , poderíamos calcular a densidade de corrente crítica intragranular, mas devido às amostras estudadas não disporem de uma distribuição estreita das seções médias dos grãos, como mostram as micrografias de varredura descritas no capítulo anterior, não calculamos a densidade de corrente crítica intragranular, pois para isso, deveríamos admitir que todos os grãos tivessem dimensões semelhantes uns aos outros.

Pelas medidas da suscetibilidade-ac determinamos  $T^*$ , a temperatura em que as supercorrentes intergranulares se anulam. A temperatura  $T^*$  é definida neste trabalho, como a primeira temperatura em que as curvas de suscetibilidade-ac, obtidas em um processo ZFC, para vários campos de excitação  $h$ , se sobrepõem, como mostra a Figura 30.

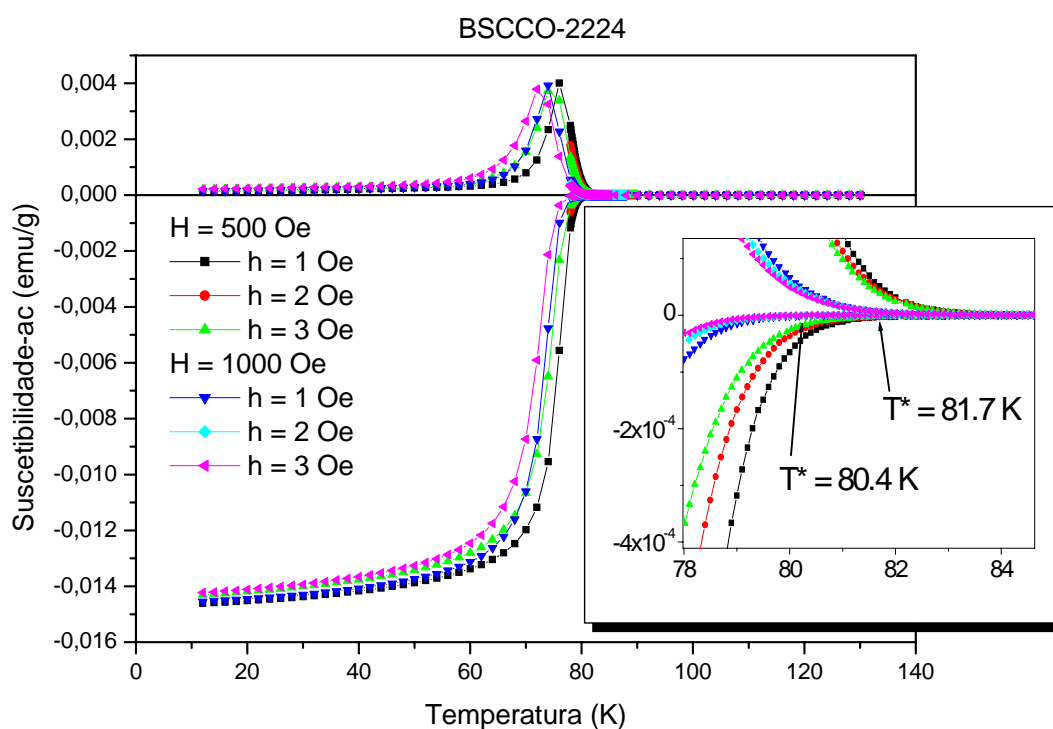


Figura 30: Medida da suscetibilidade-ac, em um campo  $H = 500 \text{ Oe}$ , para a amostra

BSCCO-2224 determinando  $T^*$ .

Outra observação importante que podemos fazer a partir da Figura 30 diz respeito à dependência da blindagem da amostra com o campo de excitação  $h$ , abaixo da temperatura  $T^*$ , sendo que quanto maior o campo  $h$ , menor será a eficiência da blindagem da amostra, o que é revelado por um menor sinal diamagnético visto na suscetibilidade-ac.

A convicção na afirmação de que  $T^*$  é a temperatura que determina a fronteira de transição, na qual as supercorrentes intergranulares deixam de existir está baseada em dois aspectos visíveis a partir das medidas de suscetibilidade-ac. A primeira justificativa usada leva em conta a natureza dessa medida magnética, pois a parte  $\chi'$  da suscetibilidade-ac carrega consigo informações referentes à parcela indutiva, relacionada às correntes de blindagem. É sabido que o material intragranular apresenta melhores propriedades supercondutoras que o material intergranular, ou seja, suporta uma densidade de corrente crítica mais elevada. O fato de que acima da temperatura  $T^*$  a componente  $\chi'$  da suscetibilidade-ac não depende da amplitude do campo de excitação  $h$ , deixa evidente que nestas condições apenas o material intragranular está sendo percorrido pelas correntes de blindagem.

Outra evidência de que acima da temperatura  $T^*$  a densidade de corrente crítica intergranular se anula é dada pela medida da suscetibilidade-ac em função do campo de excitação  $h$ . É sabido que a parte  $\chi''$  da suscetibilidade-ac está associada às perdas de energia durante o processo dinâmico de excitação dos momentos e que essas perdas de energia também possuem vínculo com o campo de excitação ao qual a amostra está submetida. A Figura 31 apresenta medidas de  $\chi''$  em função do campo de excitação, realizada na amostra de BSCCO-2212, sendo que para a temperatura de 84 K, a amostra requer um campo de excitação 4 ordens de grandeza maior do que nas proximidades de  $T^*$ ,

para revelar o pico em  $\chi''$  conseqüente das perdas de energia, que pode ser justificado pelo desligamento dos WLs ocasionando a perda da capacidade de transporte de supercorrentes nas regiões intergranulares. Em outras palavras, é possível relacionar o campo de pico,  $h_p$ , com  $J_c^{inter}$  (conforme Equação 18 do capítulo 1). Vemos que o valor de  $h_p - e$ , conseqüentemente  $J_c -$  decresce à medida que  $T$  aumenta em direção a  $T^*$ , tendendo a sair da janela experimental. Isso significa que  $J_c^{inter} \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow T^*$ .

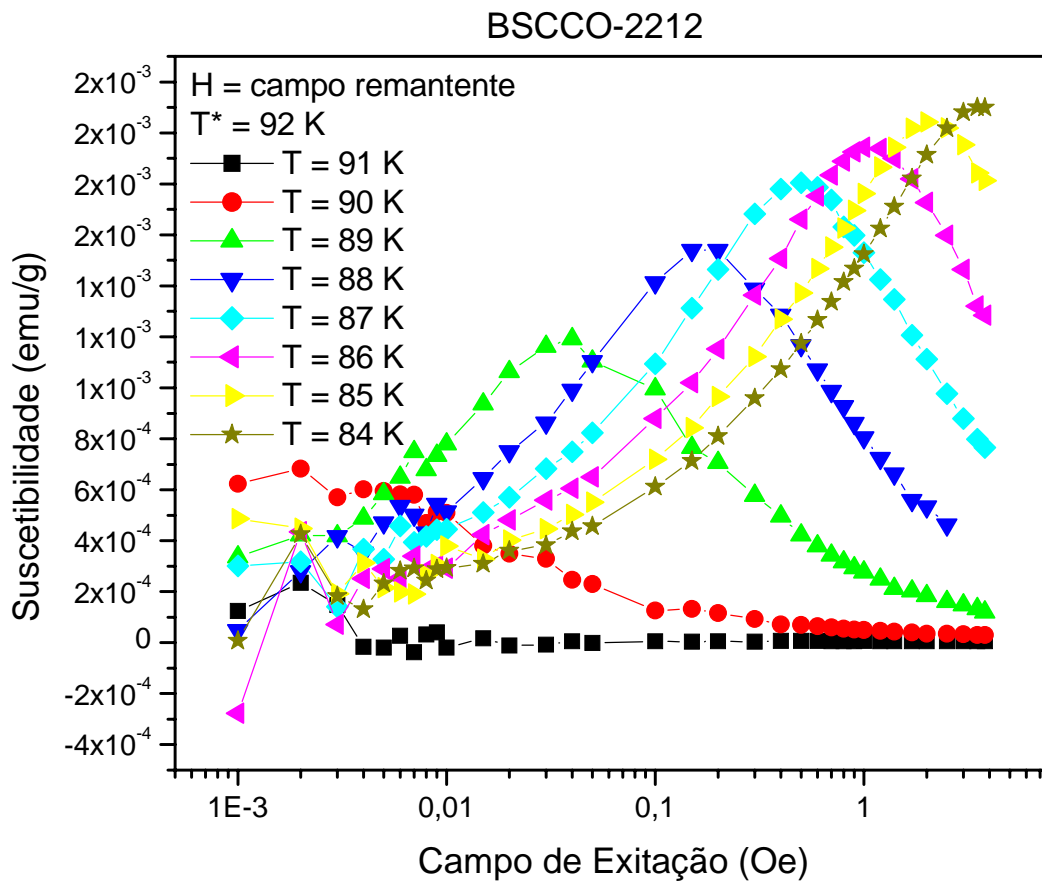


Figura 31: Medida da componente  $\chi''$  da suscetibilidade-ac em função do campo de excitação, em varias temperaturas abaixo de  $T^*$ , para a amostra de BSCCO-2212.

Medidas de relaxação magnética em função do tempo podem revelar informações referentes à mudança da dinâmica envolvida na penetração e saída de fluxo magnético da amostra. A Figura 32 apresenta uma medida da relaxação magnética da amostra BSCCO-2212 para um campo de 10 kOe, na qual é observada uma pequena variação nos resultados tomados acima e abaixo de  $T^*$ , sendo que as curvas FC, em todas as medidas apresentaram relaxações mais expressivas comparada às curvas ZFC, indicando maior dificuldade da saída do fluxo magnético da amostra, em relação à penetração do mesmo do interior do supercondutor.

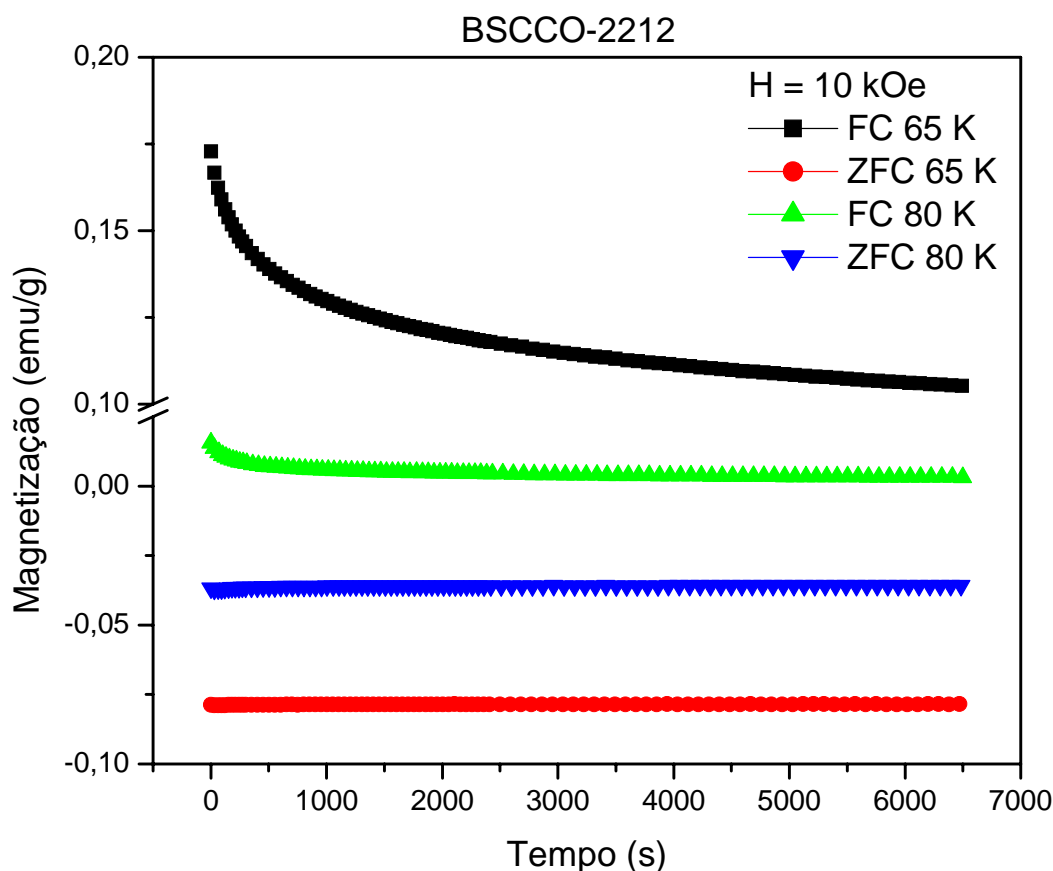


Figura 32: Medida de magnetização em função do tempo para amostra BSCCO-2212.

A Figura 33 apresenta os dados da Figura 32 normalizados a 1 para  $t = 0$  s, possibilitando a visualização mais detalhada de todas as curvas em um só gráfico. Como a

amostra possui muitas fases secundárias e alta anisotropia, as curvas FC e ZFC para temperaturas mais altas que  $T^*$ , apresentaram relaxações mais expressivas que os resultados obtidos abaixo de  $T^*$ , indicando maior mobilidade dos fluxóides nessa condição. Esses resultados possuem interpretação análoga aos representados na Figura 14, para uma amostra da  $MgB_2$  deficiente de Mg.

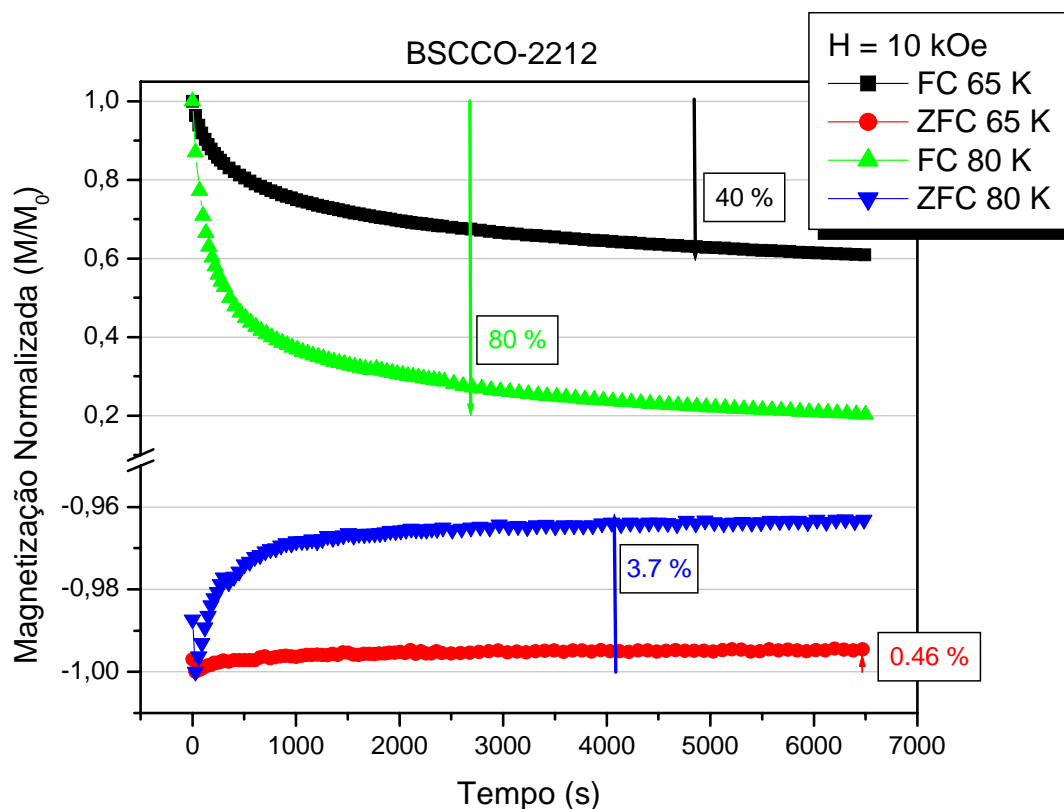


Figura 33: Normalização da relaxação magnética para a amostra BSCCO-2212.

As Figuras 34 e 35 apresentam medidas da relaxação magnética e sua normalização respectivamente, com campo de 10 kOe, abaixo e acima de  $T^*$ , para a amostra BSCCO-2224. Os resultados obtidos para essa amostra revelaram padrões de relaxação análogos aos descritos anteriormente para a amostra BSCCO-2212, sendo que as medidas que mais



relaxaram foram tomadas em temperaturas acima de  $T^*$ , indicando menor eficiência no ancoramento de fluxóides nesta condição.

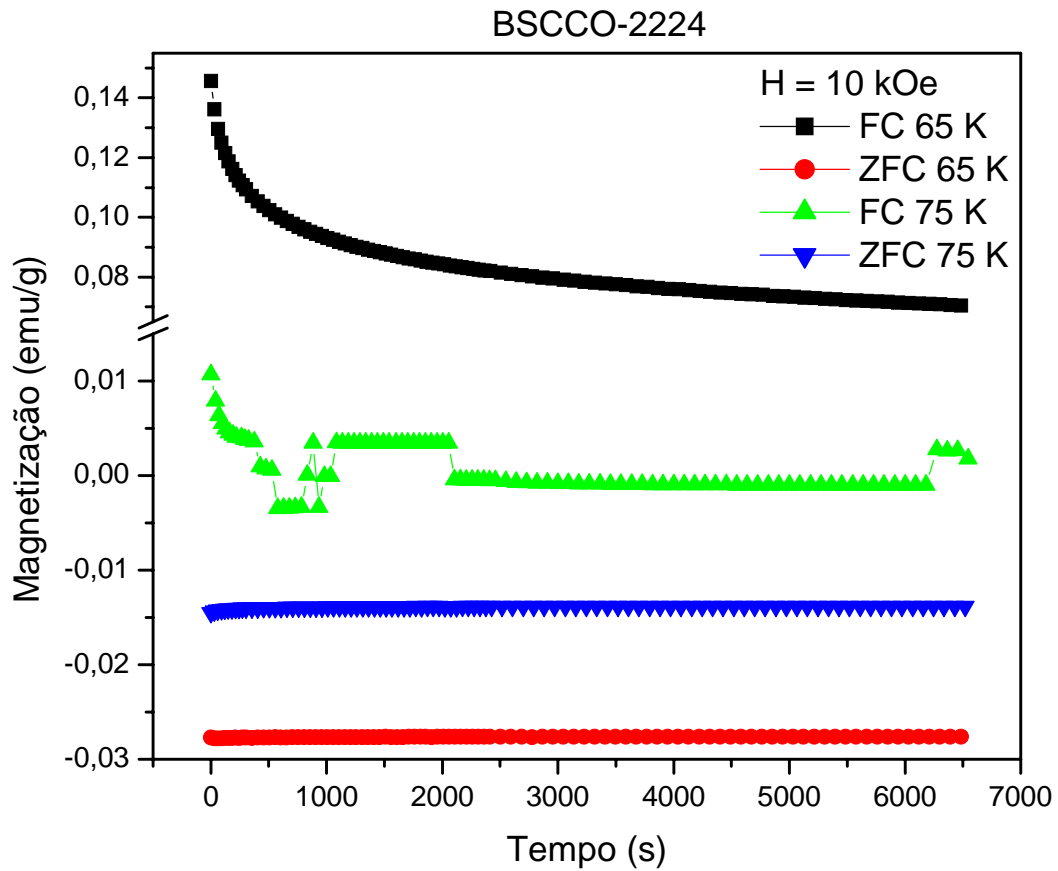


Figura 34: Medida da Magnetização em função do tempo para a amostra de BSCCO-2224.

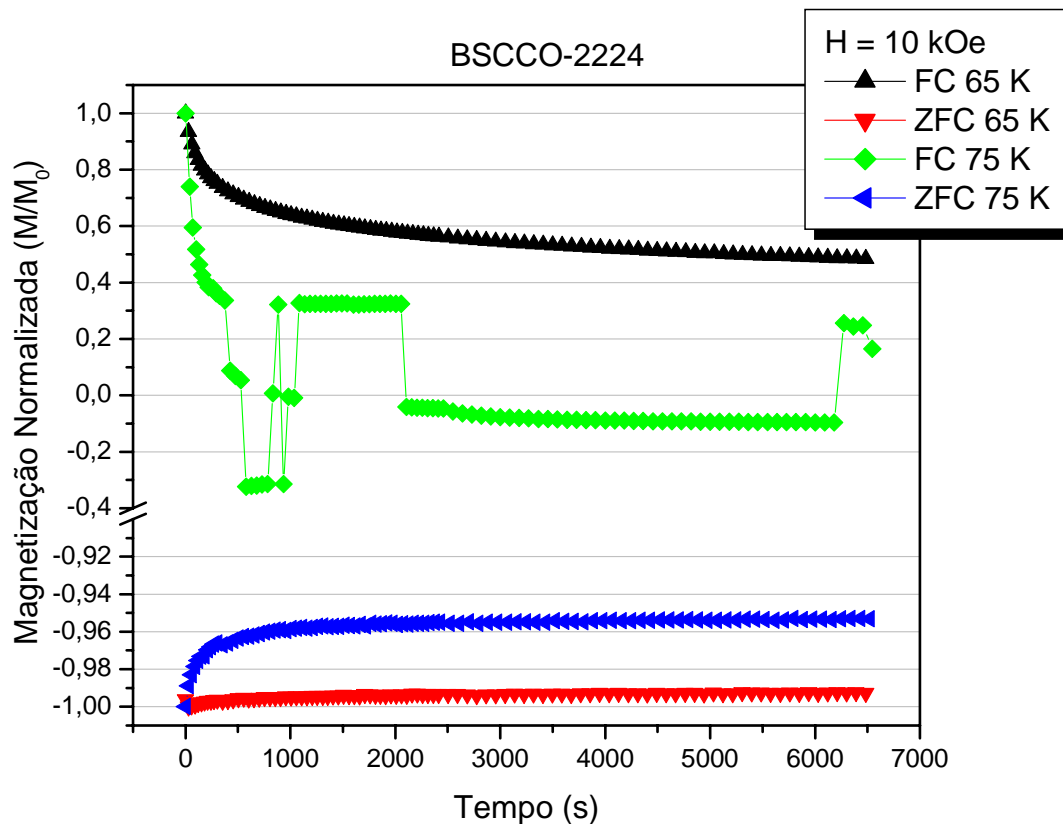


Figura 35: Normalização da relaxação magnética para a amostra BSCCO-2224.

A Figura 35 nos mostra resultados parecidos aos descritos pela Figura 34, onde as relaxações mais evidentes ocorrem acima de  $T^*$ . Algo verificado na medida FC na temperatura de 75 K, para a amostra de BSCCO-2224, que não foi constatado em nenhuma medida anterior, está relacionado com a perda do sinal dipolar da amostra com o tempo, ocasionando os degraus presentes na curva. Esse fenômeno foi verificado nas medidas FC com  $H = 10 \text{ kOe}$  e  $T = 75 \text{ K}$  de forma sistemática, podendo estar relacionado com a microestrutura filamentar das amostras envolvendo mudanças na dinâmica dos vórtices. É provável que, com o passar do tempo, o fluxo aprisionado se acomode de tal forma nas regiões interfilamentares que sua distribuição multipolar não corresponda à de um único dipolo. Esforços serão concentrados neste fenômeno no futuro próximo, visando

compreender as razões que levam à perda do comportamento dipolar nessas condições de medida.

## 4.2 Medidas de Transporte Elétrico

Embora as amostras tenham dimensões relativamente reduzidas e uma geometria cilíndrica, com altura e diâmetro aproximados de 1.5 mm, foi possível, com algum esforço e muito cuidado, fazer 8 contatos elétricos em cada uma delas, que permitiram a realização das medidas usando as técnicas de quatro terminais e do transformador de fluxo. É sabido que ambas as técnicas, transformador de fluxo e quatro terminais, minimizam a influência da resistência dos contatos elétricos na medida, o que garante que as respostas obtidas refletem verdadeiramente o comportamento da amostra.

O processo de medida que envolve a técnica do transformador de fluxo permite a comparação das pequenas variações nos sinais de tensão, medidos em faces opostas da amostra. Em decorrência da geometria cilíndrica, dois tipos de medidas foram realizadas em cada uma das amostras estudadas. No primeiro deles a corrente elétrica é injetada na amostra em sentido radial, sendo que no segundo tipo de medida a corrente elétrica é injetada na amostra em sentido axial.

Pela primeira série de medidas radiais realizadas na amostra BSCCO-2224, como mostra a Figura 36, resultado de uma medida da resistência elétrica pela temperatura a um campo nulo, podemos perceber que as respostas obtidas nas duas faces opostas da amostra exibem comportamentos similares. Uma das constatações que podemos fazer a partir da

Figura 36 é que a amostra apresenta WLs relativamente fortes, pois nenhuma diferença significativa foi constatada entre as medidas em que a corrente elétrica foi de 1 mA e 5 mA. Pode-se quantificar um limite inferior para  $J_c^{inter}$  dividindo a corrente pela área transversal, o que nos leva a  $\langle J_c^{inter} \rangle \sim 20 \text{ A/cm}^2$ , o que é consistente com outras medições obtidas para amostras com WLs fortes<sup>42</sup>.

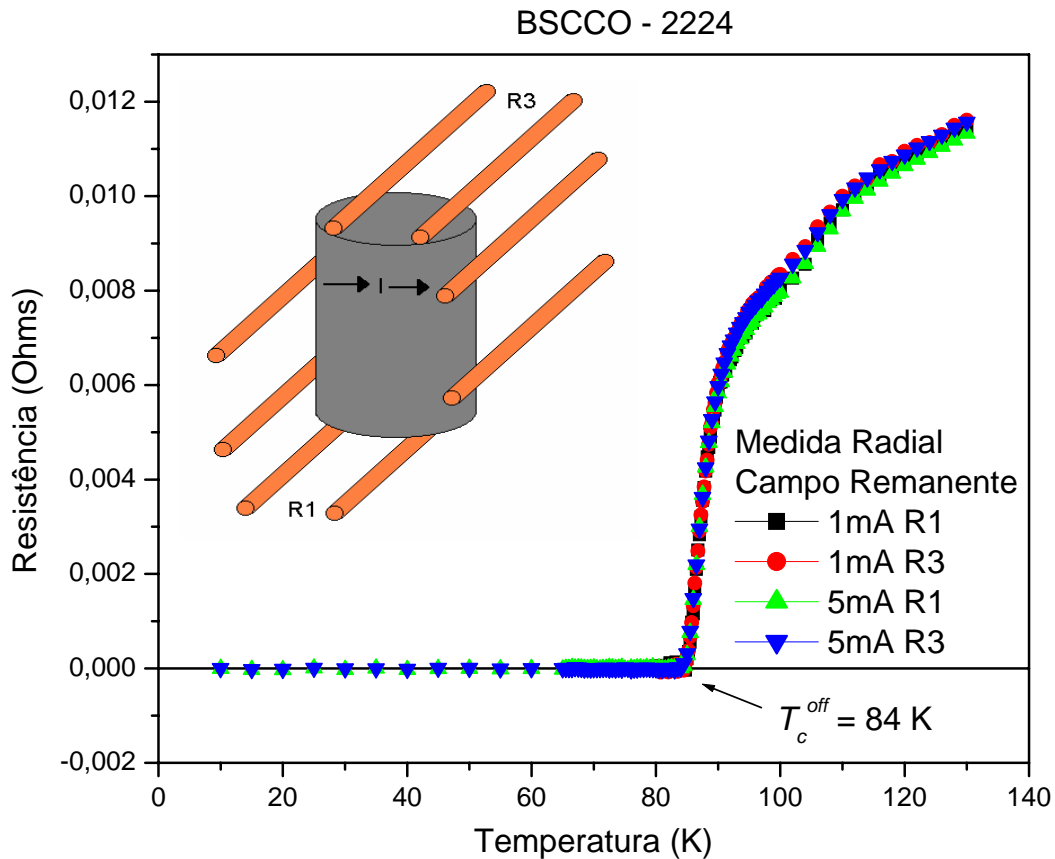


Figura 36: Medida da resistência elétrica em função da temperatura, em um campo magnético remanente, para a amostra BSCCO-2224.

A comparação entre as medidas de resistência em função da temperatura e de suscetibilidade-ac em função da temperatura, por meio de um diagrama de fases magnéticas, nos permitiram concluir que  $T^*$  exibe o mesmo comportamento que  $T_c^{off}$

(temperatura na qual a resistência deixa de ser nula), definindo dessa forma duas maneiras diferentes para determinar  $T^*$ . A pequena separação entre as medidas das faces opostas, nas proximidades de  $T_c$ , que a Figura 36 apresenta, é justificada pela composição de duas fases supercondutoras, BSCCO-2212 e BSCCO-2223, presentes nas amostras em consequência da composição nominal e da rota de fabricação utilizada.

Tendo em vista a orientação axial dos filamentos na amostra e a menor quantidade de WLs nesta direção, a geometria radial de medida induz uma distribuição homogênea de correntes no seu interior, que é verificada pela sobreposição dos sinais da resistência nas faces opostas.

Repetindo as medidas  $R \times T$  para vários campos magnéticos, como mostra a Figura 37, podemos visualizar a evolução da grandeza  $T_c^{off}$  com  $H$ .

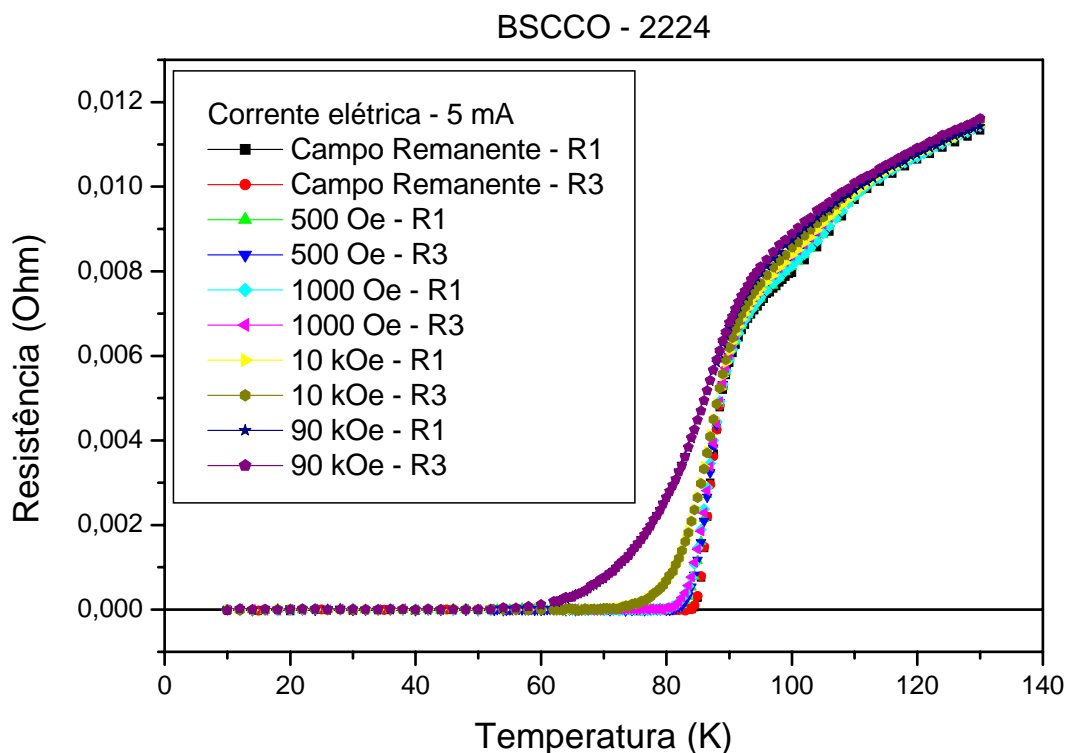


Figura 37: Medida da resistência em função da temperatura para vários campos magnéticos, aplicando uma corrente elétrica de 5 mA, para a amostra de BSCCO-2224.

Pela Figura 37 podemos ver a influência do campo magnético, sendo que quanto maior o campo aplicado, menor a temperatura  $T_c^{off}$ . Outra constatação feita é que o campo exerce maior influência na resposta resistiva da amostra apenas nas proximidades da transição supercondutora, já que para temperaturas muito acima ou muito abaixo de  $T_c^{off}$  as curvas para diferentes campos tendem a coincidir.

De posse das medidas  $R \times T$  para a geometria axial, como mostra a Figura 38, podemos visualizar a equivalência com  $T_c^{off}$  obtido na geometria radial.

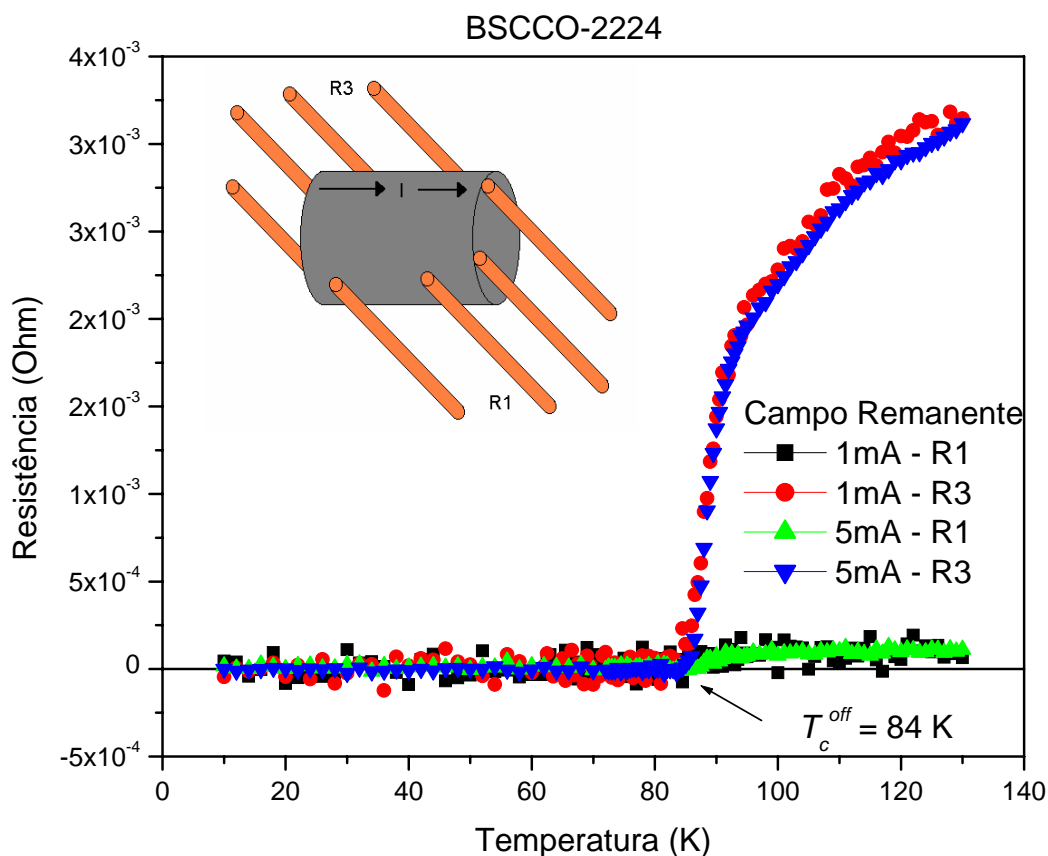


Figura 38: Medida da resistência em função da temperatura em um campo magnético remanente, para várias correntes elétricas, na amostra de BSCCO-2224.

Pela análise da Figura 38 torna-se mais evidente a alta anisotropia presente na amostra, revelada pela diferença significativa dos sinais resistivos acima de  $T_c^{off}$ , medidos nas faces opostas da amostra, em consequência de uma distribuição não homogênea da corrente elétrica no seu interior.

Estudos recentes realizados no GSM, ainda em andamento, conduzidos pela doutoranda Juliana Sens Nunes, relacionam  $T^*$  com o ponto de separação das curvas referentes aos sinais das faces opostas da amostra, sendo que dependendo da espessura da amostra e da qualidade dos WLs,  $T^*$  pode ser maior que  $T_c^{off}$ , localizando-se em uma região de dissipação de energia.

Para a amostra BSCCO-2212 verificamos um comportamento similar, sendo que  $T^*$  definido a partir das medidas de suscetibilidade-ac em função da temperatura exibe o mesmo comportamento que  $T_c^{off}$ , que pode ser definido por uma simples medida da resistência em função da temperatura pela técnica de quatro terminais.

A Figura 39 representa uma medida da resistência em função da temperatura, obtida pela técnica de quatro terminais, para a amostra de BSCCO-2212, no campo magnético remanente da estação experimental, para várias correntes aplicadas.

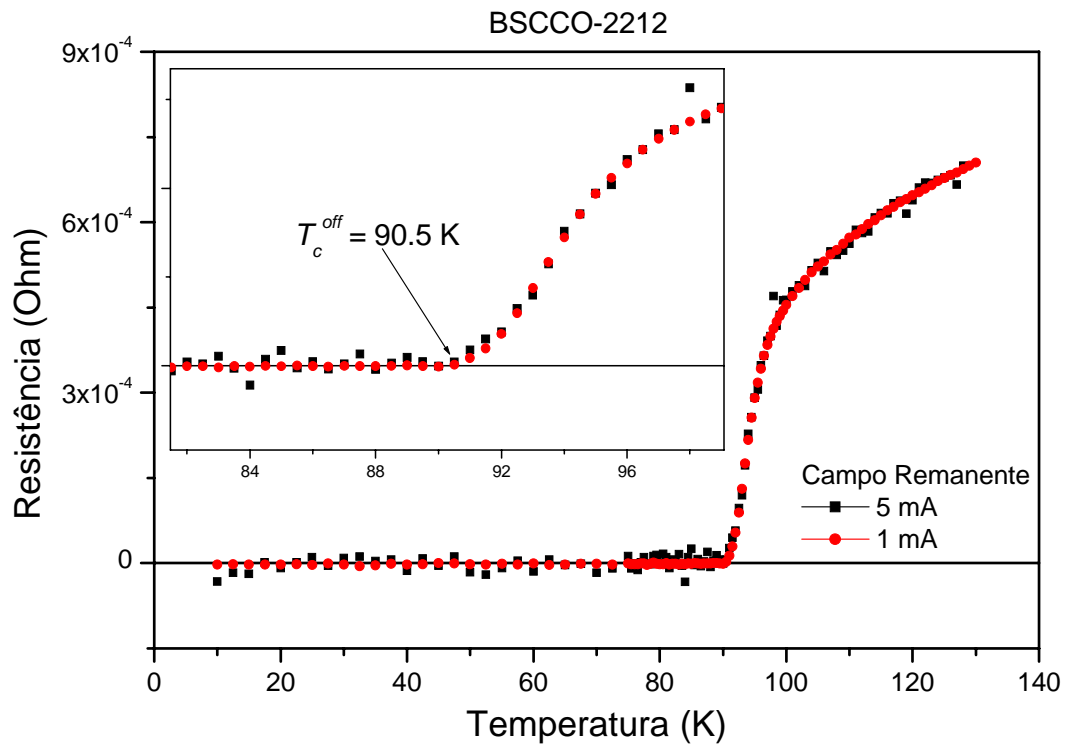


Figura 39: Medida da resistência em função da temperatura, para varias correntes aplicadas na amostra de BSCCO-2212.

Pela Figura 39 podemos observar que para a amostra BSCCO-2212 não há diferenças significativas no sinal resistivo mesmo quando a corrente injetada na amostra é quintuplicada. Tomando a derivada da resistência em relação à temperatura de um dado referente a uma medida  $R \times T$  realizada pela técnica de quatro terminais, como mostra a Figura 40, obtemos a temperatura crítica,  $T_c^{mid}$ , definida como aquela referente ao máximo na derivada de  $R(T)$ .



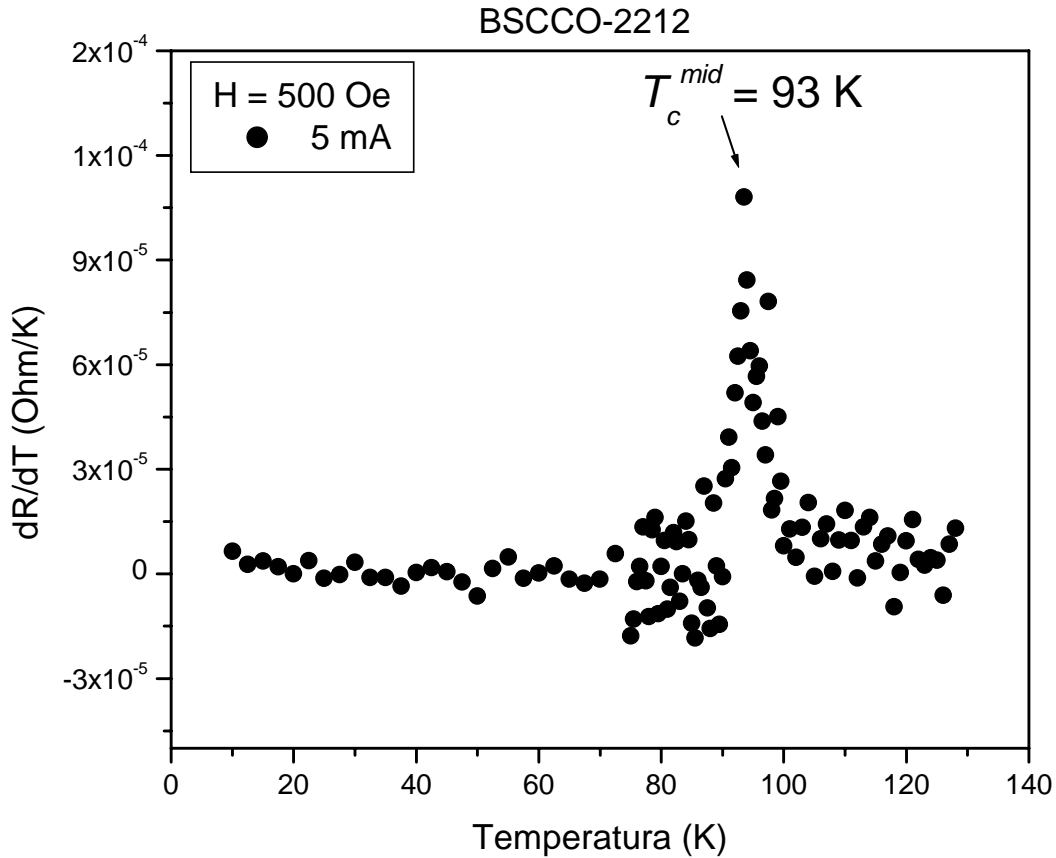


Figura 40: Derivada da resistência em relação à temperatura ( $dR/dT$ ), plotada em função da temperatura, para a amostra de BSCCO-2212.

Outro fenômeno observado através das medidas de transporte é a relaxação temporal da resistência elétrica, que está intimamente associada às medidas de relaxação temporal magnética. Como a temperatura da amostra é constante durante as medidas, uma variação na resistência em função do tempo está associada ao movimento viscoso dos fluxóides no interior da amostra, que pode ser causado por dois fatores majoritários. O primeiro fator está relacionado com o campo magnético externo aplicado e com o tempo necessário para que os fluxóides entrem em equilíbrio. O segundo fator tem relação com a corrente elétrica que injetamos na amostra durante a medida, que também gera um campo magnético que pode perturbar o sistema.

A Figura 41, mostra medidas de relaxação temporal da resistência na amostra de BSCCO-2224, sob uma corrente elétrica de 5 mA na geometria axial, usando a técnica do transformador de fluxo, com campo magnético de 500 Oe. As curvas foram tomadas a 78 K e 85 K, sendo que estas são temperaturas abaixo e acima da linha  $H^*(T)$ , respectivamente.

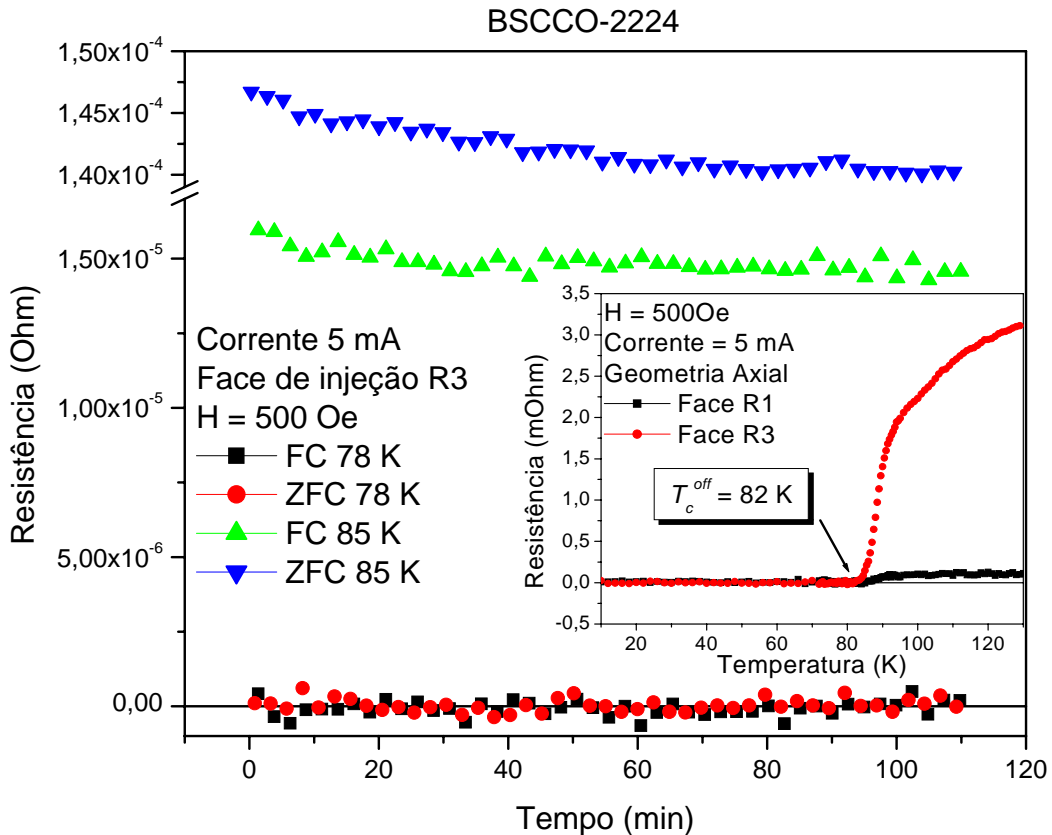


Figura 41: Medida da relaxação temporal da resistência elétrica, para a amostra de BSCCO-2224, com corrente elétrica de 5 mA, campo de 500 Oe.

Como podemos ver a partir da Figura 41, para a temperatura de 78 K, a amostra de BSCCO-2224 não apresentou relaxação temporal da resistência elétrica, indiferente do procedimento de medida, ZFC ou FC. A explicação para esse fenômeno ocorre quando relacionamos  $T^*$  com  $T_c^{off}$ , ou seja, para o campo aplicado de 500 Oe, a temperatura de 78 K é menor que  $T^*$ , sendo que a amostra ainda está no regime de resistência nula, sendo

dessa forma impossível apresentar uma relaxação temporal. As medidas realizadas acima de  $T^*$  confirmaram a relaxação em consequência do movimento dos vórtices no interior da amostra, confirmando os resultados obtidos pelas medidas magnéticas.

### 4.3 Construção do Diagrama de Fases Magnéticas e Interpretação Física da Linha $H^*(T)$

De posse dos resultados obtidos por medidas magnéticas e medidas de transporte elétrico, construímos diagramas de fases magnéticas referentes às duas amostras estudadas neste trabalho, de composições nominais BSCCO-2212 e BSCCO-2224. Pela análise dos respectivos diagramas de fases, podemos observar os fenômenos relacionados com as propriedades magnéticas e de transporte elétrico com mais facilidade. A Figura 42 representa o diagrama de fases magnéticas da amostra BSCCO-2224, apresentando as linhas  $H_{irr}(T)$ , montada a partir dos dados referentes às medidas da magnetização em função da temperatura;  $H^*(T)$ , obtida por meio de medidas de suscetibilidade-ac em função da temperatura e dos dados referentes às medidas de transporte elétrico realizadas por duas geometrias de medidas diferentes, axial e radial; além da linha  $H_{c2}(T)$ , obtida por medidas magnéticas e de transporte.

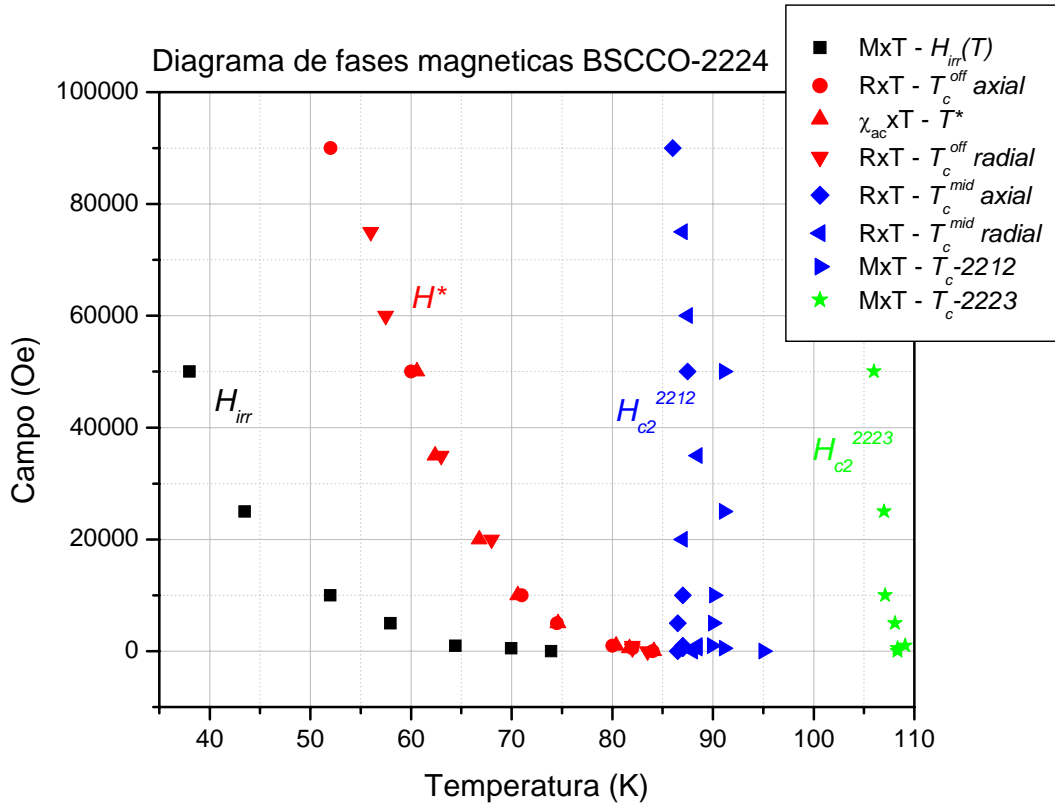


Figura 42: Diagrama de fases magnéticas da amostra BSCCO-2224.

Por meio do diagrama de fases apresentado na Figura 42, torna-se visível a concordância entre as técnicas de determinação da linha  $H^*(T)$ , sendo que para as amostras estudadas neste trabalho, a grandeza  $T^*$  obtida por medidas da suscetibilidade-ac iguala-se à  $T_c^{off}$ , obtida por meio de medidas de transporte elétrico. Todas as medidas foram feitas no intervalo de temperaturas entre 10 K e 130 K.

A seguir discutimos o que ocorre nas diferentes regiões do diagrama de fases referente à amostra BSCCO-2224. Acima da linha  $H_{c1}(T)^{iv}$ , o campo magnético inicia o processo de penetração rumo às regiões mais internas da amostra, dando origem à Rede de Abrikosov, que persiste até as imediações da linha  $H_{irr}(T)$ . Ao cruzarmos a linha  $H_{irr}(T)$ ,

<sup>iv</sup> A fronteira  $H_{c1}(T)$  não foi representada neste diagrama, pois na escala da figura, confunde-se com o eixo horizontal  $H = 0$ .

ocorrem dois fenômenos na amostra. O primeiro deles diz respeito ao aprisionamento de fluxo magnético na amostra, sendo que acima de  $H_{irr}(T)$  a entrada e saída de fluxo magnético ocorre com a mesma facilidade, não existindo aprisionamento de fluxo magnético. O segundo fenômeno está relacionado à dissipação de energia em consequência do movimento dos vórtices. Como na faixa do diagrama de fases entre a linha  $H_{irr}(T)$  e a linha  $H^*(T)$ , é encontrado o patamar nulo em medida de transporte elétrico (temperaturas menores que  $T_c^{off}$ ), podemos afirmar que nesta faixa do diagrama de fases o movimento dos vórtices se torna imperceptível pelas medidas baseadas em técnicas de magneto-transporte.

Na região do diagrama entre as linhas  $H^*(T)$  e  $H_{c2}(T)$  duas constatações são feitas. Os elos de ligação entre os grãos deixam de conduzir supercorrentes, sendo que apenas o material intragranular responde como um supercondutor. Além disso, nessa mesma faixa, o movimento dos vórtices começa a tornar-se mais expressivo, dando início ao processo dissipativo de energia, constatado nas medidas de transporte elétrico. Neste mesmo diagrama observamos quatro linhas  $H_{c2}(T)$ , obtidas por técnicas diferentes. Observamos a boa concordância entre os dados pela técnica de magneto-transporte, para as duas geometrias de medida, axial e radial, sendo que esses dados indicam a temperatura e o campo magnético em que a resistência elétrica apresenta a máxima variação ( $dR/dT$ ) na transição supercondutora. Pelas medidas da magnetização em função da temperatura havíamos observado uma transição dupla, indicando a presença de dois subsistemas supercondutores,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Vemos que a mais baixa delas  $H_{c2}^{2212}$ , está em razoável concordância com aquelas determinadas por medidas de transporte. Acima da linha  $H_{c2}^{2223}$ , toda a amostra deixa de exibir o comportamento supercondutor.

A Figura 43 mostra o diagrama de fases magnéticas da amostra BSCCO-2212, com aspectos análogos aos apresentados na Figura 42, no qual podemos ver as linhas,  $H_{irr}(T)$ ,  $H^*(T)$  e  $H_{c2}(T)$ , obtidas a partir das medidas magnéticas e de transporte elétrico.

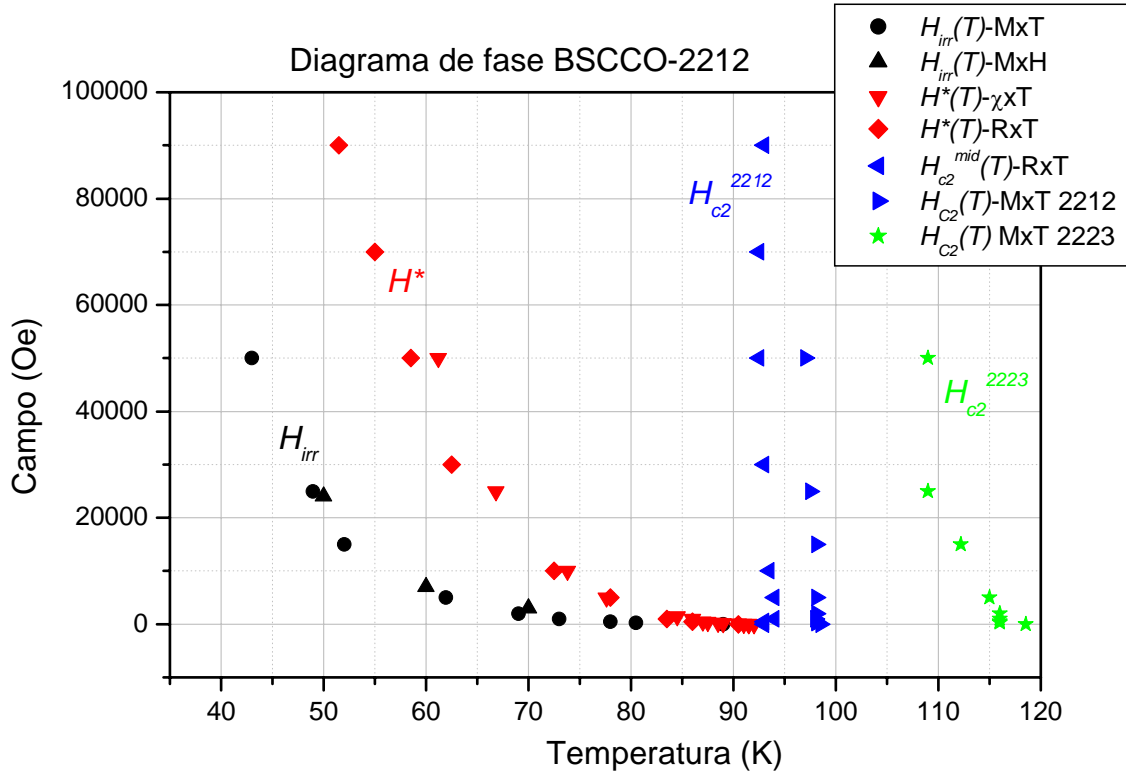


Figura 43: Diagrama de fases magnéticas para a amostra BSCCO-2212.

A dificuldade no processo de confecção dos contatos elétricos, devido às dimensões reduzidas da amostra BSCCO-2212, impossibilitou a realização das medidas de transporte usando a técnica do transformador de fluxo. Sendo assim apenas foi possível a confecção de quatro contatos que possibilitaram a realização das medidas de transporte pela técnica de quatro pontas, possibilitando a analogia entre os resultados  $T_c^{off}$  e  $T^*$  que, como mostra o diagrama de fases, é muito boa.

Mesmo partindo da composição nominal de BSCCO-2212 na fabricação das amostras, é possível por meio de medidas  $MxT$ , detectar a presença da fase secundária

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , dando origem a duas transições críticas observadas na amostra,  $H_{c2}^{2212}(T)$  e  $H_{c2}^{2223}(T)$ .

A relação entre as curvas  $H^*(T)$ , obtidas pela técnica magnética e de transporte elétrico, para as duas amostras estudadas neste trabalho, está apresentada na Figura 44, na qual podemos perceber grande semelhança entre as duas respostas das amostras em toda a afixa de campos e temperaturas.

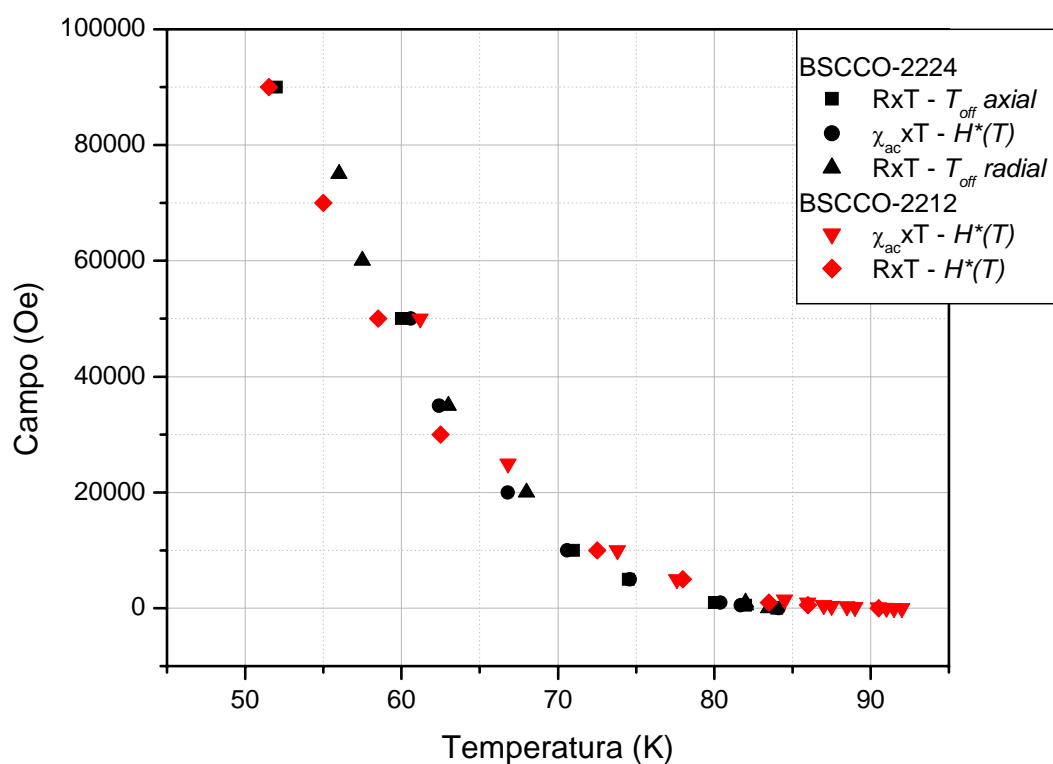


Figura 44: Comparação entre as linhas  $H^*(T)$  das amostras BSCCO-2212 e BSCCO-2224.

Uma das possíveis explicações para a semelhança entre as linhas  $H^*(T)$  das amostras BSCCO-2212 e BSCCO-2224, está relacionada com a composição final de ambas e com a rota de preparo. Como as duas amostras apresentam uma microestrutura semelhante, com a formação das mesmas fases secundárias, as parcelas intergranulares

tornam-se similares sob esse aspecto, propiciando o surgimento de WLs idênticos nas duas composições. Sendo assim não é de se estranhar a similaridade entre as linhas  $H^*(T)$  das duas amostras estudadas neste trabalho. Além disso, verificar-se que, embora extrínseca, no sentido de que sua ocorrência dependa de características da amostra fortemente ligadas à rota de preparação, a fronteira  $H^*(T)$  é reprodutível e realmente refere-se às propriedades da rede de WLs que se intercala entre os grãos.



## 5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A maioria das aplicações práticas de um HTS requer materiais que suportem uma alta densidade de corrente, que por sua vez, é uma grandeza extrínseca, controlada por fatores como a microestrutura, tipos de defeitos e suas distribuições. Por meio da descoberta da linha  $H^*(T)$ , tornou-se possível a determinação das condições de campo magnético e temperatura em que o transporte de supercorrente é maximizado.

Neste trabalho, estudamos o comportamento da linha  $H^*(T)$  em amostras filamentosas de BSCCO-2212 e BSCCO-2224, crescidas pela técnica LFZ, *Laser Floating Zone*. A fronteira  $H^*(T)$  delimita a região do diagrama de fases magnéticas na qual a densidade de corrente crítica intergranular se anula. Sendo uma característica extrínseca, dependente da preparação e do posterior tratamento térmico das amostras, a linha  $H^*(T)$  é observada apenas em espécimes que apresentam uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, que pode ser obtida a partir do controle da granularidade.

A temperatura  $T^*$  foi determinada a partir de medidas de suscetibilidade-ac para diferentes valores do campo de excitação, coincidindo com a temperatura crítica de *offset*,  $T_c^{off}$ , obtida a partir de técnicas de transporte. Como  $T^*$  depende do campo  $H$ , a fronteira  $H^*(T)$  pode ser incluída no diagrama de fases  $H \times T$ , o que permitiu situá-la em comparação com as linhas intrínsecas  $H_{irr}(T)$  e  $H_{c2}(T)$ .

A taxa com que relaxam a resistividade e a magnetização evidencia que vórtices penetrados têm menor mobilidade na região que fica abaixo da fronteira  $H^*(T)$ , confirmando uma das hipóteses iniciais deste trabalho de que é possível ancorar fluxo de modo eficiente no espaço intergranular que margeia os grãos de um sistema com granularidade controlada.

Como a linha  $H^*(T)$  é uma característica inerente ao material intergranular da amostra, a semelhança encontrada entre as linhas  $H^*(T)$  das amostras BSCCO-2212 e BSCCO-2224 está relacionada com as suas composições finais e com a rota de preparo que proporcionaram microestruturas capazes de suportar densidades de correntes críticas intergranulares semelhantes. A notável semelhança entre as fronteiras  $H^*(T)$  exibidas pelas duas amostras sugere fortemente que, como havia sido previsto em trabalhos anteriores nesta mesma linha, que  $H^*(T)$  seja uma característica universal de amostras que exibem distribuições estreitas de correntes críticas intergranulares.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> H. Kamerlingh Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden* 119 (1911) 120.
- <sup>2</sup> W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* 21 (1933) 787.
- <sup>3</sup> J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108 (1957) 1175.
- <sup>4</sup> J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
- <sup>5</sup> J Hwang et al, *Nature* 427 (2004) 714
- <sup>6</sup> C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, (1995).
- <sup>7</sup> A. A. Abrikosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 35 (1957) 1442; *Sov. Phys. JETP* 5, 1174, (1957).
- <sup>8</sup> J. S. Nunes, *Dissertação de Mestrado*, PPG-FÍS/UFSCar, março de 2005.
- <sup>9</sup> W. A. C. Passos et al, *Physica C* 408 (2004) 853-856.
- <sup>10</sup> V. L. Ginzburg, L. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 20 (1950) 1064.
- <sup>11</sup> C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* 8, 250 (1962).
- <sup>12</sup> C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys* 36 (1964) 31.
- <sup>13</sup> L. Ji, R. H. Sohn, G. C. Spalding, C. J. Lobb, M. Thinkham, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10936.
- <sup>14</sup> D. LeBlanc e M. A. R. LeBlanc, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 5443.
- <sup>15</sup> Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strnad, *Phys. Rev. Lett.* 9 (1962) 306.
- <sup>16</sup> Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strnad, *Phys. Rev.* 129 (1963) 528.

- 
- <sup>17</sup> W. A. Fietz, M. R. Beasley, J. Silcox, W. W. Webb, *Phys. Rev.* 136 (1964) A335.
- <sup>18</sup> Q. H. Lam, Y. Kim, C. D. Jeffries, *Phys. Rev. B* 42 (1990) 4846.
- <sup>19</sup> M. Xu, D. Shi, R. F. Fox, *Phys Rev. B* 42 (1990) 10773.
- <sup>20</sup> C. C. Torardi, T. A. Vanderah, *Chemistry of Superconductor Materials*, Noyes Publications, New Jersey, p. 485, 1992.
- <sup>21</sup> E. M. Gyorgy, R. B. van Dover, K. A. Jackson, L. F. Schneemeyer e J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 283.
- <sup>22</sup> J. R. Clem, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7837.
- <sup>23</sup> W. Gerhäuser, G. Ries, H. W. Neumüller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko, S. Klaumünzer, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 879.
- <sup>24</sup> M. P. Maley, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 6189.
- <sup>25</sup> R. de Andrade Jr., A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite, W. A. Ortiz, *Physica C* 354 (2001) 294–298.
- <sup>26</sup> M. Daeumling, J. M. Seuntjens e D. C. Larbalestier, *Nature* 346 (1990) 332.
- <sup>27</sup> W. A. C. Passos, P. N. Lisboa-Filho, R. Caparroz, C. C. de Faria, P. C. Venturini, F.M. Araujo-Moreira, S. Sergeenkov, W.A. Ortiz, *Physica C* 354 (2001) 189.
- <sup>28</sup> R. de Andrade Jr., E.R. Leite, A.J.C. Lanfredi, W. Ortiz, *Physica C* 282-287 (1997) 2051-2052.
- <sup>29</sup> Projeto de doutoramento da aluna Ana Augusta de Oliveira, Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, PPG-FIS/UFSCar, em andamento.
- <sup>30</sup> W.A.C. Passos, P.A. Sharma, N. Hur, S. Guha, S-W. Cheong, W.A. Ortiz, *Physica C* 408–410 (2004) 853–856.

- 
- <sup>31</sup> R. Bush, G. Ries, H. Werthner, G. Kreiselmeyer, G. Saemann-Ischenko, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 522.
- <sup>32</sup> H. Safar, P.L. Gammel, D. A. Huse, S.N. Majumdar, L.F. Schneemeyer, D.J. Bishop, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 1272.
- <sup>33</sup> L. Gao, Z. J. Huang, R. L. Menag, J. G. Lin, F. Chen, L. Beauvais, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue and C. W. Chu, Physica C, 213 (1993) 261.
- <sup>34</sup> Projeto de doutoramento da aluna Juliana Sens Nunes, Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, PPG-FIS/UFSCar, em andamento.
- <sup>35</sup> B. D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials) Ed Addison-Wesley Publishing Company, Philippines Copyright, 1978.
- <sup>36</sup> W. D. Calister Jr, Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2002.
- <sup>37</sup> J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr., C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis”, 2nd. Ed., Plenum Press 1992.
- <sup>38</sup> F. M. Costa, et al, Physica B 294 (2001) 700-704.
- <sup>39</sup> F. M. Costa, R. F. Silva, J. M. Vieira, Physica C 289 (1997) 161.
- <sup>40</sup> R. S. Feigelson, D. Gazit, D. K. Fork, T. H. Geballe, Science 240 (1988) 1642.
- <sup>41</sup> M. F. Carrasco, R. F. Silva, J. M. Vieira, F. M. Costa, Supercond. Sci. and Technol. 17 (2004) 612-619.
- <sup>42</sup> F. M. Araújo-Moreira, W. A. Ortiz, O. F. de Lima, Journal Appl. Phys. 80 (1996) 3390.