

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

*“PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE
SUPERCONDUTORES HOLE-DOPED E ELECTRON-DOPED DOS TIPOS
 $YBa_2Cu_3O_{7-d}$, $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ E $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ ”*

Alexandre José de Castro Lanfredi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Título de **Mestre em Física** (área de concentração: Física da Matéria Condensada).

Orientador: Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira

APOIO: **FAPESP** – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

SÃO CARLOS - SP
2001

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

L268pe

Lanfredi, Alexandre José de Castro.

Propriedades elétricas, estruturais e magnéticas de supercondutores hole-doped e electron-doped dos tipos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$, $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ e $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ / Alexandre José de Castro Lanfredi. – São Carlos : UFSCar, 2003.
138 p.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2001.

1. Supercondutividade. 2. Susceptibilidade Magnética. 3. Filmes finos. 4. Parâmetro de Ordem. 5. Profundidade de penetração. I. Título

CDD: 537.623 (20^a)

Banca examinadora da dissertação de mestrado:

Alexandre José de Castro Lanfredi
São Carlos, 22 de março de 2001

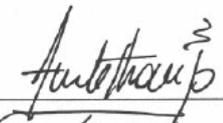
Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira
Presidente

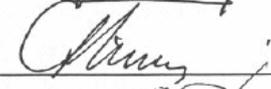
Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima
Membro

Prof. Dr. Alvaro Mombrú
Membro

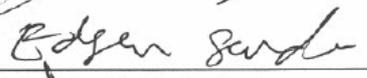
Prof. Dr. Edson Sardella
Membro

Sr. Benedito Wilson de Oliveira
Secretário do PPG-FIS











DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais João e Myrthis que tanto me apoiaram e que tornaram esse trabalho possível.

À minha família (Geraldo, Carlos, Ester, Eliana, Jenniffer, Jéssica, Elviro e Edith) que sempre me acompanhou e ajudou nessa caminhada.

Ao meu amor Elisabete.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador e amigo Fernando, que tornou possível a minha entrada no mundo da Ciência.

Agradeço também ao meu companheiro de jornada, Walter, pela força que me deu nos momentos mais difíceis do mestrado.

Aos técnicos Cláudio, Luiz, Paulo Moraes, Gallo, Leandro, Ortega, João e Chiquinho, cujas colaborações permitiram a conclusão desse trabalho.

Aos meus amigos Álvaro Mombu, Sônia M. Zanetti e Maria Inês B. Bernardi, cujas discussões foram importantes para a elaboração dessa dissertação.

Ao apoio financeiro da FAPESP, através do processo número 98/06020-1.

RESUMO

A procura por métodos que levem ao entendimento do mecanismo associado ao fenômeno da supercondutividade demanda o uso de novas técnicas experimentais para dar suporte às teorias que são formuladas. Assim como o uso de materiais com características distintas que contrapõem ou ajudem a formular novos modelos.

Neste trabalho de mestrado estudamos amostras supercondutoras do tipo dopadas por elétrons (*electron-doped*), com composição $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (onde $Ln = Pr$, e Sm). Eles são considerados supercondutores de alta temperatura crítica, T_c , mesmo tendo baixos valores desse parâmetro, em torno de 25 K. Atualmente, esses materiais são intensivamente estudados por apresentarem propriedades muito interessantes quando comparados a supercondutores do tipo dopados por buracos (*hole-doped*), tal como $YBa_2Cu_3O_{7-d}$, também estudado neste projeto.

Algumas das características anômalas observadas nos compostos do tipo $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ são a aparente simetria *s-wave* da função de onda supercondutora e resistividade do estado normal proporcional à T^2 , enquanto que para os *hole-doped* a simetria é do tipo *d-wave* e a resistividade proporcional à T . Assim, neste trabalho caracterizamos elétrica (transporte) e magneticamente amostras de filmes finos de $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (PCCO), $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (SCCO) e $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ (YBCO). Esses filmes foram fabricados pelo Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira pelo método de deposição por laser pulsado (PLD - *Pulsed Laser Deposition*) durante o seu pós-doutoramento no Center for Superconductivity Research/CSR-University of Maryland em College Park/MD/USA. As mesmas também foram caracterizadas estruturalmente através de difração de raios-x (XRD) e microscopia eletrônica de varredura com microanálise (MEV-EDX).

Entretanto, a caracterização magnética destes materiais foi a etapa mais relevante deste projeto, para a qual projetamos e construímos o sistema experimental. Através da análise numérica dos dados experimentais, obtidos de medidas de mútua-indutância, determinamos a dependência da profundidade de penetração magnética com a temperatura para ambos os tipos de supercondutores, dopados por elétrons ou buracos. A construção da estação experimental para determinação de $\lambda(T)$ foi um dos principais objetivos desse projeto. O comportamento de $\lambda(T)$ permite obter importantes conclusões sobre a simetria da função de onda desses supercondutores.

Para completar a caracterização magnética de ambos os tipos de amostras, analisamos a dependência com a temperatura da densidade de corrente crítica média, $\langle J_C \rangle$, associada com o modelo de estado crítico (*CSM* – do inglês *Critical State Model*) característico de cada tipo de material. Nesse caso, estudamos os dados de susceptibilidade magnética, $\chi_{AC}(T, h_{AC})$, obtidos pelo uso de um Magnetômetro SQUID.

O sistema experimental projetado e montado, como parte deste trabalho de mestrado, possui uma versatilidade que permite determinar ambas grandezas, $\chi(T)$ e $\lambda(T)$, dos materiais estudados.

ABSTRACT

The search for new methods to understand the mechanisms associated to superconductivity request novel experimental techniques, as well as materials with different characteristics.

In this work, we report results obtained from electron-doped superconducting samples, of the form $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (where $Ln = Pr$ and Sm). These materials are considered high-temperature superconductors (HTS) even for their low values of the critical temperature, T_C , of the order of 25 K. These materials are of great interest since they show striking properties when compared to hole-doped materials, like *YBCO*. Some of these interesting properties observed in electron-doped superconductors are the apparent *s-wave* symmetry of the order parameter, and normal-state resistivity proportional to T^2 , while for hole-doped, the symmetry of the order parameter is *d-wave* and the normal-state resistivity is proportional to T . Therefore, in this work we have performed transport and magnetic experiments on $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (*PCCO*), $Sm_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (*SCCO*) and $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ (*YBCO*) thin films samples. They were prepared by Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira using pulsed laser deposition (PLD) technique during his post-doc at Center for Superconductivity Research/CSR-University of Maryland in College Park/MD/USA. Their structure was characterized by using the x-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM) with microanalysis (*EDX-Energy Dispersive Analysis by X-ray*).

However, the magnetic characterization of those materials was the most important step of this work. To do that, we have built the experimental system to measure the magnetic penetration depth, λ , and the AC magnetic susceptibility, χ . By determining the behavior of $\lambda(T)$ is possible to know the symmetry of the order parameter associated to each material under investigation.

The magnetic characterization of both materials was completed using a SQUID magnetometer to obtain the magnetic susceptibility data, $\chi_{AC}(T, h_{AC})$. Through these results we have obtained the average critical current density dependence with temperature, $\langle J_c \rangle$, associated to the critical state model characteristic of each material.

The experimental system, projected and constructed during this work, allows the simultaneous determination of both $\lambda(T)$ and $\chi(T)$.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1: Medida de resistência em Ohms de uma amostra de mercúrio vs. temperatura absoluta. Esse gráfico feito por K. Onnes marcou a descoberta da supercondutividade. 16
- Figura 1.2: Efeito Meissner em uma esfera supercondutora resfriada em um campo magnético constante, onde ao passar pela temperatura de transição as linhas de indução do campo são expulsas da esfera^[5]. 17
- Figura 1.3 : Dependência da Magnetização M com o campo aplicado para supercondutores do tipo I (linha tracejada) e do tipo II (linha contínua). 18
- Figura 1.4: Distribuição de Fermi-Dirac para elétrons (a) à $T=0$ K e (b) acima de 0 K para a condição $T \ll T_f$. 20
- Figura 1.5: Dependência da energia com a ocupação de elétrons na banda livre eletrônica (a) para $T=0$ K e (b) para $T>0$ K para a condição $T \ll T_f$. 21
- Figura 1.6: Dependência da energia com a densidade de estados na presença de um *gap* de energia. 21
- Figura 1.7: (a) Capacidade calorífica de gálio no estado normal e supercondutor. (b) Valor reduzido do *gap* de energia observado $E_g(T)/E_g(0)$ como função da temperatura reduzida T/T_c ^[11]. 22
- Figura 1.8: (a) Dependência com a temperatura do parâmetro de ordem GL $|\phi|^2$ destacando seu valor para $T=0$ e o comportamento linear (---) próximo a T_c , extrapolado ao valor a_0/b_0 . (para $|\phi|^2 = 1/4a_0/b_0$). (b) dependência do parâmetro de ordem GL $\phi(x)$ com a distância x no interior de um supercondutor. O parâmetro de ordem é mais largo para $x > \xi$, onde ξ é o comprimento de coerência. 25
- Figura 1.9: Aumento no número de elétrons supercondutores n_s e o decaimento do campo magnético B_{in} com a distância x da superfície do supercondutor. O comportamento do comprimento de coerência ξ e da profundidade de penetração λ são mostrados com as mudanças em n_s e em B_{in} . (a) Supercondutor do tipo I com $\xi > \lambda$, e (b) Tipo II com $\xi < \lambda$. 27
- Figura 1.10: Distribuição espacial da densidade de elétrons para os cinco orbitais d . Os sinais (\pm) nos lóbulos são para as funções de ondas. O sinal de carga elétrica é o mesmo para cada lóbulo de um orbital particular. 32
- Figura 1.11: Orbitais usados para o modelo de três-estados dos planos de Cu-O. Cada cobre contribui com um orbital $d_{x^2-y^2}$ e cada oxigênio contribui com um orbital p_x ou um p_y . A figura mostra 4 células unitárias. 33
- Figura 1.12: Comparação da dependência com a temperatura de $1/\lambda^2$ para o modelo dos dois-fluidos (linha tracejada) e para os casos limites da teoria BCS (linhas contínuas) 35
- Figura 1.13: Resistividade elétrica, normalizada pelo seu valor máximo, para seis dos sete supercondutores do tipo $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ conhecidos ($M=Ce, Th$)^[7]. 37
- Figura 1.14: Estruturas cristalinas do Ln_2CuO_{4-y} (Fase T') e do $La_{2-x}CuO_{4-y}$ (Fase T) 38
- Figura 1.15: Diagrama *temperatura vs. concentração de dopante* para os compostos $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (electron-doped) e $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ (hole-doped). AFM : fase antiferromagnética (para os ions Cu^{2+}); SG: fase de spin-glass; SC: fase supercondutora. 40
- Figura 1.16: Dependência do campo magnético interno $B_z(x)$ e da densidade de corrente $J_y(x)$ com a força do campo magnético aplicado B_0 para os campos aplicados normalizados, dados por (a) $B_0/\mu_0 J_c a = 1/2$, (b) $B_0/\mu_0 J_c a = 1$, (c) $B_0/\mu_0 J_c a = 2$ para o modelo de Bean. 43

Figura 1.17: Dependência do campo magnético interno $B_z(x)$ e da densidade de corrente $J_y(x)$ com a força de uma corrente de transporte aplicada para o modelo de Bean. Curvas foram desenhadas para correntes aplicadas I que são (a) menores do que a corrente crítica $I_C=2aLJ_C$ e (b) igual a I_C .	44
Figura 1.18: Balança de Faraday-Curie para a determinação de χ .	46
Figura 1.19: Ponte de Hartshorn.	47
Figura 1.20 :Esquema de um magnetômetro de amostra vibrante.	49
Figura 1.21 : Diagrama simplificado do circuito usado para medir tensões através de um loop de SQUID. A tensão de saída é proporcional à corrente de retorno que mantém o fluxo total quase-estático do loop no valor $\Phi = n\Phi_o$, minimizando a componente de 100kHz no amplificador Lock-in. A tensão de saída a ser medida é, portanto, proporcional ao fluxo externo aplicado.	50
Figura 1.22: Esquema básico de um set-up para medir susceptibilidade AC.	51
Figura 1.23: um ciclo de magnetização de uma amostra texturizada de YBaCuO. Esquerda: dependência com o tempo do campo de excitação e a magnetização da amostra. Direita : loop de magnetização. Os valores significativos de magnetização são obtidos quando $B_{ac}=\pm B_a$ e $B_{ac}=0$ e são usados nas definições das susceptibilidades de banda-larga (onda completa).	53
Figura 2.1: Diagrama esquemático de um equipamento de PLD.	57
Figura 2.2: Esquema básico de um ciclo térmico induzido por um pulso de laser. (a) o pulso de laser é absorvido, inicia-se a fusão e vaporização (a área hachurada indica o material fundido, as setas indicam o movimento da interface sólido-líquido); (b) A frente fundida se propaga dentro do sólido, acompanhada da vaporização; (c) A frente fundida recua; (d) Completa-se a solidificação, ondas de capilaridade alteram a topografia da superfície. O próximo pulso de laser vai interagir com algum ou todo o material resolidificado.	58
Figura 2.3: Os diferentes tipos de orientações de filmes.	60
Figura 3.1: Circuito da Ponte de Hartshorn.	62
Figura 3.2: Disposição esquemática da montagem.	63
Figura 3.3: Dimensões das bobinas primária e secundárias.	66
Figura 3.4: Esquema da parte inferior da vareta construída. Nas fotos pode-se visualizar a montagem do porta-amostra que é adaptada no interior do copo.	67
Figura 3.5: Criostato de temperatura variável, SVT-153, fabricado pela Janis.	70
Figura 3.6: Dimensões do carretel da primeira vareta.	72
Figura 3.7: Desenho do carretel do porta-amostra intercambiável.	73
Figura 3.8: Projeto do porta-amostra intercambiável.	74
Figura 3.9: Ponte de Hartshorn Modificada.	75
Figura 3.10: Amplificador Operacional na sua montagem para ganho/atenuação de sinal.	77
Figura 3.11: Amplificador Operacional na configuração de defasador.	77
Figura 3.12: Circuito de Balanceamento feito com Amplificadores Operacionais.	78
Figura 3.13: Circuito utilizado para medidas de mútua-indutância e monitoração da fase do primário.	85

Figura 3.14: Esquema experimental para medida de resistividade a quatro-terminais em uma amostra de <i>bulk</i> .	88
Figura 3.15: Esquemático da montagem do sistema para medida de resistividade a quatro terminais.	89
Figura 4.1: Tela do ambiente de programação do software HP-VEE.	92
Figura 4.2: Tela do programa para coleta dos dados de mútua-indutância magnética.	93
Figura 4.3: Circuito e disposição das bobinas sobre o filme no método de Reflexão.	96
Figura 4.4: Dimensões das Bobinas sobre a amostra	97
Figura 5.1: Célula Unitária do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.	110
Figura 5.2: Célula Unitária do $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ e do $\text{Sm}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$.	111

LISTA DE FOTOS

Foto 1.1: Foto de um magnetômetro de amostra vibrante.	49
Foto 2.1: Fotografia do interior da câmara de um sistema PLD, onde é mostrado o momento em que um feixe de laser atinge o alvo, gerando a nuvem de material que irá se depositar sobre o substrato.	57
Foto 3.1: (a) foto do enrolamento secundário, fio de cobre enrolado em um carretel de ULTEM (a escala da foto está em décimos de milímetros); (b) montagem do secundário dentro do primário e de um suporte (utilizou-se verniz especial).	64
Foto 3.2: Um outro tipo de carretel sendo confeccionado em nosso torno.	65
Foto 3.3: Plataforma para confecção das bobinas	65
Foto 3.4: Vista da montagem final	67
Foto 3.5: Outra vista da montagem final	67
Foto 3.6: (a) suporte de safira, onde coloca-se a amostra; (b) corpo da bobina sendo pressionada sobre a amostra; (c) e (d) fechamento do porta-amostra e fixação do conjunto.	68
Foto 3.7: Fixado à safira, pode-se ver o termômetro Cernox. A safira é um dos melhores condutores de calor não-metálico, sendo indicado para o nosso sistema.	69
Foto 3.8: Vista traseira das bobinas no porta-amostra de ULTEM.	72
Foto 3.9: Foto do carretel.	73
Foto 3.10: Foto das bobinas no porta-amostra intercambiável.	73
Foto 3.11: Foto da primeira vareta, com o porta-amostra rosqueado no tubo de fenolite.	73
Foto 3.12: Foto do porta-amostra montado	73
Foto 3.13: Foto do porta-amostra desmontado.	73
Fotos 3.14: Bobina construída para aplicação de um campo contínuo (c.c.) sobre a amostra.	75
Fotos 3.15: Montagem da estação experimental no novo criostato.	79
Foto 3.16: Porta-amostra para medidas de resistividade.	89
Foto 5.1: Fotomicrografia de MEV para PCCO, aumento 10.000x.	114
Foto 5.2: Fotomicrografia de MEV para PCCO, aumento 30.000x.	114
Foto 5.3: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 1000 x.	114
Foto 5.4: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 5000 x.	114
Foto 5.5: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 10000 x.	115
Foto 5.6: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 20000 x.	115
Foto 5.7: Fotomicrografia de MEV para YBCO, aumento 10.000 x.	115
Foto 5.8: Fotomicrografia de MEV para YBCO, aumento 30.000 x.	115
Foto 5.9: Fotomicrografia de MEV para YBCO, aumento 20.000 x.	116
Foto 5.10: Análise por EDX de uma região da superfície do filme de SCCO.	118

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1: Medida do background do sistema para o intervalo de temperatura entre 2 e 25K.	80
Gráfico 3.2 : Comparação entre o sinal de $V\chi'$ com e sem o background.	81
Gráfico 3.3 : Medida de mútua-indutância para o YBCO.	82
Gráfico 3.4: Comparação entre as medidas de mútua-indutância com e sem amostra de YBCO.	83
Gráfico 3.5: Variação da corrente do primário com a Temperatura durante a medida de mútua-indutância para o filme de YBCO	84
Gráfico 3.6 : Variação do ângulo de fase com a temperatura para a frequência de 55 kHz.	86
Gráfico 3.7: Outra comparação entre o sinal do background multiplicado por uma constante e o sinal medido da amostra de YBCO.	87
Gráfico 5.1: Medida de mútua-indutância para o filme fino de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.	99
Gráfico 5.2: Medida de mútua-indutância para o filme fino de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.	99
Gráfico 5.3: Medida de mútua-indutância para um filme fino de Nióbio.	100
Gráfico 5.4a: Comparação de V' entre os filmes de PCCO, SCCO e Nióbio.	101
Gráfico 5.4b: Comparação da susceptibilidade magnética AC entre os filmes de PCCO, SCCO e Nióbio.	101
Gráfico 5.5: Profundidade de Penetração Magnética λ versus $(T/T_c)^2$	102
Gráfico 5.6: $\lambda^2(T)/\lambda^2(0)$ vs. T/T_c	103
Gráfico 5.7: Comparação entre as curvas de $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ vs. T/T_c para o Nióbio, PCCO e o SCCO e o modelo de dois-fluidos (TFM).	104
Gráfico 5.8 ^a : Comparação entre as curvas de $\lambda(T)/\lambda(0)$ vs. T/T_c para o Nióbio, PCCO, o SCCO e o modelo de dois-fluidos e a teoria BCS s-wave.	105
Gráfico 5.8b: Fitting para a curvas de $\lambda(T)/\lambda(0)$ vs. T/T_c para o PCCO para o modelo BCS tipo s-wave e comparação com o valor típico de 1.76	106
Gráfico 5.8c: Melhor fitting BCS-s wave, para a curva de $\lambda(T)/\lambda(0)$ vs. T/T_c do SCCO, mostrando claramente que este material não segue esta simetria de emparelhamento já que o valor do <i>gap</i> é muito diferente de 1.76.	106
Gráfico 5.9 ^a : Curva de λ/λ_0 vs. T/T_c para o PCCO, mostrando dependência com T, que evidencia comportamento <i>s-wave</i>	107
Gráfico 5.9b: curva de λ/λ_0 vs. T/T_c para o SCCO, que evidencia que o melhor fitting é aquele quadrático, que indica comportamento predominantemente <i>d-wave</i>	107
Gráfico 5.9c: Curva de λ/λ_0 vs. T/T_c para o Nióbio, mostrando dependência com T, que evidencia comportamento <i>s-wave</i>	108
Gráfico 5.11 : Difração de raios-x para o filme de YBCO.	109

Gráfico 5.12: Difração de raios-x para o filme de SCCO.	110
Gráfico 5.13: Difração de raios-x para o filme de PCCO.	112
Gráfico 5.14 : Análise dispersiva por raios-x (EDX) do filme de YBCO.	116
Gráfico 5.15 : Análise dispersiva por raios-x (EDX) do filme de SCCO	117
Gráfico 5.16 : Medida de Resistividade vs. Temperatura para o filme fino de PCCO, no plano <i>ab</i> .	119
Gráfico 5.17 : Medida de Resistividade vs. Temperatura para o filme fino de SCCO, no plano <i>ab</i> .	120
Gráfico 5.18 : Medida de Resistividade vs. Temperatura para o filme fino de YBCO, no plano <i>ab</i> .	120
Gráfico 5.19: Medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de PCCO estudados.	121
Gráfico 5.20: Ampliação das medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de PCCO estudados.	122
Gráfico 5.21: Medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de SCCO estudados.	122
Gráfico 5.22: Ampliação das medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de SCCO estudados.	123
Gráfico 5.23: Medidas de χ_{AC} vs. h_{AC} para diferentes temperaturas do filme PCCO_1.	123
Gráfico 5.24: Medidas de χ'_{AC} vs. h_{AC} para a amostra PCCO_1.	124
Gráfico 5.25: Medidas de χ''_{AC} vs. h_{AC} para a amostra PCCO_1.	124
Gráfico 5.26: Valores de H_p obtidos para a amostra PCCO_1.	125
Gráfico 5.27: Medidas de χ_{AC} vs. h_{AC} para diferentes temperaturas do filme SCCO_1.	125
Gráfico 5.28: Medidas de χ'_{AC} vs. h_{AC} para a amostra SCCO_1.	126
Gráfico 5.29: Medidas de χ''_{AC} vs. h_{AC} para a amostra SCCO_1.	126
Gráfico 5.30: Valores de H_p obtidos para a amostra SCCO_1	127
Gráfico 5.31 - Valores da densidade de corrente crítica média para o SCCO-1;	128
Gráfico 5.32 - Considerando variação quadrática com T, encontramos para o filme de SCCO-1 um valor para $\langle J_c \rangle$ similar ao do NCCO	129
Gráfico 5.33 - Valores da densidade de corrente crítica média para o PCCO-1.	129

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Representação no espaço k das funções de simetria permitidas para os plano CuO_2 em supercondutores de alta- T_c .	22
Tabela 1.2: Expressões analíticas não-normalizadas em coordenadas cartesianas e polares para os orbitais s , p e d ($l=0, 1$ e 2 , respectivamente).	31
Tabela 1.3 - Supercondutores do tipo <i>electron-doped</i> mais conhecidos, em conjunto com as suas temperaturas de transição.	38
Tabela 5.1: Posições atômicas na célula unitária(C.U.).	110
Tabela 5.2 : Planos/ângulos possíveis de difração para o YBCO (Radiação $\text{CuK}\alpha 1$).	110
Tabela 5.3: Posições atômicas na C.U..	111
Tabela 5.4 : Planos/ângulos possíveis de difração para o SCCO (Radiação $\text{CuK}\alpha 1$).	112
Tabela 5.5 : Planos/ângulos possíveis de difração para o PCCO (Radiação $\text{CuK}\alpha 1$).	113
Tabela 5.6 :Valores calculados de $\langle J_c \rangle$ amostras de PCCO e SCCO.	128

SUMÁRIO

	p
1 INTRODUÇÃO TEÓRICA.....	16
1.1 Teoria Geral da Supercondutividade e dos HTSC	16
1.1.1 Histórico	16
1.1.2 Tipos de supercondutores	18
1.1.3 Superfície de Fermi	19
1.1.4 <i>Gap</i> de Energia Supercondutor	22
1.1.5 Equações de London.....	24
1.1.6 Teoria de Ginzburg-Landau	24
1.1.7 Teoria dos Dois-Fluídos	27
1.1.8 Teoria BCS	28
1.1.9 Modelo de Hubbard e Estrutura de Bandas	31
1.1.10 Comprimento de Coerência e Profundidade de Penetração	34
1.2 Supercondutores Electron-doped e Hole-doped.....	35
1.3 Modelo de Estado Crítico.....	41
1.4 As técnicas de Mútua-indutância e Susceptibilidade Magnética	45
1.4.1 Introdução	45
1.4.2 Métodos de Força	46
1.4.3 Métodos Indutivos	46
1.4.4 Susceptibilidade AC	50
2 AMOSTRAS.....	55
2.1 A Técnica PLD.....	56
2.2 Filmes Epitaxiais.....	60
3 PARTE EXPERIMENTAL	62
3.1 Construção do Sistema de Caracterização Magnética.....	62
3.1.1 Primeira Montagem do Suscetômetro	62
3.1.2 Segunda Montagem do Suscetômetro	70
3.1.3 Desenvolvimento do circuito de Balanceamento	75
3.1.4 Background e Separação de Fases.....	79
3.2 Construção do sistema de Medida de Transporte.....	87
3.3 MEV-EDX	90
3.4 Difração de Raios-x.....	90
3.5 SQUID-MPMS.....	90
4 SOFTWARES DESENVOLVIDOS	91
4.1 Aquisição dos dados Experimentais.....	91
4.2 Programa para cálculo de $\lambda(T)$	94
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	98
5.1 Caracterização Magnética - Suscetômetro de filmes	98
5.2 Caracterização Estrutural	109
5.3 Caracterização Elétrica.....	119
5.4 Caracterização Magnética-SQUID.....	121
6 CONCLUSÕES	130
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	135

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1 Teoria Geral da Supercondutividade e dos HTSC

1.1.1 Histórico

Alguns metais e ligas apresentam uma brusca variação da resistividade elétrica quando resfriados a uma temperatura suficientemente baixa. Essa é uma das características básicas de um supercondutor e está associada a um potencial atrativo entre os elétrons que se dá através da rede cristalina. Pares de elétrons de spin opostos, ou pares de Cooper, são assim formados, constituindo assim um novo estado quântico macroscópico^[1].

A supercondutividade foi descoberta em 1911 por H. Kamerling Onnes, em Leiden (Holanda), três anos após ele, pioneiramente, ter obtido a liquefação do hélio (He), fornecendo condições para alcançar temperaturas baixíssimas onde pudesse ser observada a supercondutividade em certos materiais^[2].

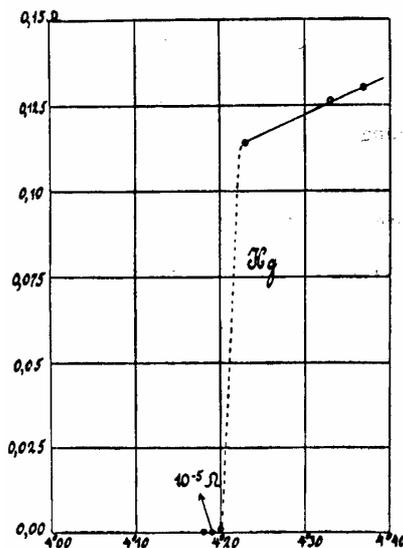


Figura 1: Medida de Resistência em Ohms de uma amostra de mercúrio vs. Temperatura absoluta. Esse gráfico feito por K. Onnes marcou a descoberta da supercondutividade.

Kamerling Onnes descobriu que a resistência elétrica do mercúrio alcançava valores muito pequenos abruptamente ($\approx 10^{-5}\Omega$) para temperaturas menores do que $T \approx T_C \approx 4,15K$ (ver Figura [1.1]). Ele observou que o fluxo de corrente elétrica nesse metal não diminuía em períodos de tempo infinitamente longos (10^{10} anos)^[2]. Essa condutividade perfeita é a primeira característica do estado supercondutor.

Já em 1933, Meissner e Ochsenfeld estabeleceram que outra característica básica de um supercondutor é o diamagnetismo perfeito (Figura [1.2]), onde o campo magnético aplicado é excluído do supercondutor. Eles também verificaram que o campo aplicado ao material no estado normal é expulso do seu interior quando o mesmo é resfriado abaixo de T_C ^[3]. O que ocorre na realidade é que o campo penetra numa distância finita λ dentro do supercondutor, como será mostrado em um tópico a seguir.

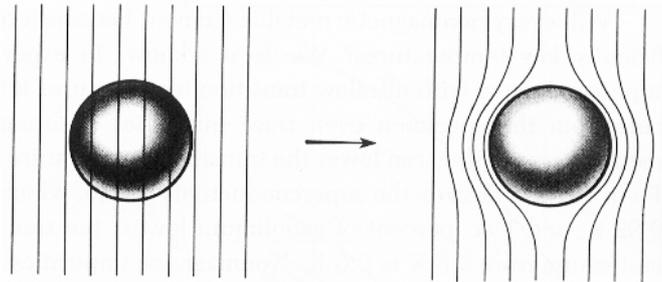


Figura 1.2: Efeito Meissner em uma esfera supercondutora resfriada em um campo magnético constante, onde ao passar pela temperatura de transição as linhas de indução do campo são expulsas da esfera^[1].

Estas duas propriedades básicas foram descritas pela primeira vez por H. London e F. London, em 1935^[4]. A teoria fenomenológica melhor sucedida na tentativa de explicar esses fenômenos só apareceu em 1950 quando Ginzburg e Landau (**GL**) descreveram a supercondutividade por meio de um método variacional sobre um parâmetro de ordem complexo, fornecendo a densidade de portadores supercondutores, a termodinâmica de transição de fase em T_C e a caracterização de dois tipos de supercondutores, o do **Tipo I** e o do **Tipo II**^[2].

Foi somente em 1957, quase meio século após a descoberta de Onnes, que Bardeen, Cooper e Schrieffer desenvolveram a teoria microscópica da supercondutividade [**BCS**] que se tornou o alicerce de toda a compreensão atual que temos desse fenômeno. Esta teoria mostrou que o mecanismo da supercondutividade está baseado na interação *elétron-fônon* (que foi o mecanismo proposto por Fröhlich em 1950 para explicar o efeito isotópico) entre os elétrons e os íons da rede e que tal interação era capaz de gerar uma atração entre elétrons de *momenta* e *spins* iguais e opostos, formando os chamados pares de Cooper, cuja existência foi proposta em 1956. Também em 1957, Bogoliubov obteve os mesmos resultados que Bardeen *et al*, através de outro método alternativo^[5].

Em 1959 Gorkov mostrou que a Teoria **GL** era derivável da Teoria **BCS**. Uma outra contribuição essencial foi feita por Josephson, ao mostrar a ocorrência de tunelamento de elétrons normais e de pares de Cooper quando dois supercondutores são separados por uma fina camada isolante, abrindo margem para uma maior aplicabilidade dos materiais supercondutores^[5].

1.1.2 Tipos de supercondutores

Um supercondutor do **Tipo I** exibe duas propriedades características quando o mesmo se encontra resfriado a uma temperatura abaixo da crítica T_C : resistência elétrica nula e diamagnetismo perfeito. Acima dessa temperatura T_C , ele é considerado um metal normal. O diamagnetismo perfeito, também chamado de efeito Meissner, significa que a susceptibilidade magnética tem o valor $\chi = -1$ (no sistema S.I.), ou seja, um campo magnético não pode existir (idealmente) dentro do material. Existe um campo crítico B_c , onde o campo aplicado B_{ap} supera esse valor para uma temperatura de $T = 0 K$, levando o material para o estado normal (veja Figura [1.3]). A dependência do campo crítico com a temperatura tem a seguinte forma aproximada (assumindo $B_c(0) = B_c$)^[6]:

$$B_c(T) = B_c [1 - (T/T_c)^2] \quad [1]$$

Geralmente os supercondutores do **Tipo I** são elementos, enquanto que os do **Tipo II** são ligas e compostos.

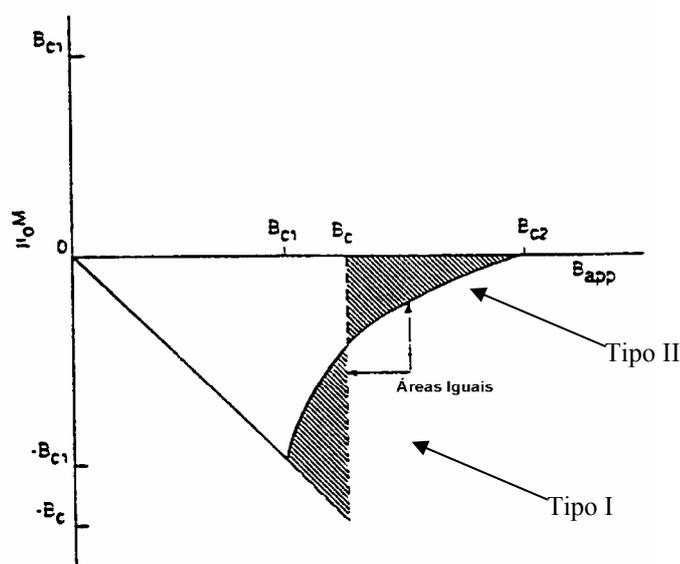


Figura 1.3 : Dependência da Magnetização M com o campo aplicado para supercondutores do tipo I (linha tracejada) e do tipo II (linha contínua).

Um supercondutor do **Tipo II** é também um condutor perfeito, com resistência c.c. (corrente contínua) nula, mas apresenta propriedades magnéticas mais complexas. O campo magnético aplicado é totalmente expulso do material no estado Meissner, quando o campo aplicado é menor do que o campo crítico B_{c1} , como indicado na Figura [1.3]. O fluxo então torna-se parcialmente excluído quando o campo aplicado encontra-se entre os valores B_{c1} e B_{c2} , conhecido como estado de vórtice. Existe ainda um campo $B_{c3} > B_{c2}$ em que o material ainda persiste com uma supercondutividade superficial (uma pequena camada da sua superfície), mas acima de B_{c3} o material torna-se totalmente normal.

Assim, nas regiões de altos campos magnéticos, o diamagnetismo não é perfeito, mas constitui o que é denominado de estado misto.

Essas definições básicas de supercondutores foram expressas em termos de propriedades e não foram considerados efeitos de desmagnetização que causam uma dependência do diamagnetismo com o formato da amostra e com sua orientação em relação ao campo aplicado.

Resumindo, um supercondutor pode ser descrito como um condutor que sofre uma transição de fase para um estado de menor energia abaixo da sua temperatura de transição T_C , em que os elétrons de condução formam um novo estado quântico constituído por pares de Cooper, que transportam corrente elétrica sem qualquer resistência ao fluxo (em supercondutores do *Tipo I*) e que são responsáveis pelo diamagnetismo perfeito e outras propriedades^[6].

1.1.3 Superfície de Fermi

Elétrons de condução seguem a estatística de Fermi-Dirac (**FD**) com a função de distribuição^[6]:

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu) / k_B T] + 1} \quad [2]$$

onde o potencial químico μ está relacionado à temperatura de Fermi T_F por:

$$\mu \approx E_F = k_B T_F \quad [3]$$

com T_F tipicamente da ordem de 10^5 K. A equação [2] está plotada no gráfico da Figura [1.4.a] para $T=0K$ e na Figura [1.4.b] para $T>0K$. Podemos ver pelos gráficos que $f(E)$

vale 1 para energias abaixo de E_F , vale zero acima de E_F e assume valores intermediários somente numa estreita região de comprimento $k_B T$ próximo da energia de Fermi E_F . Nestas condições k_B é a constante de Boltzmann.

A energia cinética do elétron

$$E_k = \eta^2 k^2 / 2m = (\eta^2 / 2m)(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) \quad [4]$$

é quantizada no espaço k , e para $T = 0$ K esses níveis do espaço k são duplamente ocupados por elétrons de spin opostos na superfície de Fermi $E = E_F$:

$$E_F = \eta^2 k_F^2 / 2m \quad [5]$$

como indicado na Figura [1.4.a]. Ocupação parcial ocorre na estreita região de comprimento $k_B T$ na superfície de Fermi mostrada na Figura [1.4.b], e os níveis estão vazios para altas energias. Para o caso isotrópico da superfície esférica de Fermi, a densidade de elétrons n na superfície é^[3]:

$$n = k_F^3 / 3\pi^2 = \frac{1}{3\pi^2} (2mE_F / \eta^2)^{3/2} \quad [6]$$

A derivada dn/dE com E_F substituído por E , provê a densidade de estados $D(E)$ por unidade de volume,

$$D(E) = \frac{d}{dE} n(E) = \frac{1}{2\pi^2} (2m / \eta^2)^{3/2} E^{1/2} = D(E_F) [E / E_F]^{1/2} \quad [7]$$

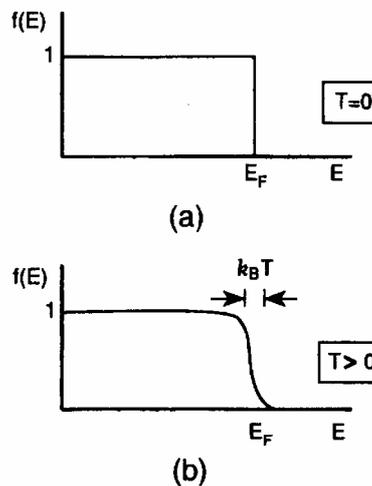


Figura 1.4: Distribuição de Fermi-Dirac para elétrons (a) à $T=0$ K e (b) acima de 0 K para a condição $T \ll T_F$.

Com a ajuda das equações [3] e [5], $D(E)$ no nível de Fermi pode ser expressa em duas formas equivalentes:

$$D(E_F) = \begin{cases} 3N / 2k_B T_F \\ mk_F / \eta^2 \pi^2 \end{cases} \quad [8]$$

A densidade eletrônica n e a energia total eletrônica E_T podem ser expressas em termos de integrais sobre a densidade de estados multiplicado por $f(E)$ da equação [2]:

$$n = \int D(E)f(E)dE \quad [9]$$

$$E_T = \int D(E)f(E)EdE \quad [10]$$

A dependência com a energia de $D(E)f(E)$ nesses integrandos é dada na Figura [1.5.b] para $T > 0$.

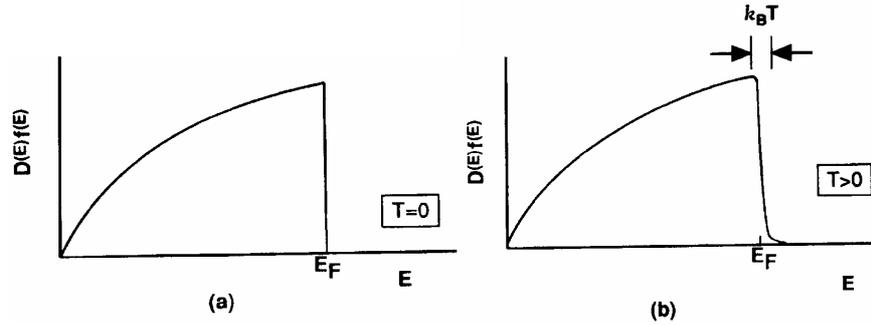


Figura 1.5: Dependência da energia com a ocupação de elétrons na banda livre eletrônica (a) para $T=0$ K e (b) para $T>0$ K para a condição $T \ll T_F$.

A energia cinética aproximada de um *gap* de energia pode ser expressa em termos da massa efetiva m^* ,

$$E_K = \eta^2 k^2 / 2m^* \quad [11]$$

onde

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\eta^2} \left| \frac{d^2 E_k}{dk^2} \right| \quad [12]$$

e a densidade de estados que é proporcional à massa efetiva m^*

$$D(E) = \frac{m^* k_F}{\eta^2 \pi^2} \quad [13]$$

torna-se mais largo perto da *gap*, como indicado na Figura [1.6].

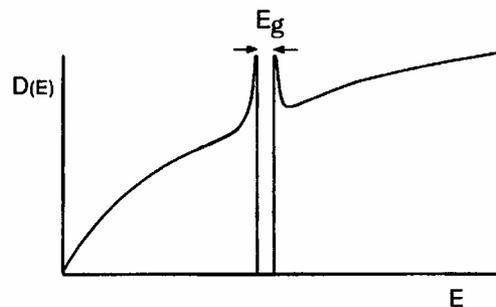


Figura 1.6: Dependência da energia com a densidade de estados na presença de um *gap* de energia.

1.1.4 *Gap* de Energia Supercondutor

O *gap* de energia dos supercondutores^[1] é diferente quanto à origem e à natureza em relação ao *gap* de energia dos materiais isolantes. Em um isolante, o *gap* é causado pela interação do elétron com a rede atômica. Essa interação prende o elétron na rede. Em um supercondutor, a interação mais importante é a elétron-elétron que ordena os mesmos no espaço k com respeito a nuvem eletrônica de Fermi.

O argumento do fator exponencial da capacidade calorífica eletrônica é encontrado como $-Eg/2k_B T$ e não $-Eg/k_B T$. Esse valor foi obtido através de comparações de valores de *gaps* de energia medidos em experimentos óticos e de tunelamento eletrônico. O *gap* de energia também pode ser conseguido de medidas de calor específico ou de atenuação ultra-sônica^[3].

A transição do estado supercondutor para o estado normal, com campo magnético aplicado nulo, é observada como uma transição de fase de segunda ordem. Em uma transição de segunda ordem não há calor latente, mas há uma descontinuidade na capacidade calorífica, como mostra a Figura [1.7.a]. Ainda, o *gap* de energia diminui continuamente até zero com o aumento da temperatura até T_C , como mostra a Figura [1.7.b]. Uma transição de primeira ordem é caracterizada pela existência de calor latente e por uma descontinuidade no *gap* de energia.

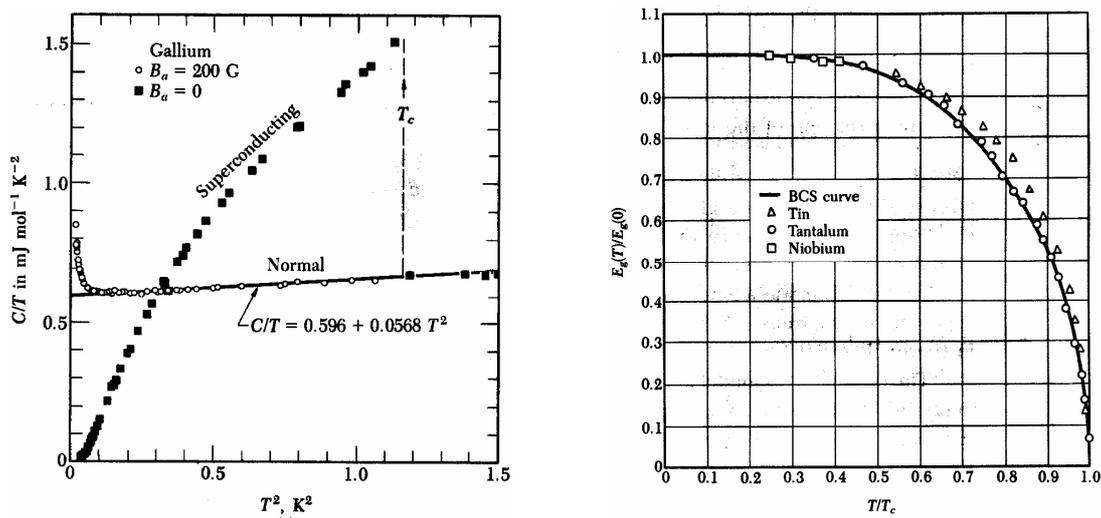


Figura 1.7: (a) Capacidade calorífica de gálio no estado normal e supercondutor. (b) Valor reduzido do *gap* de energia observado $E_g(T)/E_g(0)$ como função da temperatura reduzida T/T_C ^[1].

A prova mais direta da existência do *gap* é através da condutância de tunelamento, dI/dV vs. V , numa junção metal normal-isolante-supercondutor (NIS), que é proporcional à densidade eletrônica de estados em um supercondutor.

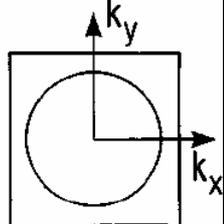
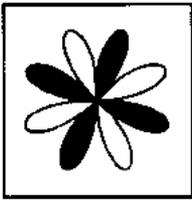
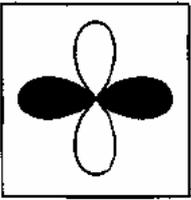
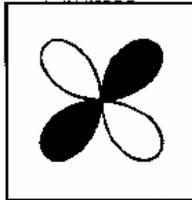
Para cupratos ou óxidos supercondutores de alta- T_C , a energia do *gap* pode variar consideravelmente entre diferentes experimentos de tunelamento. Há uma considerável evidência, através de experimentos para estudar a simetria de emparelhamento, de que o *gap* para esses materiais é altamente anisotrópico com o plano a - b e a maioria é de simetria tipo $d_{x^2-y^2}$. Para essa simetria o *gap* de energia é descrito por:

$$\Delta(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \Delta_0 (\cos k_x a - \cos k_y a) \quad [14]$$

onde k_x e k_y são os componentes do vetor de onda com o plano. Essa simetria tem nósulos de regiões onde o *gap* é zero.

Para cupratos dopados por elétrons como o $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$ que tem um T_c relativamente baixo, evidências experimentais indicam um comportamento convencional, de uma onda s (*s-wave*) onde o *gap* é isotrópico no espaço dos momentos. Todos os supercondutores não-cupratos e convencionais (LTS) medidos apresentam caráter *s-wave*, com possíveis exceções dos compostos heavy-fermions UPt_3 , que mostram evidências de nós no *gap*^[7] onde as interações elétron-elétron seriam intermediadas por um fônon. Na Tabela 1.1 abaixo temos uma representação esquemática no espaço k para os possíveis estados para os planos de CuO_2 . Os nósulos pretos e brancos representam sinais opostos do parâmetro de ordem^[7].

Tabela 1.1: Representação no espaço k das funções de simetria permitidas para os plano CuO_2 em supercondutores de alta- T_C .

Função básica do Parâmetro de Ordem	$1, (x^2+y^2), z^2$	$xy(x^2-y^2)$	x^2-y^2	xy
Nome da Função de Onda	s-wave	g	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
Representação esquemática de $\Delta(\mathbf{k})$ na zona de Brillouin				

1.1.5 Equações de London

As equações de London relacionam os campos elétrico, E , e magnético, B , dentro de um supercondutor, com a densidade de corrente J ^[6]:

$$\vec{E} = \mu_0 \lambda_L^2 \frac{d\vec{J}}{dt} \quad [15]$$

$$\vec{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \nabla \times \vec{J} \quad [16]$$

A constante de proporcionalidade nessas expressões é a profundidade de penetração λ_L , que vale:

$$\lambda_L = (m / \mu_0 n_S e^2)^{1/2} \quad [17]$$

onde n_S é a densidade de super-elétrons. Essas expressões fornecem as equações modificadas de Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{B} = \vec{B} / \lambda_L^2 \quad [18]$$

$$\nabla^2 \vec{J} = \vec{J} / \lambda_L^2 \quad [19]$$

que também são satisfeitas pelo potencial vetor \vec{A} .

1.1.6 Teoria de Ginzburg-Landau

Através da teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau (**GL**) obtêm-se uma descrição básica de muitas propriedades dos supercondutores, clássicos (**LTS**) ou de alta temperatura (**HTS**). Esta teoria assume que no estado supercondutor a corrente é transportada por superelétrons de massa $m^*=2m$, carga $e^*=2e$ e densidade $n_S^*=1/2 n_S$, dados em termos de valores de elétrons livres m , e , e n_S , respectivamente. O parâmetro de ordem $\phi(\vec{r})$ é complexo, da forma^[6]:

$$\phi(\vec{r}) = |\phi(\vec{r})| e^{i\theta} \quad [20]$$

onde $|\phi|^2$ é identificado com a densidade de super-elétrons:

$$n_S^* = |\phi|^2 \quad [21]$$

O parâmetro de ordem ϕ é zero acima de T_C e aumenta continuamente com a diminuição da temperatura abaixo de T_C , como mostrado na Figura [1.8.a]. Já a Figura [1.8.b] mostra a dependência de $\phi(x)$ com a distância x dentro de um supercondutor.

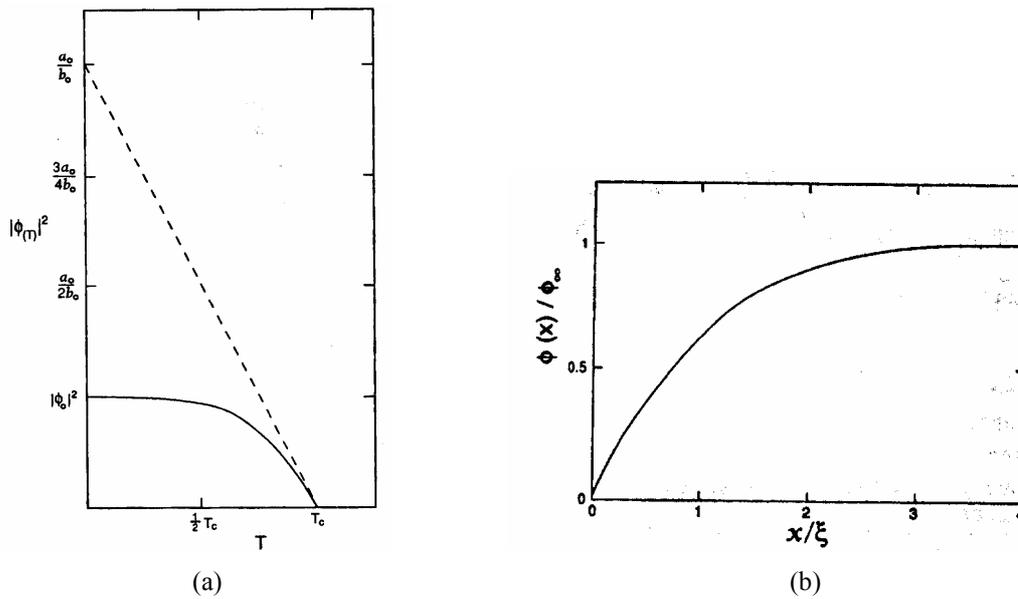


Figura 1.8: (a) Dependência com a temperatura do parâmetro de ordem GL $|\phi|^2$ destacando seu valor para $T=0$ e o comportamento linear (---) próximo a T_C , extrapolado ao valor a_0/b_0 . (para $|\phi|^2 = 1/4a_0/b_0$). (b) dependência do parâmetro de ordem GL $\phi(x)$ com a distância x no interior de um supercondutor. O parâmetro de ordem é mais largo para $x > \xi$, onde ξ é o comprimento de coerência.

Para valores de temperaturas menores e próximos de T_C , a energia livre de Gibbs por unidade de volume, G_S , é expandida em termos do parâmetro de ordem e então minimizada com respeito a ϕ para gerar a primeira equação **GL** no calibre de London-Landau ($\nabla \cdot \vec{A} = 0$):

$$\left(1/2m^*\right) \left[\hbar^2 \nabla^2 \phi - 2i\hbar e^* \vec{A} \cdot \nabla \phi - e^{*2} A^2 \phi \right] - a\phi - b|\phi|^2 \phi = 0 \quad [22]$$

A minimização de G_S com respeito ao vetor potencial \vec{A} fornece a segunda equação **GL**:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{A}) + \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\phi^* \nabla \phi - \phi \nabla \phi^*) + \frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} |\phi|^2 = 0 \quad [23]$$

Essas duas equações juntas definem as propriedades do estado supercondutor.

Assume-se que o parâmetro a , para temperaturas abaixo e próximas de T_C , depende linearmente da temperatura:

$$a(T) \approx a_0 [(T/T_C) - 1] \quad [24]$$

sendo que b é independente da temperatura, onde a_0 e $b=b_0$ são ambos positivos e $a(T)$ é negativo abaixo de T_C . Para o interior do supercondutor e na ausência de campo magnético, temos as seguintes expressões próximo de T_C ^[6]:

$$|\phi|^2 = n_S^* = a/b = (a_0/b_0) [1 - (T/T_C)] \quad [25]$$

Na Figura [1.8.a] mostra-se a dependência do parâmetro de ordem com a temperatura, para todo o intervalo de variação. Na Figura [1.8.b] mostra-se a variação do comprimento de coerência ξ com ϕ .

ξ é o primeiro dos dois comprimentos fundamentais da teoria GL:

$$\xi^2 = \eta^2 / 2m^* |a| \quad [26]$$

Podemos obter a energia de condensação dos superelétrons, isto é, a energia liberada por unidade de volume pela transformação dos elétrons normais para o estado supercondutor, através da equação:

$$E_{COND} = 1/2(a^2 / b) = B_C^2 / 2\mu_0 \quad [27]$$

Na presença de campo magnético aplicado, a integral de linha de $\oint \mathcal{J} / |\phi|^2$ sobre um caminho fechado dentro de um supercondutor e o fluxo Φ fechado por esse caminho obedece a relação :

$$(m^* \mu_0 / e^* 2) \oint (\mathcal{J} / |\phi|^2) dl + \Phi = n\Phi_0 \quad [28]$$

onde n é um número inteiro e o quantum de fluxo Φ_0 tem o valor :

$$\Phi_0 = h/e^* = 2.0678 \times 10^{-15} \text{ Wb} \quad [29]$$

A equação [28] é a condição quântica que estabelece que a soma do fluxo fechado Φ e a integral de linha da densidade de corrente \mathcal{J} é quantizada. Isso significa que o fluxo total no supercondutor é quantizado.

Um campo magnético paralelo $B(x)$ e uma densidade de corrente $J(x)$ decaem exponencialmente com a distância x dentro de um supercondutor de acordo com as expressões:

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda_L} \quad [30a]$$

$$J(x) = J_c e^{-x/\lambda_L} \quad [30b]$$

Onde a profundidade de penetração de London λ_L , o segundo comprimento fundamental, é dado por:

$$\lambda_L^2 = \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} |\phi_\infty|^2} \quad [31]$$

em acordo com a equação [17].

O valor do parâmetro κ , definido como $\kappa = \lambda/\xi = 1/\sqrt{2}$, permite classificar o supercondutor em dois tipos (ver Figura [1.9]):

$$\kappa \leq 1/\sqrt{2}, \quad \text{(Tipo I)} \quad [32a]$$

$$\kappa \geq 1/\sqrt{2}, \quad \text{(Tipo II)} \quad [32b]$$

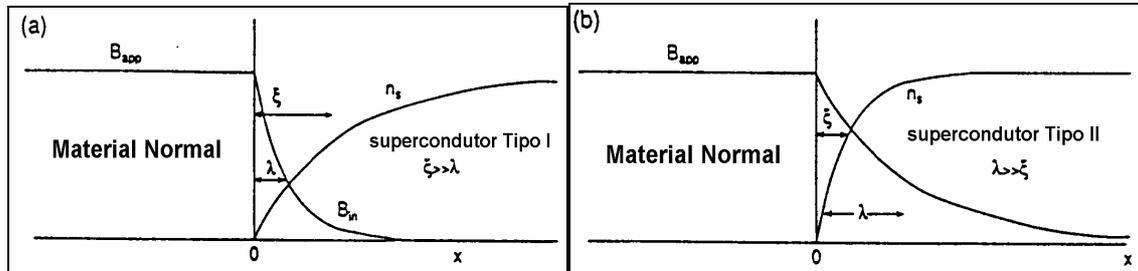


Figura 1.9: Aumento no número de elétrons supercondutor n_s e o decaimento do campo magnético B_{in} com a distância x da superfície do supercondutor. O comportamento do comprimento de coerência ξ e da profundidade de penetração λ são mostrados com as mudanças em n_s e em B_{in} . (a) Supercondutor do tipo I com $\xi > \lambda$, e (b) Tipo II com $\xi < \lambda$.

Como mencionado na seção 1.1.2, supercondutores do Tipo II, onde $B_{c1}B_{c2} = B_c^2 \ln \kappa$, têm os campos críticos dados por:

$$B_{C1} = \frac{\Phi_0 \ln \kappa}{4\pi\lambda^2}, \quad B_C = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\xi\lambda}, \quad B_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad [33]$$

Assim, o efeito Meissner é completo para o campo aplicado na faixa $B_{ap} < B_{c1}$, e na medida em que B_{ap} fica maior do que B_{c1} , há penetração de fluxo na amostra na forma de vórtices. A magnetização continua a aumentar até o campo crítico superior B_{c2} ser atingido, com os vórtices muito próximos, levando o estado supercondutor a ser destruído. Supercondutividade residual pode persistir numa fina camada superficial até um valor limite de campo $B_{c3} = \sqrt{3} B_{c2}$, onde a amostra torna-se completamente normal.

1.1.7 Teoria dos Dois-Fluídos

Muito antes da teoria **BCS** estabelecer o conceito de um fluido de pares de elétrons coexistentes e interligados com um fluido de elétrons simples (quasi-partículas excitadas), tentativas vêm sendo feitas para formular uma teoria dos dois fluídos para explicar as conhecidas propriedades dos supercondutores. A de maior sucesso foi desenvolvida por Gorter e Casimir em 1934. Eles assumiram que a fração dos elétrons conduzidos no estado de superfluido n_s varia da unidade, $n_s=1$ em $T=0$, para zero na temperatura de transição para o completo estado normal, $n_s=0$ em $T=T_c$. Eles

encontraram que a melhor concordância com as propriedades térmicas dos supercondutores foi obtida quando a fração era escolhida para ter a forma^[3]

$$n_s/n = 1 - (T/T_c)^4 \quad [34]$$

onde $n = n_s + n_n$. Esse comportamento está muito próximo da variação do calor específico eletrônico com a temperatura ($\approx T^3$), exceto em baixas temperaturas, onde a existência do *gap* de energia de Fermi leva a uma dependência exponencial do calor específico com o inverso da temperatura.

A formulação da eletrodinâmica AC dos supercondutores para temperaturas diferentes de zero tem sido baseadas nesse modelo dos dois fluidos. É assumido que aqueles elétrons que não estão no fluido supercondutor comportam-se de acordo com a eletrodinâmica dos elétrons normais e os elétrons emparelhados satisfazem as equações de London. Alguns experimentos que descrevem com sucesso a performance dos dispositivos supercondutores de alta-freqüência, têm sido obtidos com esse modelo dos dois fluidos. Usando a equação anterior [34] em $\lambda_L = (m^*/\mu_0 n_s e^{*2})^{-1/2}$, obtêm-se a dependência da penetração de London com a temperatura:

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) [1 - (T/T_c)^4]^{-1/2} \quad [35]$$

Deve-se usar a equação anterior para temperaturas diferentes de $T=0$. Observa-se que a profundidade de penetração de London é infinita na temperatura de transição e o seu valor para $T=0$ difere um pouco do valor em $T/T_c=0.5$. Várias outras expressões para a dependência da profundidade de penetração com a temperatura têm sido derivadas. Elas têm a maior diferença fracional quando perto de T_c .

1.1.8 Teoria BCS

A teoria geral microscópica da supercondutividade proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer (**BCS**) em 1957, prevê quantitativamente a maioria das propriedades dos supercondutores, sendo largamente aceita na explicação do fenômeno de supercondutividade em materiais LTS. Essa introdução visa apenas mostrar predições que possam ser comparadas com experimentos, pois a descrição matemática formal da teoria BCS está muita além dos objetivos deste trabalho.

O efeito isotópico expressa que, para um elemento supercondutor particular, a temperatura de transição depende da massa M do isótopo tal que^[6]:

$$M^\alpha T_C = \text{constante} \quad [36]$$

O limite de fraco acoplamento **BCS** (ver equações 40 a 42) dá um valor pra $\alpha=1/2$, que tem sido observado em alguns elementos supercondutores, mas não em todos eles.

Um supercondutor tem um *gap* de energia $E_g=2\Delta(k)$, que é assumido como sendo independente de k , e então as energias no estado normal e supercondutor são:

$$E(\varepsilon) = \begin{cases} \varepsilon & \text{(estado normal)} \\ (\varepsilon^2 + \Delta^2)^{1/2} & \text{(estado supercondutor)} \end{cases} \quad [37]$$

onde ε é a energia na ausência do *gap* medido relativo ao potencial químico μ :

$$\varepsilon = \frac{\eta^2 k^2}{2m} - \mu \quad [38]$$

A densidade de estados é dada por (sendo que $E=0$ no centro do *gap*):

$$D_S(E) = \begin{cases} \frac{D_n(0)E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}}, & E > \Delta \\ 0, & -\Delta < E < \Delta \\ \frac{-D_n(0)E}{(E^2 - \Delta^2)^{1/2}} & E < -\Delta \end{cases} \quad [39]$$

que está plotado na Figura [1.6], onde a densidade de estados dos elétrons normais $D_n(E)$ é assumida para ter o valor constante $D_n(0)$ na vizinhança do *gap*.

Considerando um potencial elétron-elétron quadrático, V_0 , e um *gap* de energia $\Delta(k)$ (que é igual a Δ_0 na vizinhança da superfície de Fermi), temos:

$$\Delta(k) = \Delta_0, \quad -\eta\omega_D \leq \varepsilon(k) \leq \eta\omega_D \quad [40]$$

e $\Delta(k)$ torna-se zero para outros valores. A frequência de Debye, ω_D , determina a variação de ε , porque se assume que a formação dos pares de Cooper é proporcionada pelos fônons. O *gap* de energia Δ_0 aproximado é dado por:

$$\Delta_0 = \frac{\eta\omega_D}{\sinh[1/V_0 D_n(0)]} \quad [41]$$

sendo que para o limite de acoplamento fraco (pequeno V_0):

$$V_0 D_n(0) \ll 1, \quad k_B T_c \ll \eta\omega_D \quad [42]$$

obtemos as razões adimensionais :

$$\frac{E_g}{k_B T_c} = \frac{2\Delta_0}{k_B T_c} = \frac{2\pi}{e^\gamma} = 3.52 \quad [43]$$

onde $\gamma=0.5772$ é a constante de Euler-Mascheroni. Essa razão aproxima-se das medidas experimentais que têm sido feitas em muitos supercondutores, constituindo mais uma evidência experimental da validade da teoria BCS.

A constante de acoplamento elétron-fônon adimensional λ_{EF} está relacionada com a densidade de estados dos fônons $D_F(\omega)$ através da expressão de Eliashberg:

$$\lambda_{EF} = 2 \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega) D_F(\omega)}{\omega} d\omega \quad [44]$$

onde $\alpha^2(\omega)$ é a força de acoplamento elétron-fônon, e ω é a frequência do fônon.

Supercondutores são caracterizados como tendo acoplamento fraco ($\lambda_{EF} \ll 1$), intermediário ($\lambda_{EF} \approx 1$) e forte ($\lambda_{EF} \gg 1$). O potencial de interação elétron-fônon V_0 para a ligação do par de Cooper tem uma parte atrativa medida por λ_{EF} e uma parte repulsiva de blindagem de Coulomb medida por μ_C^* , que nos dá:

$$V_0 D_n(0) = \lambda_{EF} - \mu_C^* \quad [45]$$

Assim, a teoria BCS nos fornece uma expressão para a temperatura de transição:

$$T_c = 1.13 \theta_D \exp [-1/(\lambda_{EF} - \mu_C^*)] \quad [46]$$

Além disso, a teoria **BCS** prevê que em T_c existirá um salto no calor específico eletrônico, do seu valor no estado normal $C_e = \gamma T$, para o seu valor no estado supercondutor, dado por:

$$\frac{C_s - \gamma T_c}{\gamma T_c} = 1.43 \quad [47]$$

Para valores acima de T_C , usando a aproximação dos elétrons livres, o coeficiente do calor específico eletrônico γ depende da temperatura de Fermi T_F e da constante dos gases R através da expressão:

$$\gamma = \frac{\pi^2 R}{2T_F} \quad [48]$$

Para temperaturas $T < T_C$ a teoria BCS prediz que o calor específico depende exponencialmente do inverso da temperatura, de acordo com:

$$C_S(T) = a \exp[-\Delta/k_B T] \quad [49]$$

Sendo que $\Delta = k_B T_C$, e a é uma constante. Para a teoria BCS, com $T/T_C < 0.5$, temos^[3]:

$$\frac{\lambda_{(T)} - \lambda_{(0)}}{\lambda_{(0)}} = \left(\frac{\pi \Delta}{2kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{\Delta}{kT} \right) \quad [50]$$

onde Δ/kT é estimado independentemente.

1.1.9 Modelo de Hubbard e Estrutura de Bandas

Esse tópico descreve as informações necessárias para o entendimento básico das diferentes simetrias eletrônicas, descritas em detalhes no modelo de Hubbard^[6].

A notação usada para a configuração eletrônica da maioria dos supercondutores, e dos materiais em si, é a nl^N , onde n é o número quântico principal, o número quântico orbital $l=0$ para um estado s , $l=1$ para um estado p , $l=2$ para um estado d e assim por diante, e N é o número de elétrons em cada estado l . Um estado cheio l contém $2(2l+1)$ elétrons, correspondendo a 2, 6 e 10 para os estados s , p e d , respectivamente. Por exemplo, o íon Cu^{2+} ($3d^9$) pode ser encarado como um estado cheio d ($3d^{10}$) mais um buraco $3d$, e nos cupratos esse buraco é um orbital $d_{x^2-y^2}$ no plano CuO_2 .

As várias funções de onda s , p e d , chamadas orbitais, têm uma forma analítica dada na Tabela [1.2] a seguir, e uma distribuição espacial de carga eletrônica de orbitais d esquematizada na Figura [1.10], sendo que o sinal de cada lóbulo é o sinal da função de onda. A Figura [1.11] mostra a ligação sigma (σ) entre os orbitais p_x e p_y do oxigênio e o orbital $d_{x^2-y^2}$ no plano do cuprato CuO_2 .

Tabela 1.2: Expressões analíticas não-normalizadas em coordenadas cartesianas e polares para os orbitais s , p e d ($l=0, 1$ e 2 , respectivamente).

Orbital	Forma Cartesiana	Forma Polar
s	1	1
p_x	$\frac{x}{r}$	$\sin \Theta \cos \phi$
p_y	$\frac{y}{r}$	$\sin \Theta \sin \phi$
p_z	$\frac{z}{r}$	$\cos \Theta$
d_{xy}	$\frac{xy}{r^2}$	$\sin^2 \Theta \sin \phi \cos \phi$
d_{yz}	$\frac{yz}{r^2}$	$\sin \Theta \cos \Theta \sin \phi$
d_{zx}	$\frac{zx}{r^2}$	$\sin \Theta \cos \Theta \cos \phi$
$d_{x^2-y^2}$	$\frac{x^2 - y^2}{r^2}$	$\sin^2 \Theta (\cos^2 \phi - \sin^2 \phi)$
d_{z^2}	$\frac{3z^2 - r^2}{r^2}$	$3 \cos^2 \Theta - 1$

Os orbitais $\phi(r-R)$ usados nos cálculos de estruturas de bandas são normalizados para um átomo localizado na posição R :

$$\int \phi^*(r-R)\phi(r-R)d^3r \quad [51]$$

A integral sobreposta $\beta(R-R')$ é a medida da extensão na qual os orbitais dos átomos das posições R e R' se justapõem:

$$\beta(R-R') = \int \phi^*(r-R)\phi(r-R)d^3r \quad [52]$$

A integral de Coulomb $U(R)$ fornece a energia de repulsão coulombiana associada com o orbital $\phi(r-R)$ em um átomo na posição R :

$$U(R) = \int \phi^*(r-R)V_c(R)\phi(r-R)d^3r \quad [53]$$

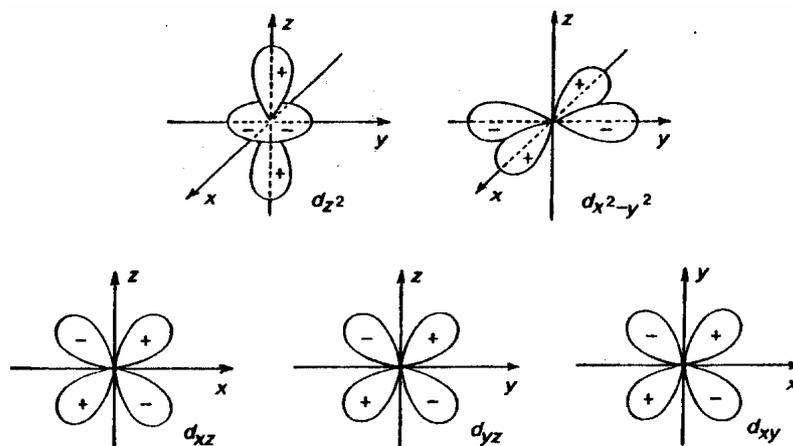


Figura 1.10: Distribuição espacial da densidade de elétrons para os cinco orbitais d . Os sinais (\pm) nos lóbulos são para as funções de ondas. O sinal de carga elétrica é o mesmo para cada lóbulo de um orbital particular.

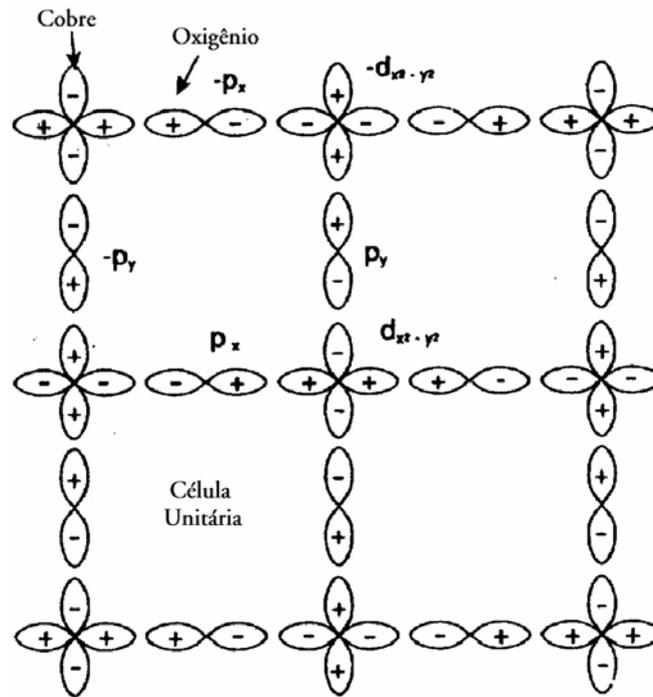


Figura 1.11: Orbitais usados para o modelo de três-estados dos planos de Cu-O. Cada cobre contribui com um orbital $d_{x^2-y^2}$ e cada oxigênio contribui com um orbital p_x ou um p_y . A figura mostra 4 células unitárias.

A forma mais básica de correlacionar elétrons é o modelo de estado único de Hubbard, que, mesmo sendo simples, exhibe muitas propriedades características dos supercondutores. O Hamiltoniano escrito em termos de operadores de criação (a_σ^\dagger) e de aniquilação (a_σ) do spin σ associado com átomos nas posições R' e R tem a forma :

$$\begin{aligned}
 H = & -t \sum_{R,R',\sigma} [a_\sigma^\dagger(R)a_\sigma(R') + a_\sigma^\dagger(R')a_\sigma(R)] \\
 & - \mu \sum_{R,\sigma} a_\sigma^\dagger(R)a_\sigma(R) + U \sum_R n_+(R)n_-(R)
 \end{aligned}
 \tag{54}$$

onde o termo de repulsão coulombiana $U > 0$ está definido na equação [53], e a amplitude de salto $t > 0$ é a medida da contribuição de um elétron saltando de um sítio para o outro. O potencial químico μ leva em conta mudanças no número de elétrons e vale zero se não há dopagem. A amplitude de salto t também pode ser escrita na forma de uma integral. Essa Hamiltoniana exhibe uma simetria elétron-buraco que é importante, pois a maioria dos supercondutores de alta-temperatura é do tipo dopado por buracos com uma banda preenchida pela metade.

1.1.10 Comprimento de Coerência e Profundidade de Penetração

Na teoria de Ginzburg-Landau o comprimento de coerência ξ é dado por (equação [26])^[6]:

$$\xi = \eta / (2m^* |a|)^{1/2}$$

relembrando que $m^* = 2m_e$ é duas vezes a massa de repouso do elétron, e a é o coeficiente do termo quadrático $a\phi\phi^*$ na energia livre $G_s(\phi)$ GL do estado supercondutor, com dependência da temperatura dada por (equação [24]):

$$a(T) \approx a_0 [t - 1]$$

na vizinhança de T abaixo de T_C , onde $t = T/T_C$ é a temperatura reduzida e $a(T)$ é negativo abaixo de T_C . A teoria BCS provê a aproximação:

$$\xi \approx \eta v_F / \pi \Delta(0) \quad [55]$$

para o comprimento de coerência ξ_0 (em $T=0$) em termos da velocidade de Fermi v_F , onde $E_g = 2\Delta$ é o *gap* de energia. Na aproximação de Pippard, o comprimento de coerência de um metal supercondutor depende do caminho livre do elétron l através da expressão:

$$1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l \quad [56]$$

Quando o nível de impureza é baixo o caminho livre de um condutor ordinário, como o cobre, torna-se muito longo, assim, o limite $l \gg \xi_0$ na equação [56] é chamado de “limite limpo” (*clean limit*) com $\xi = \xi_0$. Da mesma maneira, $l < \xi_0$ é chamado de “limite sujo” (*dirty limit*) com $\xi < \xi_0$, e o caso $\xi \ll \xi_0$ com $\xi \sim l$ é chamado de “limite extremamente sujo” (*extremely dirty limit*).

Como mostrado previamente (equação [17]), na teoria de London a profundidade de penetração vale:

$$\lambda_L = (m / \mu_0 n_S e^2)^{1/2}$$

uma expressão que também aparece na teoria GL, onde n_S é a densidade de portadores de carga supercondutores, ou pares de Cooper. A profundidade de penetração tem o valor $\lambda(0) \equiv \lambda_0$ no zero absoluto e $\lambda \rightarrow \infty$ na vizinhança de T_c , com uma dependência com a temperatura predita pelo modelo dos dois-fluídos:

$$\lambda(T) = \lambda_0 (1 - t^4)^{-1/2} \quad [57]$$

Na Figura [1.12], a seguir, temos uma comparação da dependência com a temperatura da equação acima (linha tracejada) com outros três casos limites da teoria BCS, chamados de amostra pura em limite local $\lambda_L(T)$, amostra pura em limite extremamente anômalo $\lambda_\infty(T)$, e limite local sujo $\lambda_{eff}(T)$ ^[2,6].

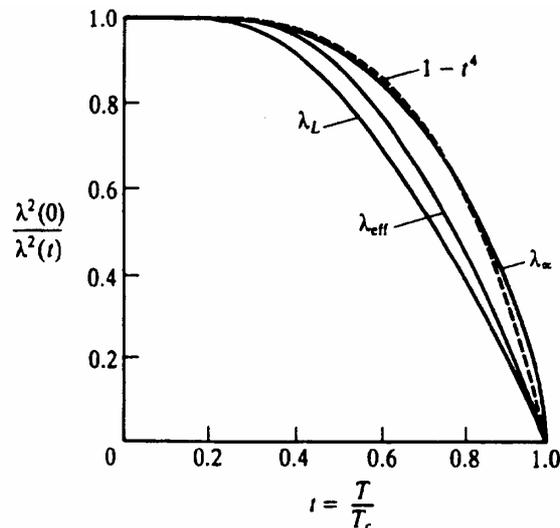


Figura 1.12: Comparação da dependência com a temperatura de $1/\lambda^2$ para o modelo dos dois-fluidos (linha tracejada) e para os casos limites da teoria BCS (linhas contínuas)

Ao levarmos em conta a anisotropia do material, temos diferenças nos valores dos comprimentos característicos. Por exemplo, cupratos tetragonais têm simetria axial e os ortorrômnicos têm simetria próxima ao axial, sendo que seus comprimentos de coerência e respectivas profundidades de penetração seguem a expressão:

$$\xi_c \ll \xi_{ab} \ll \lambda_{ab} \ll \lambda_c \quad [58]$$

neste caso o fator de anisotropia é dado por:

$$\Gamma = (m_c/m_{ab})^{1/2} = \xi_{ab}/\xi_c = \lambda_c/\lambda_{ab} \quad [59]$$

onde m_{ab} e m_c são as massas efetivas dos planos a - b e c , respectivamente. A equação [58] vale para a maioria dos supercondutores anisotrópicos.

1.2 Supercondutores *Electron-doped* e *Hole-doped*

Os cupratos supercondutores de alta- T_C têm estruturas cristalinas do tipo *perovskita*, que consiste de planos condutores de CuO_2 separados por camadas compreendidas de outros elementos A e oxigênio, A_mO_n e em alguns casos de camadas de íons Ln (lantânídeos)^[7,8,9,10,11,12]. Acredita-se que os portadores de carga móveis, que podem ser elétrons ou buracos, residam principalmente dentro dos planos CuO_2 . As

camadas de A_mO_n aparentemente têm a função de reservatórios de carga e controlam a dopagem dos planos de CuO_2 com portadores de carga.

A grande maioria das teorias relativas à supercondutividade de alta temperatura, não distingue materiais com planos CuO_2 com características *electron-doped* ou *hole-doped* e as diferenças experimentais observadas entre eles não têm sido ainda completamente compreendidas. Algumas das características anômalas observadas nos supercondutores do tipo $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ são:

- i. aparente simetria *onda-s* (*s-wave*)^[7] para a função de onda supercondutora;
- ii. resistividade no estado normal proporcional a T^2 , e evidência nas propriedades de transporte da presença de portadores de ambos os tipos, elétrons e buracos^[13];
- iii. estreita faixa de dopagem de *Ce* para a qual ocorre supercondutividade.

A maioria dos cupratos pode ser dopada com portadores de carga e gerar supercondutividade pela substituição de elementos apropriados em um composto originalmente isolante antiferromagnético^[7]. Por exemplo, a substituição do íon divalente Sr^{+2} pelo trivalente La^{+3} no isolante antiferromagnético La_2CuO_4 , dopa o plano de CuO_2 com buracos móveis e produz supercondutividade em $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com um valor máximo para T_C de ~ 40 K, para $x \approx 0.17$. Similarmente, em 1989, Tokura *et al.*^[11,12] demonstraram que compostos do tipo Ln_2CuO_4 poderiam ser dopados com elétrons através da substituição parcial dos íons trivalentes Ln^{+3} com íons tetravalentes de Ce^{+4} . Assim, para $x \approx 0.15$ e $y \approx 0.02$, o composto resultante $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ é metálico e supercondutor com temperatura crítica em torno dos 25 K. Estes materiais *electron-doped* são os primeiros exemplos de óxidos de cobre supercondutores nos quais os portadores de carga envolvidos no mecanismo da supercondutividade são elétrons em lugar de buracos e que residem nos próprios planos de CuO_2 . É bem estabelecido que estes planos de CuO_2 são a unidade básica da estrutura cristalina de todos os óxidos supercondutores conhecidos^[14]. O descobrimento dos óxidos supercondutores dopados por elétrons é muito importante, dado que:

- i. a dopagem eletrônica dos planos CuO_2 pode representar um novo caminho para conseguir temperaturas críticas mais altas;
- ii. as características qualitativas da dopagem simétrica tanto por buracos quanto por elétrons dos planos CuO_2 pode levar a novos avanços e novas

teorias do mecanismo supercondutor nos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica.

Estes materiais têm fórmula química do tipo $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ e exibem supercondutividade com valores de temperatura crítica em torno dos 25 K para $x=0.15$ e $y=0.02$. Neste sentido, o fenômeno da supercondutividade tem sido encontrado para $M=Ce$ e $Ln=Pr, Nd, Sm, Eu$, e para $M=Th$, e $Ln=Pr, Nd, Sm$.

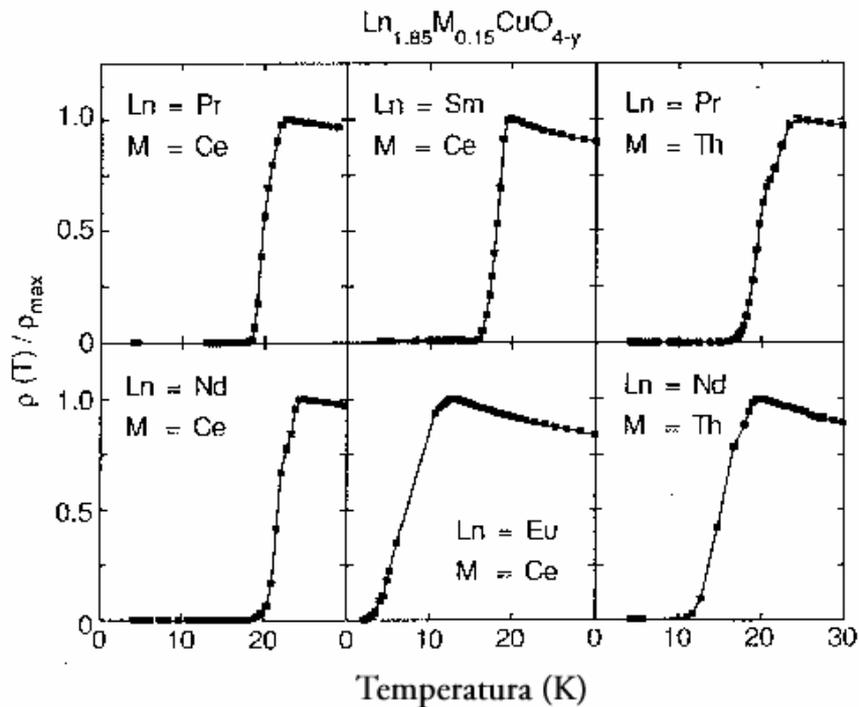


Figura 1.13: Resistividade elétrica, normalizada pelo seu valor máximo, para seis dos sete supercondutores do tipo $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ conhecidos ($M=Ce, Th$)^[7].

Tem sido encontrado também um composto próximo a estes, com estrutura cristalográfica idêntica, Nd_2CuO_{4-y} , e com temperatura crítica também em torno dos 25K. Felner *et al.*^[15], e Ayoub *et al.*^[16] verificaram que é possível induzir supercondutividade no composto não-supercondutor $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ pela substituição de Cu por In ou Ga . Assim, parece claro que os planos de CuO_2 podem ser dopados com elétrons, formando os compostos supercondutores metálicos relacionados do tipo Ln_2CuO_4 , através da substituição dos elementos doadores de elétrons fora ou dentro dos planos CuO_2 .

Em outras palavras, isto é conseguido pela substituição dos íons Ce^{4+} ou Th^{4+} , por íons Ln^{3+} ; ou pela substituição de íons F^{1-} por íons O^{2-} , ou ainda pela substituição de íons Ga^{+3} ou In^{3+} por íons Cu^{2+} . Na Figura [1.13] mostramos a resistividade elétrica,

normalizada pelo seu valor máximo, para seis dos sete supercondutores do tipo $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ conhecidos ($M=Ce, Th$)^[17].

Na Tabela [1.3] mostramos os supercondutores dopados com elétrons mais conhecidos, em conjunto com as suas temperaturas de transição.

Tabela 1.3: Supercondutores do tipo *electron-doped* mais conhecidos, em conjunto com as suas temperaturas de transição.

1. $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$; $x \approx 0.15$; $y \approx 0.02$			
Ln	M		T_c Onset (K)
Pr	Ce		22
Nd	Ce		24
Sm	Ce		19
Eu	Ce		13
Pr	Th		23
Nd	Th		19
Sm	Th		7
2. $Ln_2CuO_{4-x-y}X_x$			
Ln	X		T_c Onset (K)
Nd	F		27
3. $Ln_{2-x}M_xCu_{1-z}M'_zO_{4-y}$; $x+z \approx 0.15$			
Ln	M	M'	T_c Onset (K)
Nd	Ce	Ga	25
Nd	Ce	In	25

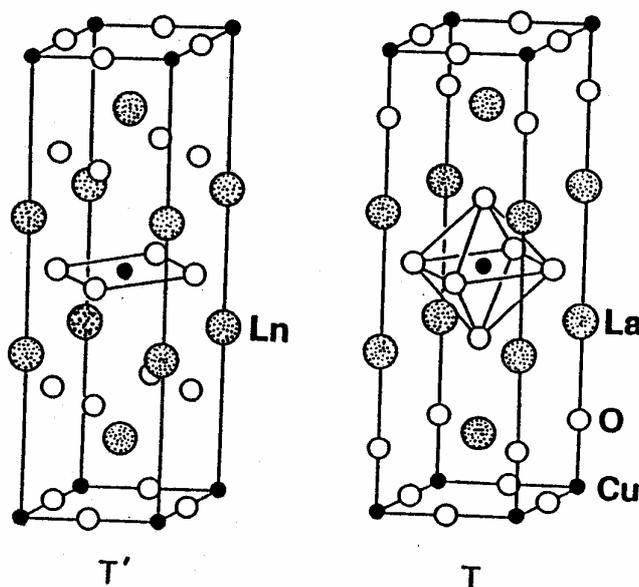


Figura 1.14 : Estruturas cristalinas do Ln_2CuO_{4-y} (Fase T') e do $La_{2-x}CuO_{4-y}$ (Fase T).

Como dito anteriormente, estes supercondutores do tipo $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ possuem a mesma fórmula química que os compostos dopados com buracos, do tipo $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$, que correspondem à classe de materiais reportada pela primeira vez por Bednordz e Müller em 1986. Estes materiais dopados com buracos são obtidos pela substituição dos elementos divalentes alcalino-terrosos pelo trivalente La no composto La_2CuO_{4-y} . Este último é um isolante no qual os momentos magnéticos Cu^{2+} se ordenam antiferromagneticamente abaixo de 300 K. Na medida que aumenta a concentração x (concentração de Ca , Sr , Ba ou Na), são criados mais e mais buracos nos planos CuO_2 . Assim, o material passa de isolante para metal com o antiferromagnetismo do Cu^{2+} suprimido e o material passa a ser supercondutor com máxima temperatura crítica e máximo efeito Meissner em $x=0.15$, para o caso dos substitutos divalentes. Um processo similar é observado na obtenção dos supercondutores dopados por elétrons.

As semelhanças na estrutura cristalina entre os supercondutores do tipo $Ln_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ (*electron-doped*) e os do tipo $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ (*hole-doped*) (Fig.[1.14]), sugerem que existiria nestes óxidos de cobre, uma simetria elétron - buraco na ocorrência de magnetismo e de supercondutividade, e ainda na transição isolante-metal, que seria uma função da concentração dos portadores de carga nos planos CuO_2 .

Isto é claramente ilustrado na Figura [1.15], onde é mostrado o diagrama $[temperatura]$ vs. $[concentração\ de\ dopante]$ para os compostos $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (*electron-doped*) e $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$ (*hole-doped*).

Nesta Figura, as regiões indicadas por *N-type* ou *P-type* se referem a portadores do tipo elétron ou buraco, respectivamente. É muito significativa a simetria no cruzamento do tipo N para o tipo P e vice-versa, como função da concentração do dopante. Este diagrama também mostra grandes diferenças nas formas das fronteiras que limitam as regiões supercondutoras e magnéticas dos sistemas *electron-doped* e *hole-doped*.

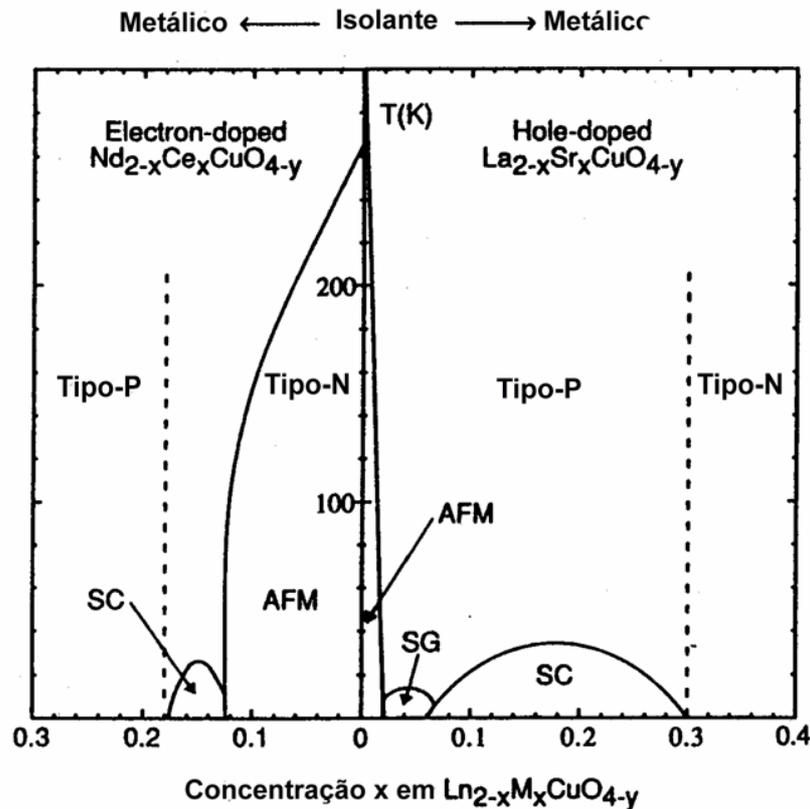


Figura 1.15: Diagrama *temperatura vs. concentração de dopante* para os compostos $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ (electron-doped) e $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ (hole-doped). AFM : fase antiferromagnética (para os íons Cu^{2+}); SG: fase de spin-glass; SC: fase supercondutora.

Dois características da figura acima parecem ser relevantes para a supercondutividade dos cupratos^[7] :

- i. a aparente simetria elétron-buraco pode prover um questionamento das teorias atuais para os supercondutores cupratos de alta- T_C ;
- ii. a proximidade do antiferromagnetismo (AFM) sugere que o emparelhamento supercondutor eletrônico nos cupratos pode ser intermediado por flutuações de spin antiferromagnéticos. Um mecanismo de emparelhamento antiferromagnético é consistente com a ocorrência do emparelhamento *d-wave* com simetria $d_{x^2-y^2}$, que é sugerido por experimentos na maioria dos cupratos supercondutores.

Alguns modelos teóricos baseados na flutuação de spin *antiferromagnético* predizem uma supercondutividade *d-wave* com a simetria $d_{x^2-y^2}$ para os cupratos. Mas, notavelmente, experimentos com supercondutores *electron-doped* sugerem um emparelhamento *s-wave* similar aos supercondutores convencionais onde o emparelhamento é mediado pelos *fônons*.

1.3 Modelo de Estado Crítico

O estado misto ($B_{c1} < B_{ap} < B_{c2}$) de um supercondutor do Tipo II é caracterizado pela penetração magnética na amostra em forma de fluxóides, também conhecidos como vórtices de Abrikosov. Considerando que esse processo ocorra no equilíbrio termodinâmico, a magnetização será totalmente reversível. Mas isso não ocorre para supercondutores que apresentam defeitos na rede cristalina que dificultam a entrada ou saída das linhas de vórtices, e a magnetização observada torna-se irreversível (supercondutores do tipo II duros). Por esse motivo, esses supercondutores podem sustentar uma alta corrente de transporte [4,6].

Para relacionar quantitativamente esses aspectos, Bean propôs uma teoria fenomenológica na qual a magnetização de um supercondutor duro é atribuída, em princípio, às supercorrentes finitas induzidas na amostra. Um aperfeiçoamento nessa idéia foi posteriormente feito por Kim e colaboradores que deu origem no que é hoje denominado modelo de estado crítico (CSM). Neste modelo, o supercondutor é tratado como um condutor perfeito até que a corrente induzida na amostra alcance um certo valor crítico. Quando a amostra inteira esteja preenchida com esta densidade de corrente crítica, a magnetização alcança o valor de saturação e a amostra estará no denominado *estado crítico*.

Um modelo de estado crítico postula que: para um baixo campo aplicado ou corrente, a parte externa da amostra está no que é chamado de estado crítico, com valores particulares de densidade de corrente e campo magnético, e que o seu interior é blindado desses campos e correntes. O campo magnético B e a densidade de supercorrente J estão acoplados através da relação de Maxwell:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \quad [60]$$

tendo a seguinte forma no caso unidimensional:

$$\frac{d}{dx} B_z(x) = \mu_0 J_y(x) \quad [61]$$

Cada modelo assume uma dependência da corrente com o campo magnético $J(B)$ consistente com as relações de Maxwell. Campos e correntes aplicadas simultaneamente e então invertidas em direção produzem estados críticos modificados na parte exterior da amostra. Altos valores do campo ou corrente aplicados estendem o estado crítico para toda a amostra. Os modelos não levam em conta a existência do baixo campo crítico B_{c1} ou diferenças entre o estado Meissner e misto. Os modelos não explicam a

natureza da supercondutividade, mas ao invés disso fornecem uma descrição conveniente de alguns fenômenos observados experimentalmente.

Uma das aplicações mais relevantes do modelo de Bean é a determinação da densidade de corrente crítica J_c através de um ciclo de histerese magnética.

O modelo de Bean assume que a densidade de corrente pode somente assumir valores $\pm J_c$ ou zero. Uma amostra de espessura $2a$ tem um campo característico B^* :

$$B^* = \mu_0 J_c a, \quad [62]$$

e quando o campo aplicado B_0 atinge o valor B^* , os campos e correntes atingem o centro da amostra. Para a aplicação do modelo de Bean, estudaremos o caso unidimensional (equação [61]) para campos aplicados abaixo e acima de B^* .

Para baixos campos aplicados, $B_0 < B^*$, os campos e correntes internos somente existem próximos da superfície, com uma região livre de corrente e campo ($-a' < x < a'$) próximo ao centro e têm a densidade de corrente dada por :

$$\begin{aligned} J_y(x) &= J_c, & -a \leq x \leq -a' \\ J_y(x) &= 0, & -a' \leq x \leq a' \\ J_y(x) &= -J_c, & a' \leq x \leq a \end{aligned} \quad [63]$$

A equação [61] requer que $B_z(x)$ dependa linearmente com x nas regiões onde $J_y = \pm J_c$, assim temos os seguintes campos magnéticos internos:

$$\begin{aligned} B_z(x) &= B_0 \left[\frac{a'+x}{a'-a} \right] & -a \leq x \leq -a' \\ B_z(x) &= 0, & -a' \leq x \leq a' \\ B_z(x) &= B_0 \left[\frac{x-a'}{a-a'} \right] & a' \leq x \leq a \end{aligned} \quad [64]$$

Essas fórmulas igualam a condição de contorno $B_z(0) = B_0$ na superfície $x = \pm a$, com as magnitudes de J_c e B_0 relacionados pela expressão obtida da equação [61]:

$$J_c = \frac{B_0}{\mu_0(a-a')} \quad [65]$$

Essas expressões para $B_z(x)$ e $J_y(x)$ estão plotadas na próxima figura (Figura [1.16.a]) para um valor finito de a' , e na figura [1.16.b] para o caso onde $B_0 = B^*$ e $a' = 0$.

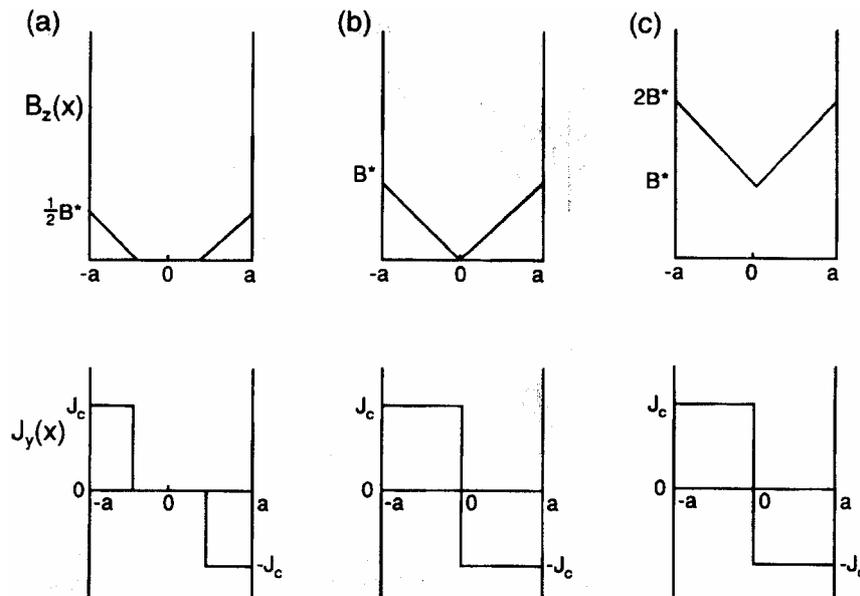


Figura 1.16: Dependência do campo magnético interno $B_z(x)$ e da densidade de corrente $J_y(x)$ com a força do campo magnético aplicado B_0 para os campos aplicados normalizados, dados por (a) $B_0/\mu_0 J_c a = 1/2$, (b) $B_0/\mu_0 J_c a = 1$, (c) $B_0/\mu_0 J_c a = 2$ para o modelo de Bean.

Para altos campos aplicados, $B_0 > B^*$, as correntes e campos internos estão presentes através da amostra e são obtidos pelas expressões:

$$\begin{aligned} J_y(x) &= J_c, & -a \leq x \leq 0 \\ J_y(x) &= -J_c, & 0 \leq x \leq a \end{aligned} \quad [66]$$

$$\begin{aligned} B_z(x) &= B_0 - B^* \left[\frac{a+x}{a} \right] & -a \leq x \leq 0 \\ B_z(x) &= B_0 + B^* \left[\frac{x-a}{a} \right] & 0 \leq x \leq +a \end{aligned} \quad [67]$$

A figura anterior mostra como o campo interno e a densidade de corrente varia com a razão $B_0/B^*(a)$ para baixos campos $B_0 < B^*$, (b) para a máxima penetração de campo $B_0 = B^*$ e (c) para altos campos $B_0 > B^*$. Através da análise da figura podemos ver que $B_z(x)$ é simétrico em torno do ponto $x=0$ e $J_y(x)$ é assimétrico nesse ponto.

Se o campo aplicado é zero, mas a corrente de transporte é dada por

$$I = 2(a-a')LJ_c \quad [68]$$

e está fluindo através de um fio de seção transversal retangular e comprimento L muito maior do que a espessura $2a$, então o campo magnético interno e a densidade de corrente será como a mostrada na figura a seguir (Figura [1.17.a]) que foi desenhada para o caso de $I = 1/2 I_C$, onde I_C é a corrente crítica:

$$I_C = 2aLJ_C \quad [69]$$

A figura abaixo foi plotada para o caso limite $I=I_c$, onde correntes de transporte maiores levam o material para o estado normal.

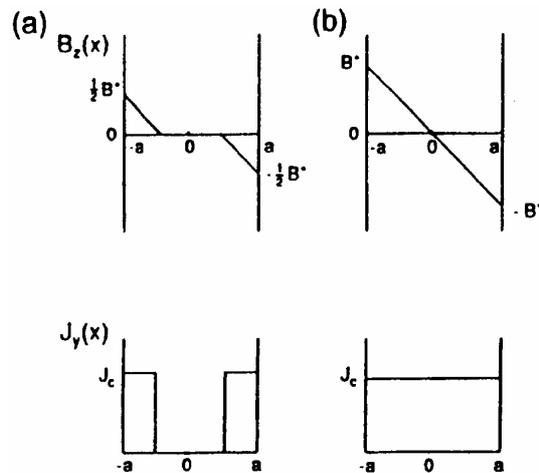


Figura 1.17: Dependência do campo magnético interno $B_z(x)$ e da densidade de corrente $J_y(x)$ com a força de uma corrente de transporte aplicada para o modelo de Bean. Curvas foram desenhadas para correntes aplicadas I que são (a) menores do que a corrente crítica $I_c=2aLJ_c$ e (b) igual a I_c .

No presente trabalho, utilizamos o conceito de estado crítico para determinar a densidade de corrente crítica média $\langle J_c \rangle$. Esta grandeza permitirá estabelecer a qualidade da amostra estudada em termos de transporte de corrente. Para tanto, tomamos como referência o trabalho de Araújo-Moreira *et al.*^[4], onde:

$$\langle J_c \rangle = \frac{H_p}{a}$$

Sendo a a meia largura da amostra e H_p o valor do campo para o qual há penetração completa da amostra. Este parâmetro é determinado a partir do pico de χ'' num experimento de χ vs. h_{AC} para uma dada temperatura constante.

1.4 As técnicas de Mútua-indutância e Susceptibilidade Magnética

1.4.1 Introdução

A susceptibilidade magnética mostra o comportamento da magnetização produzida por um campo magnético. Em geral, este campo varia espacial e temporalmente, razão pela qual a magnetização resultante também será uma função do espaço e do tempo. A magnetização consiste na média dos momentos magnéticos e o problema é exatamente este: avaliar o seu valor médio, para o qual se faz necessário conhecer a probabilidade de cada possível configuração do sistema.

A magnetização é obtida tomando-se a média dos momentos iônicos sobre uma região grande o suficiente para dar sentido à média, mas pequena quando comparada às dimensões do sistema. Para isso, é preciso conhecer as distribuições de corrente nos íons, o que em geral não se sabe. Assim, a magnetização é definida ^[18] como sendo:

$$M = \frac{N}{V} \langle m_i \rangle \quad [70]$$

onde N é o número de dipolos considerado, m_i o momento magnético da partícula e V o volume da amostra. Então, a susceptibilidade magnética é definida como :

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad [71]$$

Do ponto de vista experimental, pode ser determinada por diversos métodos que discutiremos na seqüência.

Das diversas maneiras que se pode obter a susceptibilidade magnética, a mais sensível utiliza o denominado método da força, que mede a força sobre uma amostra num campo magnético não homogêneo. Um outro método utiliza-se da f.e.m. (força eletromotriz) induzida numa bobina quando o campo magnético é variável, ou também, quando existe um movimento relativo entre a bobina e a amostra. Podem existir duas condições: uma f.e.m. em estado estacionário, quando são usados um campo alternado ou amostras móveis, ou um efeito balístico produzido pelo movimento simples da amostra ou por uma mudança no campo.

1.4.2 Métodos de Força

Uma força magnética sobre uma amostra de volume V , num campo não homogêneo, no caso mais simples é dada ^[19] por:

$$F = V(\chi_1 - \chi_2)H \frac{dH}{dz} \quad (72)$$

Na equação acima, o gradiente do campo H é restrito à direção z , χ_1 é a susceptibilidade da amostra, e χ_2 a do meio em que ela se encontra.

Para uma amostra com $V=1 \text{ cm}^3$ num campo magnético $H=10^4$ oersteds, e com um gradiente de 100 oersteds/cm ao longo do comprimento, a força pode variar entre 1g, para $\chi_1 = 10^{-3}$ até 1mg para $\chi_1 = 10^{-6}$. Neste método podem ser usados gradientes de até 1000 oersteds/cm. Medidas de força em amostras pequenas em campos não-homogêneos são conhecidas como método de Faraday-Curie (Figura [1.18]).

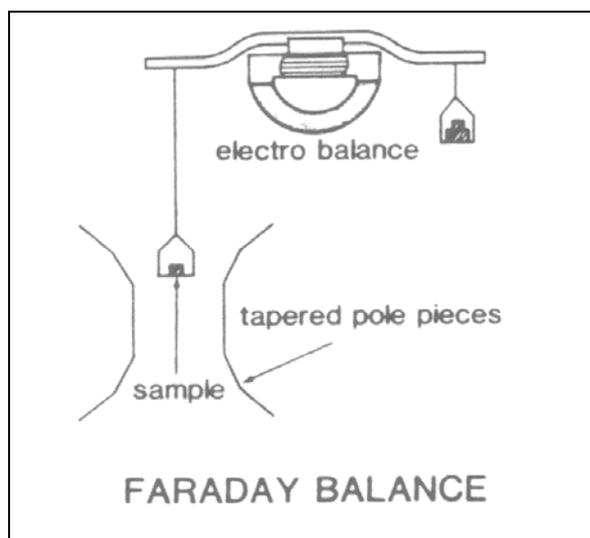


Figura 1.18 : Balança de Faraday-Curie para a determinação de χ .

1.4.3 Métodos Indutivos

As técnicas indutivas, adotadas neste trabalho de mestrado, são freqüentemente consideradas como tendo menor sensibilidade do que os métodos de força. Basicamente existem 4 métodos indutivos de determinação do momento magnético, denominados: Método AC, Método Balístico, Magnetômetro de Amostra Vibrante e SQUID.

O método da corrente alternada, AC, é comumente utilizado em experimentos de magnetização adiabáticos. O aparato experimental consiste de uma ponte de mútua-indutância do tipo Hartshorn ^[4] (Figura [1.19]):

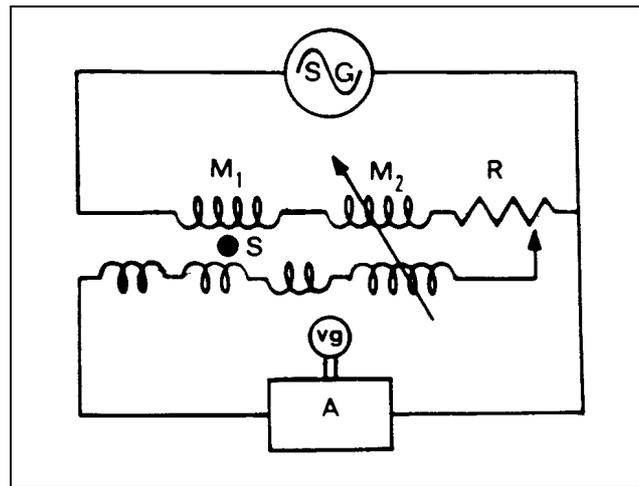


Figura 1.19: Ponte de Hartshorn.

Nesta figura, a amostra S é montada coaxialmente ao sistema primário-secundário da mútua-indutância M_1 . O enrolamento secundário de M_1 é construído em três seções, tal que duas estão em oposição com a terceira, de tal forma que a mútua-indutância do conjunto seja praticamente zero. Esta mútua-indutância é ligada em série com uma mútua-indutância variável M_2 , e uma resistência variável R . O gerador, SG , funciona em baixa frequência (por exemplo 200Hz), e o detetor utilizado é um galvanômetro, VG , precedido de um amplificador, A . Quando a temperatura da amostra muda, a indutância M_1 também varia, numa quantidade proporcional à mudança na susceptibilidade magnética da amostra. A medida é feita pelo ajuste de M_2 e de R , de forma a obter uma exata compensação de M_1 .

A susceptibilidade magnética pode ser medida em função da temperatura a partir do momento em que tenha sido realizada uma calibração do sistema e a partir dos valores de M_2 e R . A calibração da ponte AC é feita pelo uso de um sal paramagnético, que obedeça perfeitamente a Lei de Curie.

Desde que a susceptibilidade seja complexa, a condição para balancear a ponte será^[19]:

$$\omega(M_2 - M_{20}) + i(R_2 - R_{20}) = \frac{1}{W} Cm\omega(\chi'_m + i\chi''_m) \quad [73]$$

onde ω é a frequência angular da corrente no primário, M_2 e R_2 são os valores necessários para que a ponte esteja balanceada com uma amostra de massa m e peso molecular W , enquanto M_{20} e R_{20} são os valores correspondentes quando a amostra é retirada do sistema. A susceptibilidade magnética total pode ser escrita em notação complexa como sendo:

$$\chi_m = \chi_m' + i\chi_m'' \quad [74]$$

onde χ_m' é a componente indutiva que será compensada por M_2 , enquanto que χ_m'' é a componente ligada às perdas.

Também, χ_m' pode ser obtido a partir da susceptibilidade estática usando-se a Lei de Curie:

$$\Delta M_2 = \frac{1}{W} C m \chi_m = \frac{1}{W} C m \frac{C_m}{T} \quad [75]$$

onde a constante de proporcionalidade C tem as unidades de Henry-mol/emu.

Como amostras de calibração geralmente são utilizados sais paramagnéticos, tais como $\text{MnSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Estes sais obedecem à Lei de Curie dentro de uma ampla faixa de temperaturas.

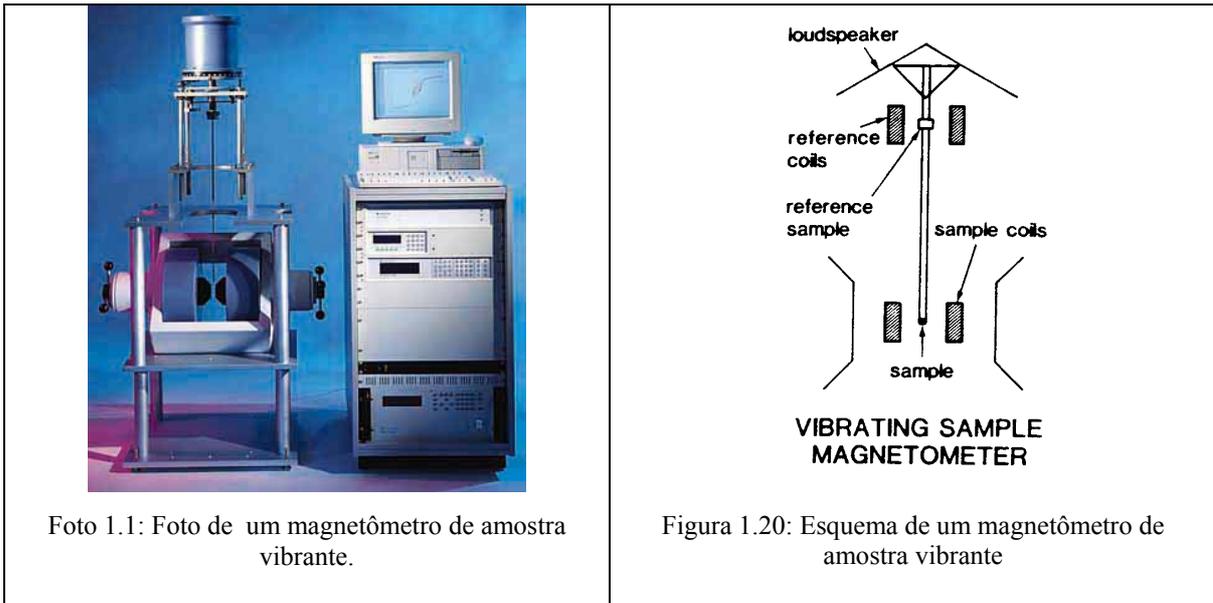
O método AC é conveniente por ser mais rápido e sensível do que o Método Balístico, que veremos a seguir. Para uso em temperaturas muito baixas onde o Método AC causa aquecimento da amostra, é preferível o Método Balístico.

Neste método, é utilizada também uma ponte de Hartshorn levemente modificada. A necessidade de manter a bobina no hélio limita o uso deste método a baixas temperaturas de trabalho, mas a baixa resistência permite ao galvanômetro ficar perto de um amortecimento crítico, deixando-o mais sensível aos impulsos da f.e.m. A deflexão no galvanômetro, θ , é proporcional ao momento magnético da amostra. Para uma bobina de seção reta A e com n espiras, teremos:

$$C\theta = nA\Delta B \quad [76]$$

onde ΔB é o fluxo de acoplamento e C é uma constante que depende do galvanômetro e da resistência do circuito. Um material de susceptibilidade magnética conhecida pode ser utilizado para a determinação de C .

Para a medida de magnetização, em especial aquela de materiais fortemente magnéticos ou metálicos, é particularmente conveniente a utilização de um magnetômetro de amostra vibrante, (Figura [1.20], Foto [1.1]). Neste arranjo, a amostra é colocada na extremidade de uma vareta coaxial com um sistema de bobinas que vibra verticalmente. Se o conjunto por inteiro é colocado entre os pólos de um magneto, ou no interior de um solenóide supercondutor, na amostra será induzido um momento magnético que, em virtude da sua vibração, induz um sinal no sistema de bobinas. Este sinal é proporcional à magnetização da amostra.



Por último temos o SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), que é uma aplicação direta dos efeitos da interferência quântica na detecção sensível de campos magnéticos quasi-estáticos, extremamente fracos. O termo SQUID é usualmente utilizado para se referir a um “loop” de pequena indutância, contendo uma ou duas junções Josephson ^[20]. Existem dois tipos diferentes de sistemas de SQUID : o primeiro tipo emprega um SQUID contendo duas junções e depende dos efeitos da interferência dc; o outro depende da variação das propriedades de um SQUID, contendo uma junção, quando um fluxo magnético de rádio-frequência (RF) é aplicado.

Ambos os tipos de sistema de SQUID têm sido usados para medidas de mudanças em campos magnéticos quasi-estáticos, cuja ordem de magnitude é muito menor do que pode ser detectado pelo melhor dispositivo não-supercondutor existente. Os sistemas podem ser configurados para medir gradientes de campos magnéticos, tensões, correntes e susceptibilidades.

A seguir temos um diagrama simplificado de um SQUID e sua eletrônica associada:

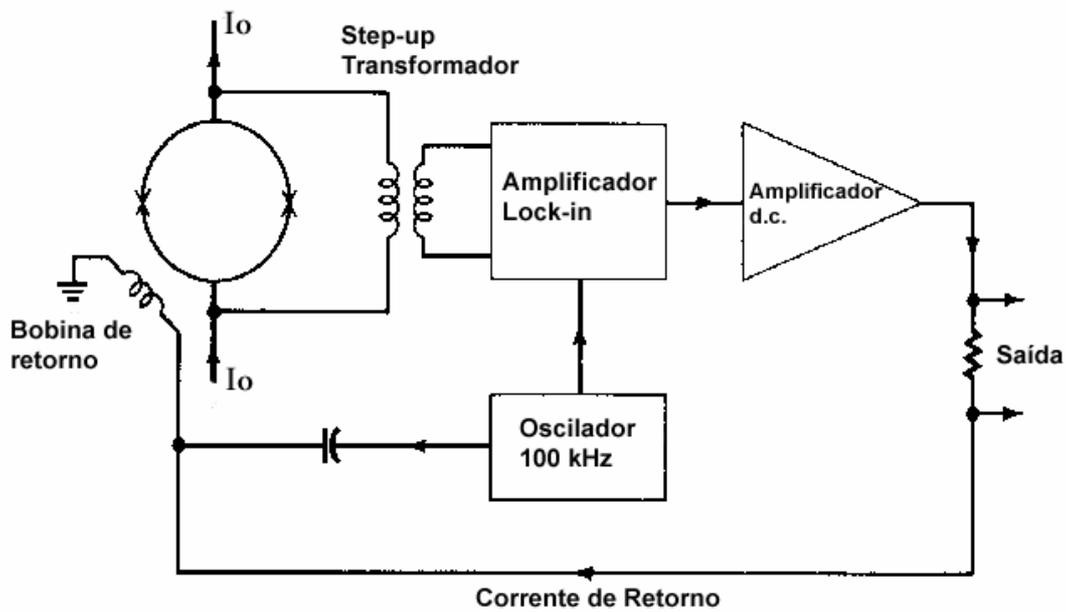


Figura 1.21: Diagrama simplificado do circuito usado para medir tensões através de um loop de SQUID. A tensão de saída é proporcional à corrente de retorno que mantém o fluxo total quasi-estático do loop no valor $\Phi = n\Phi_0$, minimizando a componente de 100kHz no amplificador Lock-in. A tensão de saída a ser medida é, portanto, proporcional ao fluxo externo aplicado.

Existe também uma outra técnica de medida de susceptibilidade magnética que envolve Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

1.4.4 Susceptibilidade AC

1.4.4.1 Introdução

Um campo magnético variando harmonicamente no tempo (para excitar magneticamente a amostra) e uma técnica de lock-in (para registrar a resposta magnética induzida na amostra sentida por uma bobina receptora) são muito usados para estudar as propriedades eletromagnéticas dos supercondutores^[21]. Medidas da dependência com a temperatura da susceptibilidade complexa AC são os mais freqüentes experimentos desse tipo.

Uma disposição básica do experimento pode ser visto na Figura [1.22]. Uma amostra na forma de um cilindro (com a altura muito maior do que o diâmetro para evitar efeitos de desmagnetização) é colocada em um campo magnético externo $B_{ext}=B_{dc}+B_{ac}$, tendo um componente estático B_d e um componente alternado (AC) B_{ac} caracterizado pela freqüência $f=\omega/2\pi$ e a amplitude B_a dada por

$$B_{ac}=B_a \cos(\omega t) \quad [77]$$

paralela à superfície do cilindro. Supõe-se que os campos AC e DC são aplicados paralelos, embora algumas vezes a disposição perpendicular dos campos é usada. A resposta magnética da amostra é sentida pela bobina receptora (ou secundária) envolvendo a amostra. O controle da temperatura é um outro subsistema do aparato, que permite o estudo dos parâmetros do material da amostra, como, por exemplo, corrente crítica, campo crítico, profundidade de penetração, etc, como função da mesma.

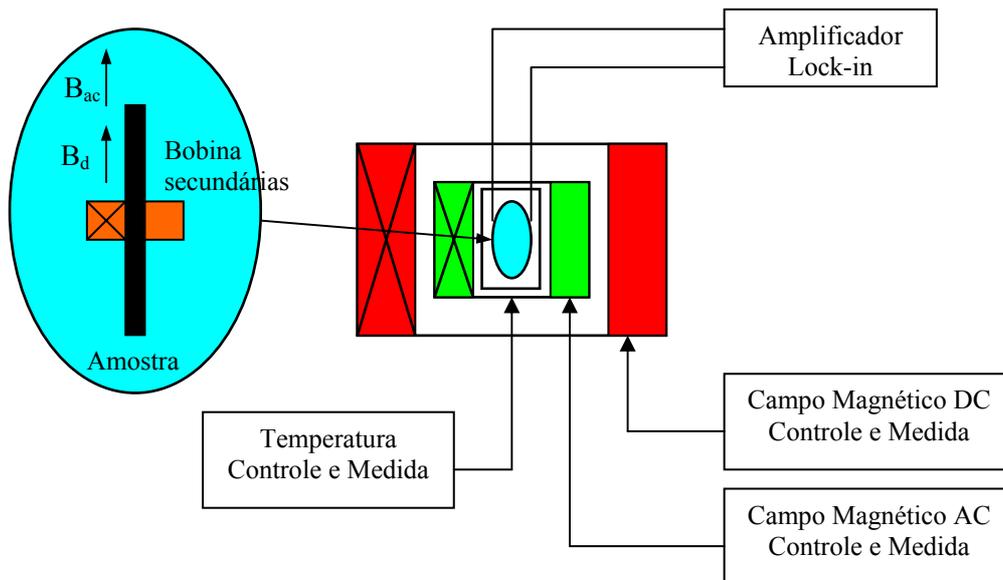


Figura 1.22: Esquema básico de um set-up para medir susceptibilidade AC.

Existem vários métodos para analisar a voltagem da bobina receptora, tais como o valor efetivo (rms) dessa voltagem detectada por um voltímetro AC.

O método de “phase-sensitive detection” (PSD - detecção sensível da fase) é o utilizado nos experimentos descritos nesta dissertação.

1.4.4.2 Termos Básicos

O fluxo magnético atravessando a área transversal A da amostra pode ser expresso através do valor médio \bar{B} da densidade de fluxo:

$$\phi_m = A\bar{B} = \int_A B dA \quad [78]$$

Em um experimento AC, \bar{B} é uma função do tempo e controla a voltagem em uma espira do enrolamento do secundário :

$$u_m(t) = -\frac{d\phi_m(t)}{dt} = -A \frac{d\bar{B}(t)}{dt} \quad [79]$$

É importante observar que a bobina receptora mede o valor integrado da densidade de fluxo originado em virtude do comportamento magnético da amostra. Usando a equação [78] podemos escrever a magnetização da amostra como:

$$M(t) = \bar{B}(t) - B_{ext} = \frac{\phi_m(t)}{dt} - B_{ext}(t) \quad [80]$$

As componentes complexas AC da susceptibilidade podem ser escritas como^[22]:

$$\chi' = \frac{1}{\pi B_a} \int_0^{2\pi} M(\omega t) \cos(\omega t) d(\omega t) \quad [81.a]$$

$$\chi'' = \frac{1}{\pi B_a} \int_0^{2\pi} M(\omega t) \sin(\omega t) d(\omega t) \quad [81.b]$$

O significado físico de χ' e χ'' será descrito a seguir. A energia convertida em calor durante um ciclo do campo AC é dada por^[23]:

$$W_q = -2\pi\chi'' \frac{B_a^2}{2\mu_0} \quad [82]$$

Essa expressão explica porque o lock-in pode ser usado para determinar perdas AC. Como W_q é sempre negativo (perdas), χ'' em um experimento corretamente projetado deve assumir valores positivos.

O valor médio da energia magnética armazenada no volume ocupado pela amostra é:

$$W_m = \chi' \frac{B_a^2}{2\mu_0} \quad [83]$$

onde o valor do estado normal foi tomado como sendo o nível de referência, isto é, $W_m(T > T_c) = 0$. Comportamentos diamagnéticos levam à redução do campo magnético comparado com o estado normal, refletindo em um valor negativo de W_m . Então, esperamos para um supercondutor que $\chi' \leq 0$.

As susceptibilidades de banda-larga (para todo o ciclo de magnetização) são definidas ^[21] como:

$$\chi_a = \frac{M_a}{B_a} \qquad \chi_r = \frac{M_r}{B_a} \qquad [84]$$

onde M_a é a magnetização da amostra no momento em que o campo externo atinge o máximo, sendo chamado de *amplitude de magnetização*. M_r é o valor da magnetização da amostra no instante de valor zero do campo AC, sendo chamado de *magnetização remanescente* (Figura [1.23]). χ_a é chamada de *amplitude de susceptibilidade AC*, e χ_r de *susceptibilidade AC remanescente*.

A natureza diamagnética do supercondutor leva a uma magnetização negativa da amostra no momento em que o campo externo atinge os valores extremos (ambos negativo e positivo) $-B_a$ e B_a , respectivamente. O valor absoluto de χ_a pertencente ao intervalo $(-1,0)$ é uma medida da densidade do fluxo externo que não é permitido penetrar a amostra, como consequência do efeito Meissner.

Se a densidade de fluxo dentro da amostra tem algum atraso em relação ao campo externo, aparecerá uma magnetização remanescente não-nula (ou seja, que permaneceu na amostra quando $B_{ac}=0$). Isto é visto como uma histerese no ciclo de magnetização AC, $M(B_{ac})$, e leva a $\chi_r > 0$.

Em termos de instrumentação, a determinação experimental da susceptibilidade complexa AC requer um lock-in com referência harmônica da forma de onda, ou no caso de um instrumento com forma de onda retangular de referência, que se filtre a tensão de entrada. Para registrar a amplitude e a susceptibilidade remanescente AC, devemos colocar todo o espectro do sinal da bobina receptora para o PSD em relação com a referência retangular. Se o sinal da bobina receptora não contém harmônicas de alta frequência, é obtida equivalência exata:

$$\chi' = \chi_a, \quad \chi'' = \chi_r$$

Ambos χ' e χ_a refletem a habilidade de blindagem da amostra, enquanto que χ'' e χ_r são medidas da irreversibilidade magnética.

A principal diferença do ponto de vista prático está na complexidade dos cálculos: a susceptibilidade complexa AC está relacionada a todo o ciclo de magnetização, enquanto χ_a e χ_r são determinados somente em dois pontos significativos do ciclo. Isso resulta algumas vezes em cálculos mais simples de χ_a e χ_r em comparação com χ' e χ'' e conseqüentemente, mais fácil comparação dos resultados experimentais com a teoria.

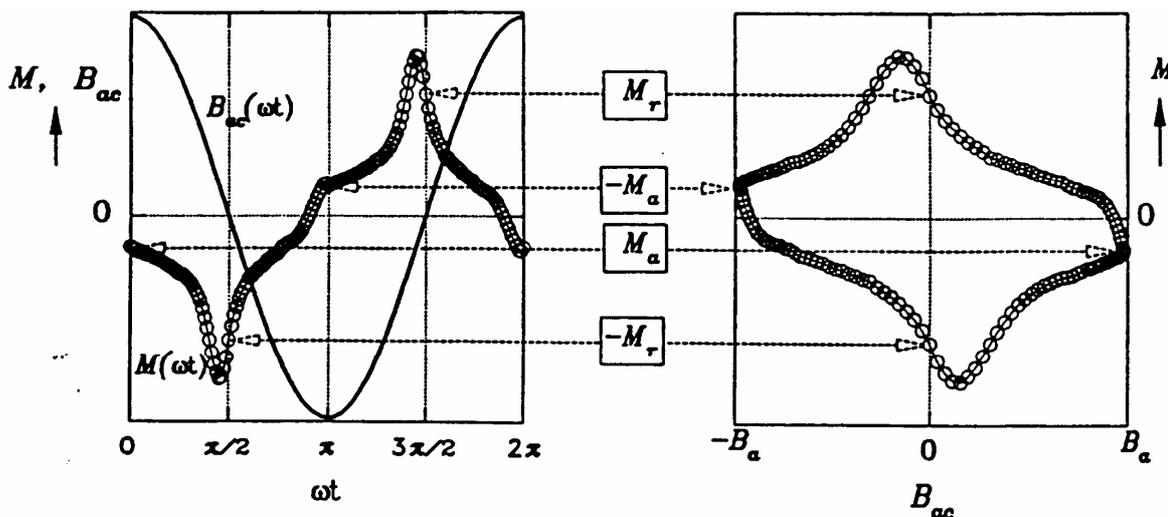


Figura 1.23: um ciclo de magnetização de uma amostra texturizada de YBCO. Esquerda: dependência com o tempo do campo de excitação e a magnetização da amostra. Direita: loop de magnetização. Os valores significativos de magnetização são obtidos quando $B_{ac} = \pm B_a$ e $B_{ac} = 0$ e são usados nas definições das susceptibilidades de banda-larga (onda completa).

2 AMOSTRAS

Estudos sistemáticos de compostos de forma $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ têm sido prejudicados pelas dificuldades na preparação de amostras monofásicas que ainda possam ser bem caracterizadas. Estas dificuldades podem ser resumidas em dois pontos principais:

- i. a faixa de valores da dopagem por Ce para a obtenção de supercondutividade é muito estreita, por exemplo $0.14 < x < 0.17$ (faixa de 0.02) para o $Nd_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, contra $0.05 < x < 0.3$ para o $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ (faixa de 0.25);
- ii. o aparecimento de supercondutividade é *extremamente* sensível à estequiometria de oxigênio. Amostras *as-grown* não são supercondutoras e é preciso efetuar sobre elas um processo de redução para a obtenção de supercondutividade.

Assim, para assegurar a obtenção de dados experimentais confiáveis, são necessárias amostras homogêneas de alta qualidade, qualquer que seja a sua morfologia (*bulk*, monocristais, filmes finos, etc.). Entretanto, estas amostras são extremamente difíceis de serem preparadas. Frequentemente, amostras de *bulk* possuem fases com diferentes concentrações de Ce , o que é evidenciado por transições supercondutoras muito largas ($\Delta T_C > 2K$), verificado através de medidas magnéticas e de transporte. Por outro lado, amostras monocristalinas, embora ideais para o estudo de muitas propriedades físicas, nem sempre são adequadas para nosso tipo de estudo. Estudos cuidadosos em monocristais do tipo $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$ têm mostrado que a concentração de Ce não é homogênea dentro de cristais maiores do que $20 \mu m$ ^[24, 25]. Outro possível problema associado com monocristais é a não-homogeneidade no conteúdo de oxigênio.

Uma alternativa para superar estes problemas é a fabricação de amostras na forma de *filmes finos*. A termodinâmica do crescimento epitaxial sobre substratos monocristalinos é muito diferente daquela relacionada com amostras de *bulk* e mesmo de monocristais. A temperatura de deposição de um filme (tipicamente $800 \text{ }^\circ C$) é consideravelmente mais baixa do que a temperatura de sinterização de amostras de *bulk* ou de monocristais (tipicamente $1100^\circ C$). O aparecimento de segundas fases em filmes é extremamente raro; por exemplo, no caso dos filmes do tipo $Ln_{2-x}Ce_xCuO_{4-y}$, a espessura típica destes é de 5000 \AA , valor ainda muito menor do que a faixa de espessura crítica ($\approx 20 \mu m$) para a qual a concentração de Ce deixa de ser homogêneas em amostras monocristalinas. Por outro lado, filmes finos são muito fáceis de serem

reduzidos uniformemente, já que eles apresentam uma relação *superfície/volume* muito grande, e comprimentos de difusão muitíssimos menores do que amostras de bulk. Neste sentido, a técnica de deposição por laser pulsado (**PLD**), é considerada muito versátil e absolutamente confiável, já que ela reproduz fielmente a composição do alvo utilizado, na preparação de filmes finos supercondutores, tanto *hole-doped*, quanto *electron-doped*.

2.1 A Técnica PLD

A técnica de Deposição por Laser pulsado tem se desenvolvido muito desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura. Como dito anteriormente, através dessa técnica podemos atingir uma faixa muito estreita de concentração de C_e para conseguir supercondutividade. Além disto, este método permite obter filmes finos com crescimento orientado num eixo particular c , onde, por exemplo, para o PCCO consegue-se uma faixa de concentração de $x=0.12$ até $x=0.15$, sendo que T_C vai até $22K$ ^[26].

O princípio de operação do PLD consiste em atingir um alvo feito de materiais policristalinos, com a desejada estequiometria, com um feixe de laser pulsado de alta energia. Material é evaporado do alvo em direção a um substrato quente. Os vários íons, com alta energia e alta mobilidade devido à alta temperatura, depositam-se no substrato e formam a estrutura cristalina desejada, após a otimização de vários parâmetros: temperatura, natureza e posição do substrato, tipo de atmosfera e sua pressão durante a deposição, densidade de energia do laser, tratamento térmico posterior (recozimento: tempo e tipo). O resultado final, geralmente, é um filme fino epitaxial, tendo orientação preferencial e a maioria das suas propriedades muito próxima de uma amostra cristalina. Isso é atingido após uma completa exploração dos parâmetros de crescimento acima mencionados. Uma área muito ativa atualmente é o estudo do efeito da pressão artificial do substrato nas propriedades do material depositado^[26].

Na figura a seguir (Figura [2.1]) podemos visualizar um diagrama esquemático de uma montagem de PLD. O equipamento consiste basicamente de um porta-alvo e um porta-substrato numa câmara de vácuo. Um laser de alta potência é utilizado como fonte de energia externa para evaporar o material e depositar o filme fino. Um conjunto de componentes ópticos é utilizado para focalizar o feixe de laser sobre a superfície do alvo^[27].

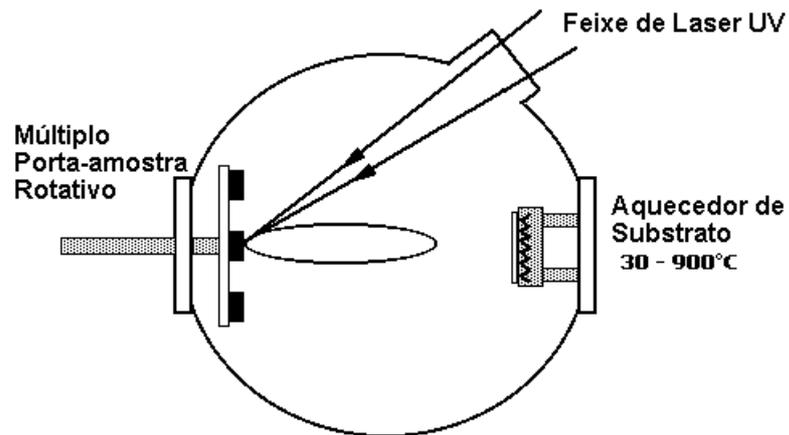


Figura 2.1: Diagrama esquemático de um equipamento de PLD.

Abaixo podemos visualizar uma foto de um PLD em funcionamento.

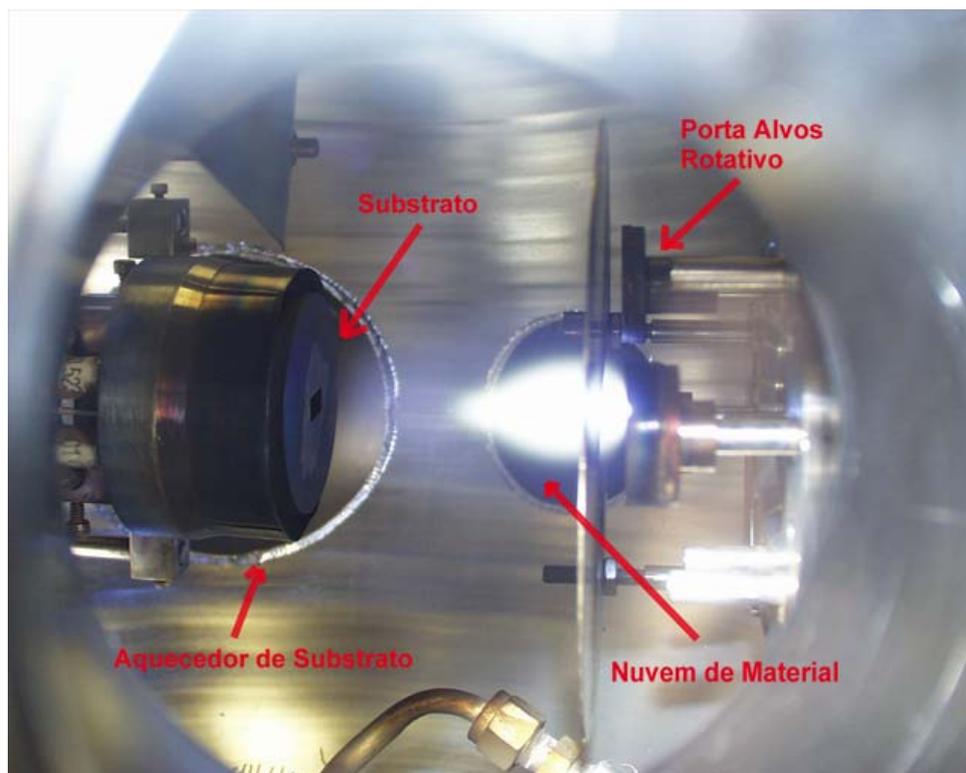


Foto 2.1: Fotografia do interior da câmara de um sistema PLD, onde é mostrado o momento seguinte em que um feixe de laser atinge o alvo, gerando a nuvem de material que irá se depositar sobre o substrato.

Quando o material do alvo é atingido pelo laser, a radiação é absorvida pela superfície sólida do mesmo e a energia eletromagnética é convertida, primeira em excitação eletrônica e depois em energia térmica, química e até mesmo mecânica, causando evaporação, excitação, formação de plasma e esfoliação. O vapor forma uma nuvem consistindo de uma mistura de espécies energéticas que incluem átomos, moléculas, elétrons, íons, clusters, particulados micrométricos e *clusters* fundidos. O caminho livre médio de colisão no interior da nuvem densa é muito curto. Como resultado, imediatamente após a irradiação do laser, a nuvem expande-se rapidamente da superfície do alvo no vácuo, formando um jato com características de fluxo hidrodinâmico. Esse processo apresenta vantagens e desvantagens. As vantagens são a flexibilidade, a resposta rápida, a vaporização congruente. As desvantagens são a presença de particulados e a dificuldade de deposição em grandes áreas, o que faz uma aplicação industrial dessa técnica mais difícil. A técnica PLD é tão versátil que, com a escolha de um laser apropriado, pode-se crescer filmes de qualquer tipo de material.

A técnica PLD é, freqüentemente, descrita como um processo de três etapas, que consiste de vaporização do material do alvo, transporte da nuvem de plasma e o crescimento do filme no substrato. Se cada pulso de laser incidisse numa superfície virgem do alvo, ou se o alvo não se alterasse após cada pulso, essas três etapas seriam mesmo uma descrição completa da PLD. A Figura [2.2] apresenta um esquema básico de um ciclo térmico induzido por um pulso de laser.

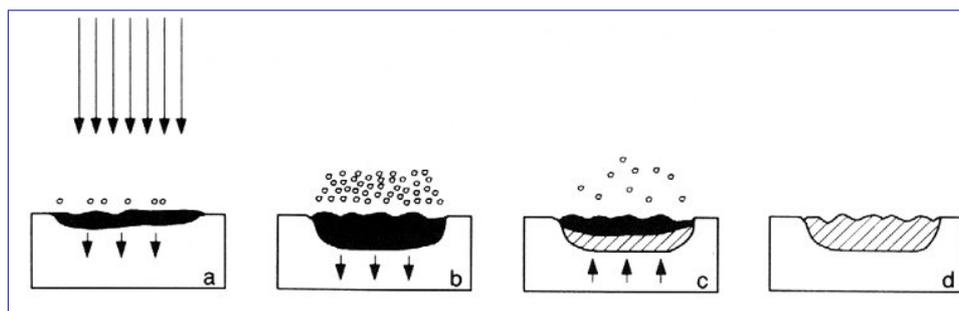


Figura 2.2 - Esquema básico de um ciclo térmico induzido por um pulso de laser. (a) o pulso de laser é absorvido, inicia-se a fusão e vaporização (a área hachurada indica o material fundido, as setas indicam o movimento da interface sólido-líquido); (b) A frente fundida se propaga dentro do sólido, acompanhada da vaporização; (c) A frente fundida recua; (d) Completa-se a solidificação, ondas de capilaridade alteram a topografia da superfície. O próximo pulso de laser vai interagir com algum ou todo o material resolidificado.

No entanto, os pulsos do laser não removem o material de uma forma ordenada, camada por camada. A superfície torna-se alterada tanto física como quimicamente. Essas alterações resultam, muitas vezes, numa camada superficial tendo uma composição muito diferente da composição original do alvo.

Uma característica dos filmes finos depositados por PLD é a morfologia da superfície que freqüentemente apresenta pequenos particulados em forma de gotas fundidas ("*droplets*"). Essas partículas, no estado fundido, geralmente são expelidas do alvo durante a violenta interação fóton-alvo. Normalmente, estas apresentam a mesma composição do alvo.

Foi verificado que o aparecimento de particulados na superfície dos filmes levou a importantes modificações tanto na geometria da interação laser/alvo, na utilização de uma tela aquecida (descartada posteriormente devido à introdução de contaminantes no filme) e na rotação do alvo (algumas das partículas mais lentas seriam removidas de sua trajetória normal pela força centrífuga).

A dimensão e a densidade desses particulados depende fortemente dos parâmetros de deposição. Por exemplo, é possível limitar o tamanho dos particulados (tipicamente $< 1\mu\text{m}$) utilizando um laser de baixo comprimento de onda (UV). A fluência do laser também influencia no aparecimento dos particulados assim como a densidade do alvo. Normalmente, um alvo com maior densidade permite uma redução dos particulados. A experiência tem mostrado que a densidade de particulados aumenta com o aumento da espessura dos filmes depositados.

A simplicidade e a flexibilidade da técnica PLD abriu inúmeras possibilidades de modificação das condições experimentais. Dentre essas modificações, as que têm recebido maior atenção têm sido as várias tentativas em reduzir o aparecimento dos particulados e melhorar a morfologia dos filmes. A presença desses particulados é considerada uma das duas maiores desvantagens do processo PLD, é um problema intrínseco e, portanto, muito mais difícil de solucionar. É o que impede o desenvolvimento do método PLD e é especialmente problemático para a qualidade de filmes semicondutores em dispositivos eletrônicos e ópticos nos quais os particulados podem induzir a formação de defeitos e centros de espalhamento. A outra é a falta de uniformidade numa grande área devido à estreita distribuição angular da nuvem do plasma.

A temperatura de deposição e o tipo de substrato utilizado também exercem grande influência nas características estruturais dos filmes. Por exemplo, filmes de

$Cu_xMo_6S_8$ (fase de Chevrel) são policristalinos se depositados a temperatura por volta de 550°C , e são epitaxiais quando crescidos a 800°C em safira. O grau de epitaxia aumenta se a temperatura de deposição for de 890°C . Filmes de *YBCO* podem ser orientados na direção *a* se depositados a 650°C sobre SrTiO_3 (STO) na direção [100] e se a temperatura for de 700°C os filmes crescem orientados na direção *c*, no mesmo substrato^[27].

2.2 Filmes Epitaxiais

Para o caso de filmes cristalinos, podemos encontrar três situações esquematizadas na figura abaixo: crescimento aleatório, texturizado e epitaxial^[28].

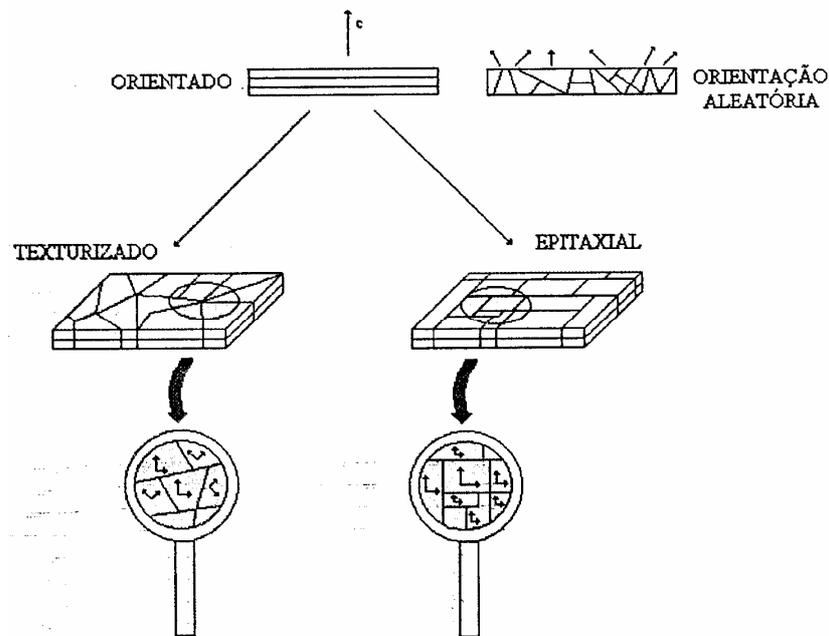


Figura 2.3: Os diferentes tipos de orientações de filmes.

- Filmes de orientação aleatória: estes filmes são cristalograficamente equivalentes a um pó. Na figura anterior visualiza-se uma direção particular dos cristalitos (no caso o eixo *c* ou [001]), onde o eixo *c* dos vários cristalitos é orientado de maneira aleatória no espaço. O mesmo acontece para os eixos *a* e *b*. Esta situação pode ser encontrada qualquer que seja a natureza do substrato.
- Filmes texturizados: são aqueles que têm uma direção particular do filme privilegiada. Geralmente essa direção é a de crescimento do filme. No caso da

Figura [2.3], a direção c é normal ao plano do substrato. Por outro lado, esta situação não prediz o que acontece no plano do filme, isto é, se os eixos a e b são distribuídos no plano. Esta situação é encontrada especialmente quando o material apresenta uma direção de crescimento muito privilegiada (desenvolvimento favorecido de certas faces cristalinas por causa de anisotropia cristalina ou de alta densidade atômica em planos cristalográficos particulares). Podemos observar filmes texturizados mesmo sobre substratos amorfos.

- Filmes epitaxiais: Dá-se o nome de filmes epitaxiais aqueles cujos eixos dos diferentes cristalitos do filme são paralelos entre si, o que tem de acontecer também para os demais eixos (a e b). Estes eixos têm então uma orientação particular no espaço. Esta situação aparece só em casos de substratos monocristalinos e existe uma relação particular de orientação entre os eixos cristalinos do filme e os do substrato. No caso ideal, conforme Figura [2.3], o filme seria monodomínio e por conseqüência, monocristalino.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Construção do Sistema de Caracterização Magnética

A construção do sistema de medida de susceptibilidade magnética pode-se dividir em duas etapas. Na primeira etapa construímos um porta-amostra para ser utilizado em um reservatório de hélio líquido (dewar) associando um circuito de balanceamento de sinal derivado da Ponte de Hartshorn. Já na segunda etapa, projetamos uma vareta para o porta-amostra, para ser utilizado num modelo de criostato da Janis (criostato de fluxo Superveritemp). Nessa segunda etapa melhoramos o circuito de balanceamento de sinal através do uso de circuitos integrados de amplificadores operacionais.

3.1.1 Primeira Montagem do Suscetômetro

Nessa primeira fase do trabalho para a determinação da susceptibilidade magnética, utilizamos inicialmente uma configuração da ponte de Hartshorn^[4] modificada em relação ao original mostrado na introdução deste trabalho. O circuito montado, conforme o esquema a seguir, consiste de um sistema eletrônico acoplado a um sistema criogênico que nos permite realizar o estudo numa ampla faixa de temperatura de 4.2 a 350 K.

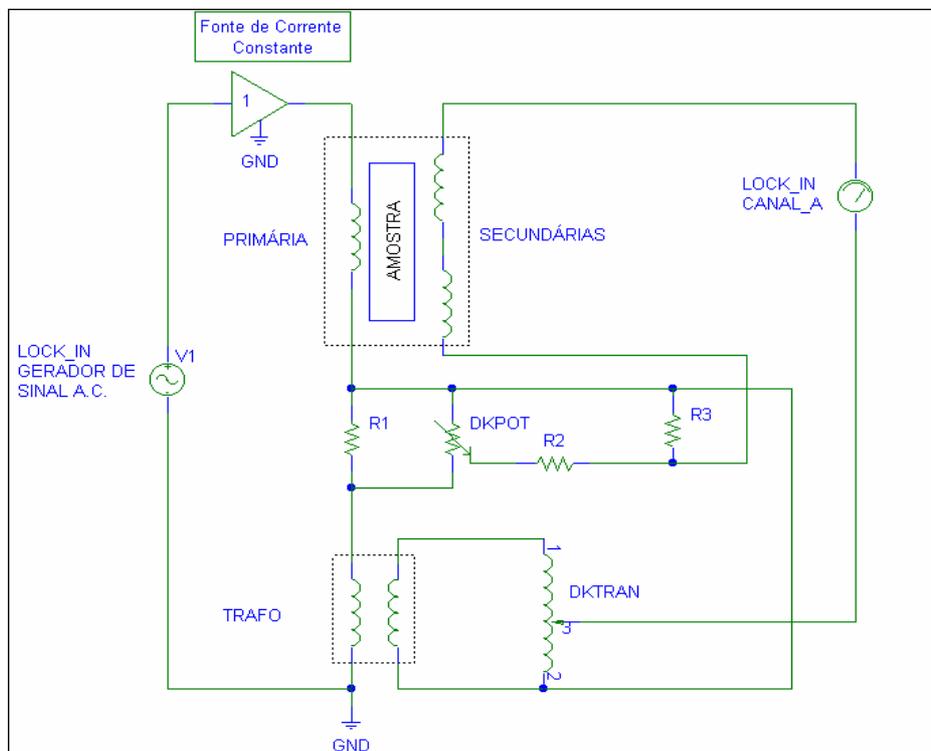


Figura 3.1: Circuito da Ponte de Hartshorn.

Para a realização das medidas utilizamos basicamente um amplificador Lock-in, que além de amplificar o sinal, permite separar as componentes indutiva e resistiva da tensão induzida pela amostra e que está diretamente relacionada à mútua-indutância do sistema e, conseqüentemente, à susceptibilidade magnética.

O sistema eletrônico permite a geração, amplificação e detecção de sinais. Ele é formado de uma ponte com braços resistivo e indutivo, que permite o balanceamento independente de sinais em fase com a corrente e com sua derivada temporal, respectivamente. A seguir, mostramos uma disposição esquemática das diferentes partes que compõe a montagem do suscetômetro:

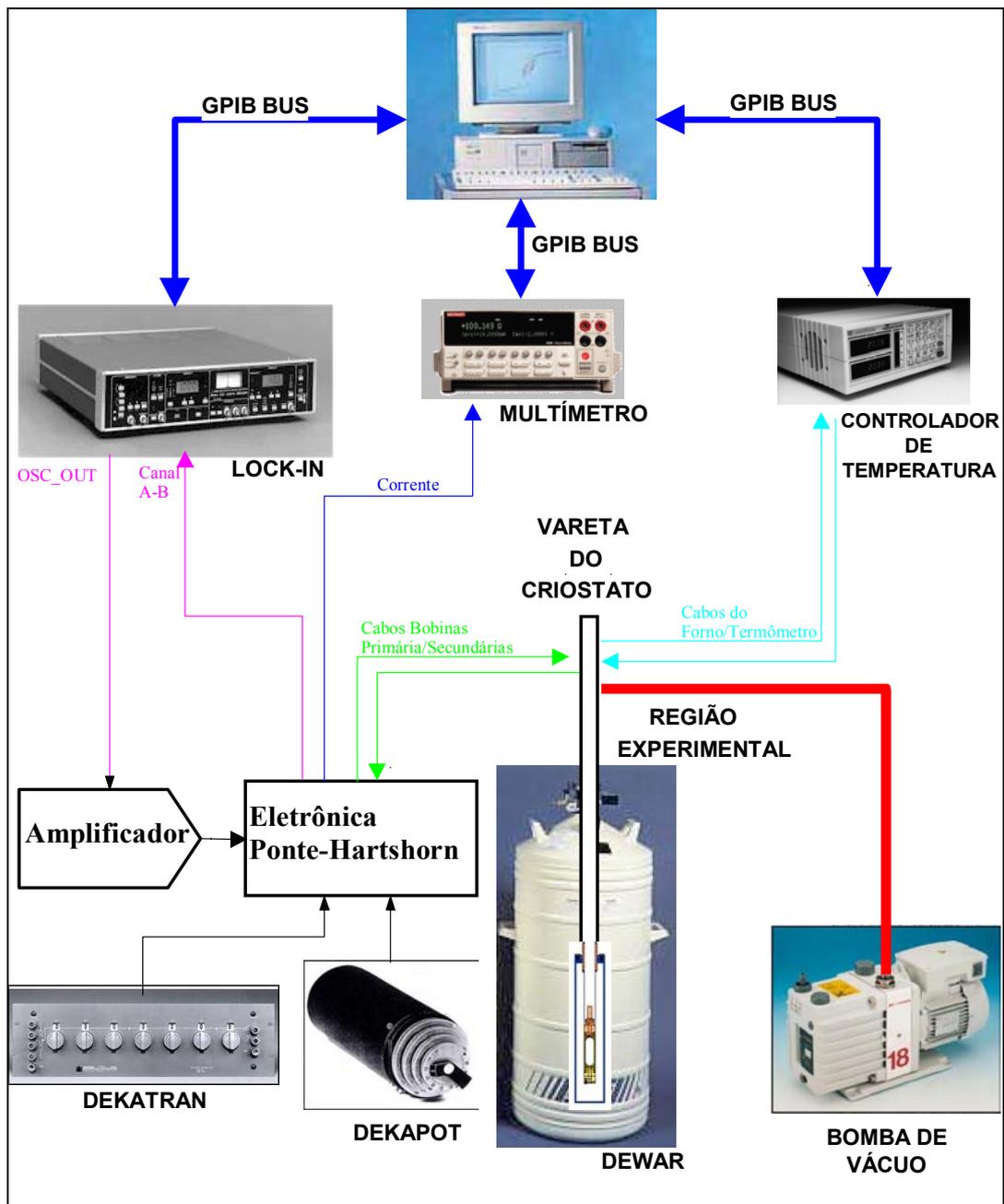


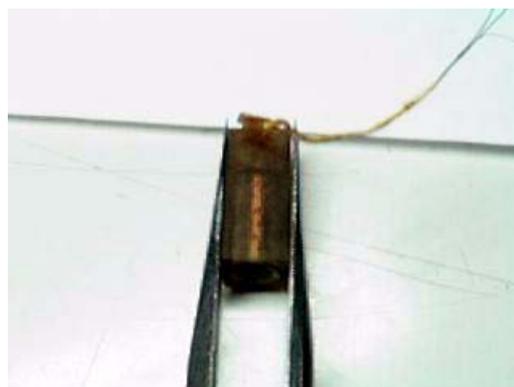
Figura 3.2: Disposição esquemática da montagem.

Essencialmente, o *lock-in amplifier* mede uma tensão AC (ou corrente) e dá uma saída na forma de uma tensão DC proporcional ao valor AC do sinal sendo medido. Isto é chamado de um *amplifier* porque o nível DC na saída é usualmente maior (amplificado) que o nível AC na entrada e é chamado *lock-in* porque fecha (filtra) e mede somente a frequência particular de interesse, ignorando todos outros sinais na entrada.

O sistema de bobinas construído (Foto [3.1]) consiste de um enrolamento primário coaxial com dois enrolamentos secundários ligados em oposição de fase, de tal maneira que a tensão induzida pelo campo do primário em um dos secundários seja idealmente igual e oposta à induzida no outro. Mas esse cancelamento total desejado não é conseguido em função da dificuldade física em se montar os enrolamentos secundários de forma idêntica. Essa diferença é compensada pelo aparato eletrônico formado basicamente pelo braço resistivo Dekapot (divisor de décadas de tensão resistiva) e o indutivo Dekatran (divisor de décadas de tensão indutiva) de tal forma que o sinal resultante do conjunto medido possa ser balanceado. O Dekapot e o Dekatran, em conjunto com os demais componentes, formam a Ponte de Hartshorn modificada, que é o circuito balanceador propriamente dito. A função do balanceamento do sinal é a de podermos utilizar a menor escala de leitura do Lock-in e conseqüentemente obtermos uma maior precisão de leitura.



(a)



(b)

Foto 3.1: (a) foto do enrolamento secundário, fio de cobre enrolado em um carretel de ULTEM (a escala da foto está em décimos de milímetros); (b) montagem do secundário dentro do primário e de um suporte (utilizou-se verniz especial).

Os carretéis de ULTEM (resina especial para baixas temperaturas) com as dimensões desejadas (Figura [3.3]), foram confeccionados na oficina mecânica do DF/UFSCar (na foto [3.2] podemos ver, através de um estereoscópio de 40x, uma

bobina sendo feita) e para enrolarmos os fios de cobre de diâmetro capilar, montamos uma plataforma de confecção de bobinas. Essa plataforma (foto [3.3]) consiste basicamente de um motor de passo com controle de velocidade e de sentido de rotação. Esse motor transmite movimento via roldana ao eixo em que está acoplado um mandril, onde é afixado o carretel a ser enrolado e também movimenta um conta-giros.



Foto 3.2: Um outro tipo de carretel sendo confeccionado no torno.

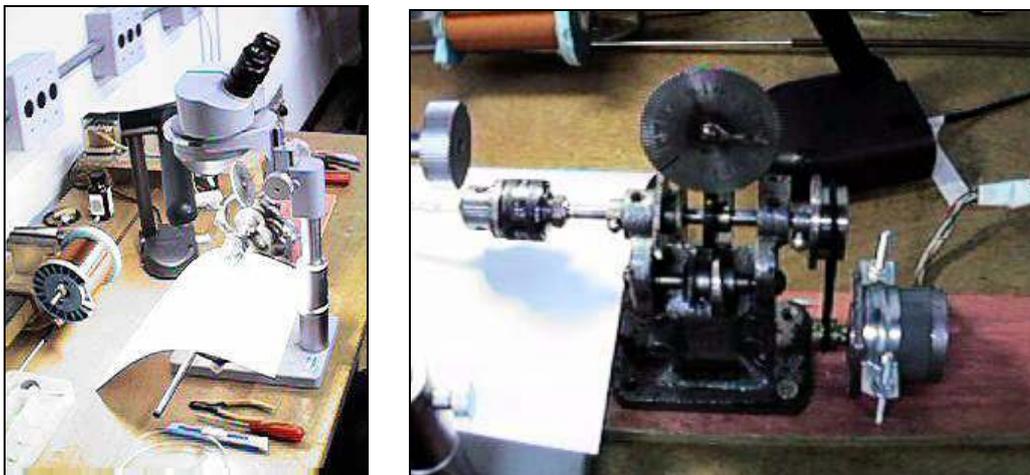


Foto 3.3: Plataforma para confecção das bobinas

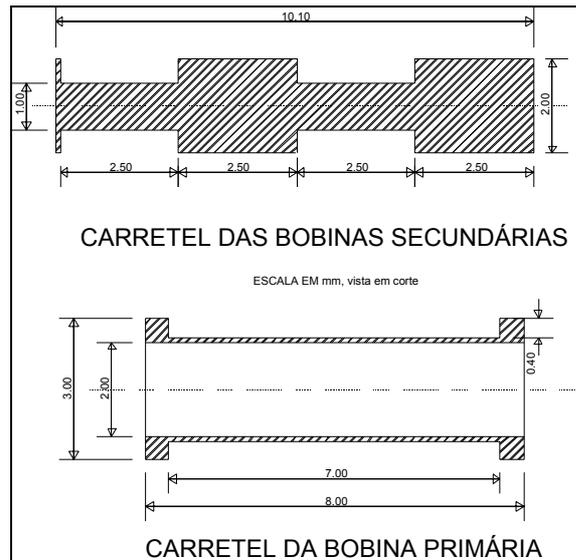


Figura 3.3: Dimensões das bobinas primária e secundárias.

Para essas dimensões das bobinas, conseguimos 280 voltas na primária, utilizando um fio de cobre de diâmetro igual a $79\mu\text{m}$, enquanto que com um fio de $25\mu\text{m}$ conseguimos 760 voltas em cada secundário. Tudo isso para obtermos um maior número de voltas possíveis nas secundárias e conseqüentemente aumentarmos a sensibilidade do sistema.

Um multímetro Keithley 195A foi utilizado para medir a corrente que passa na bobina primária, permitindo calcular o campo induzido, que depende da corrente e geometria da bobina. Para calcularmos o fator de campo de bobina e assim conhecer o campo induzido na amostra, utilizamos a seguinte equação (lei de Ampère):

$$H = \mu_0 \times n \times i \quad [85]$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do meio, n é o número de voltas por unidade de comprimento e i é a corrente que passa na bobina. Logo, para 280 voltas em 7mm, temos:

$$H = 4\pi 10^{-7} \times \frac{280}{7 \times 10^{-3}} \times 1 = 502 \text{ mOe} / \text{mA} \quad [86]$$

Na figura a seguir (Fig. [3.4]), podemos visualizar o esquema da parte inferior da vareta construída, onde é montada a região amostral. Essa vareta foi concebida para ser utilizada no *dewar* de hélio líquido existente no laboratório:

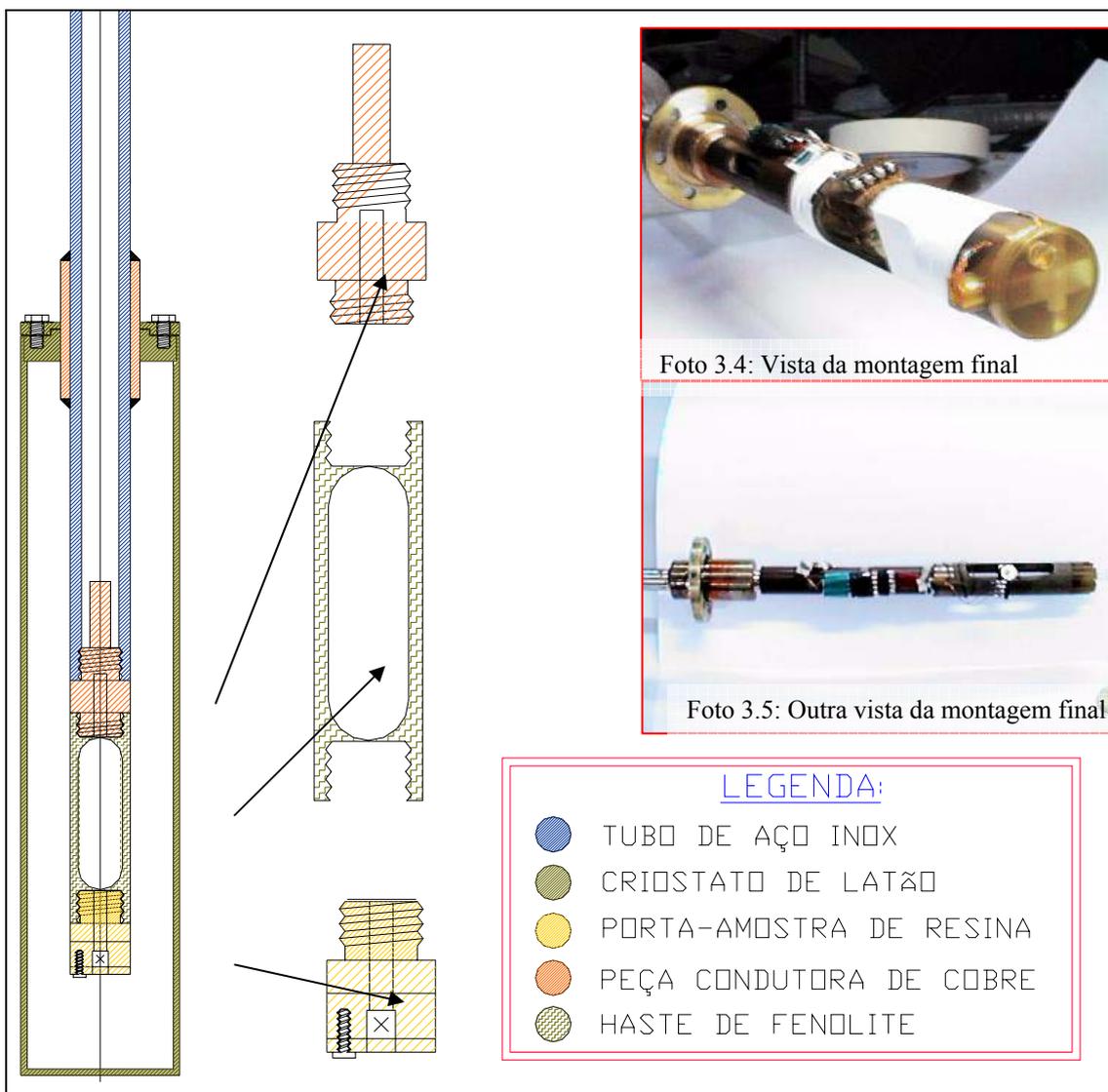


Figura 3.4: Esquema da parte inferior da vareta construída. Nas fotos pode-se visualizar a montagem do porta-amostra que é adaptada no interior do copo.

Dentro do copo existe um μ -metal circundando o porta-amostra, com a função de fazer a blindagem magnética do campo da Terra. A amostra a ser estudada é colocada sobre o suporte quadrado de safira (Foto [3.6.a]) onde passa-se graxa de vácuo para uma melhor fixação e em seguida pressiona-se as bobinas sobre a amostra (Foto [3.6.b]). Fecha-se a extremidade com uma tampa e parafuso para prender as bobinas e a amostra (Fotos [3.6.c] e [3.6.d]) e evitar qualquer movimento do conjunto.

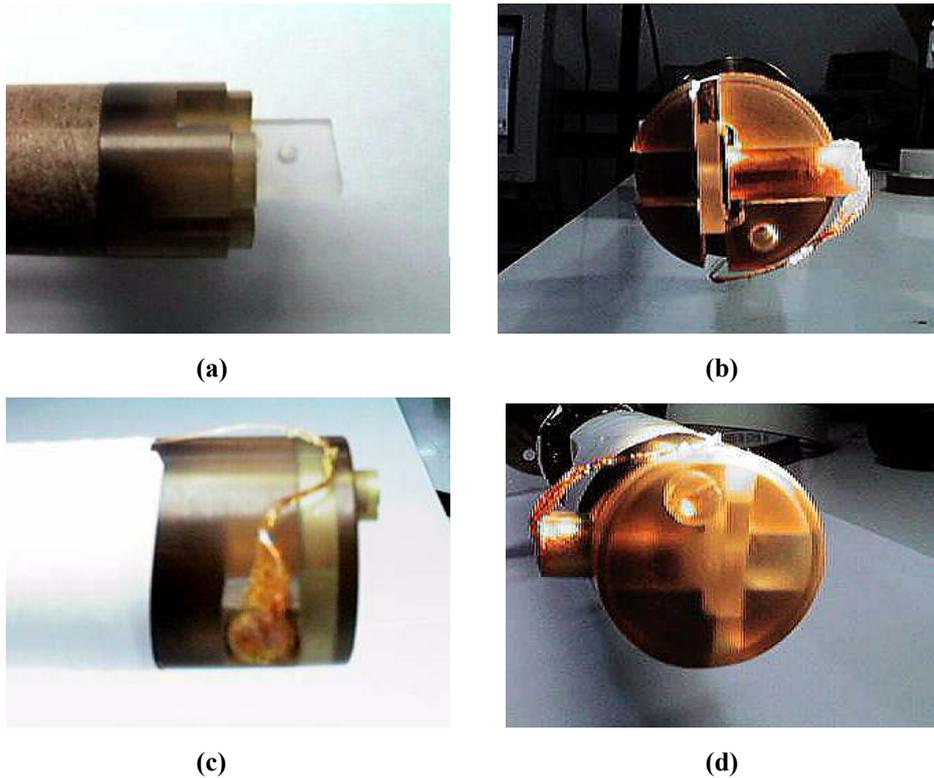


Foto 3.6: (a) suporte de safira, onde se coloca a amostra; (b) corpo da bobina sendo pressionada sobre a amostra; (c) e (d) fechamento do porta-amostra e fixação do conjunto.

O copo é mergulhado no líquido criogênico (nitrogênio ou hélio líquido), responsável pelo resfriamento da região amostral. O aquecimento é feito através de um resistor de manganina colocado próximo à região da amostra, enrolado na peça condutora de cobre (Figura [3.4]), que, através do suporte de safira (encaixado entre a peça de cobre e o porta amostra) permite o aquecimento homogêneo da região amostral.

Para haver troca de calor entre o banho criogênico e a região amostral, admite-se gás hélio no interior do copo. Através de uma bomba mecânica, pode-se fazer vácuo no copo, diminuindo a troca térmica e facilitando o aumento da temperatura.

Para a leitura da temperatura utilizou-se o sensor de temperatura Cernox, fabricado pela Lakeshore, que é fixado no cilindro de safira (Foto [3.7]). O Cernox é basicamente um filme fino resistivo com coeficiente de temperatura negativo, possuindo um baixo tempo de resposta em uma larga faixa de temperatura (0.30 à 325K) e baixa sensibilidade a campos magnéticos induzidos.



Foto 3.7: Fixado à safira, pode-se ver o termômetro Cernox. A safira é um dos melhores condutores de calor não-metálico, sendo indicado para o nosso sistema.

Para monitorar a temperatura utilizamos o controlador ITD-503 da OXFORD INSTRUMENTS, programado com uma curva de calibração do sensor Cernox citado.

Uma etapa que demanda um certo cuidado é a de configurar o controlador ITD-503 com os melhores parâmetros de funcionamento para o controle adequado da temperatura. Esse controle implica em estabilizar a temperatura do sistema no valor desejado e mudá-la da forma mais suave e rápida possível, sem ocorrer sobressaltos ou oscilações. Para isso devemos encontrar os melhores valores de PID (P = proporcional, I = integrador, D = derivador), termo usado em controle de processo, que está diretamente relacionado com a forma com que o controlador responde à mudança de temperatura do sistema e conseqüentemente à sua forma de atuar.

Uma outra etapa necessária para o uso do controlador de temperatura foi a calibração do termômetro pelo controlador. Mesmo alimentado com a curva característica do Cernox (que foi obtida através da calibração em outro sistema confiável) o controlador de temperatura necessita que se calibre os pontos de máximo e de mínimo de temperatura. Faz-se isso através do uso de resistores de precisão cujas resistências equivalem à do Cernox em hélio líquido (4.2 K) e em 300 K.

3.1.2 Segunda Montagem do Suscetômetro

A montagem experimental, descrita no item anterior, usando o *dewar* de hélio como receptor para a vareta com o porta-amostra, apesar de ter atendido às necessidades iniciais para a realização das medidas de mútua-indutância, apresentava três inconvenientes: demora para troca da amostra, elevado consumo de hélio líquido e temperatura mínima de trabalho de 4.2 K.

O criostato utilizado nessa segunda montagem foi o *SuperVariTemp-153* da *Janis Instruments, Inc.* Esse criostato originalmente faz parte de um magnetômetro de amostra vibrante e foi adaptado para as medidas de susceptibilidade magnética e resistividade. Ele vem com sensor de nível de hélio e com um controlador de temperatura da *Lakeshore Instruments, o Autotuning 330*. A figura [3.5] abaixo tem o desenho do criostato.

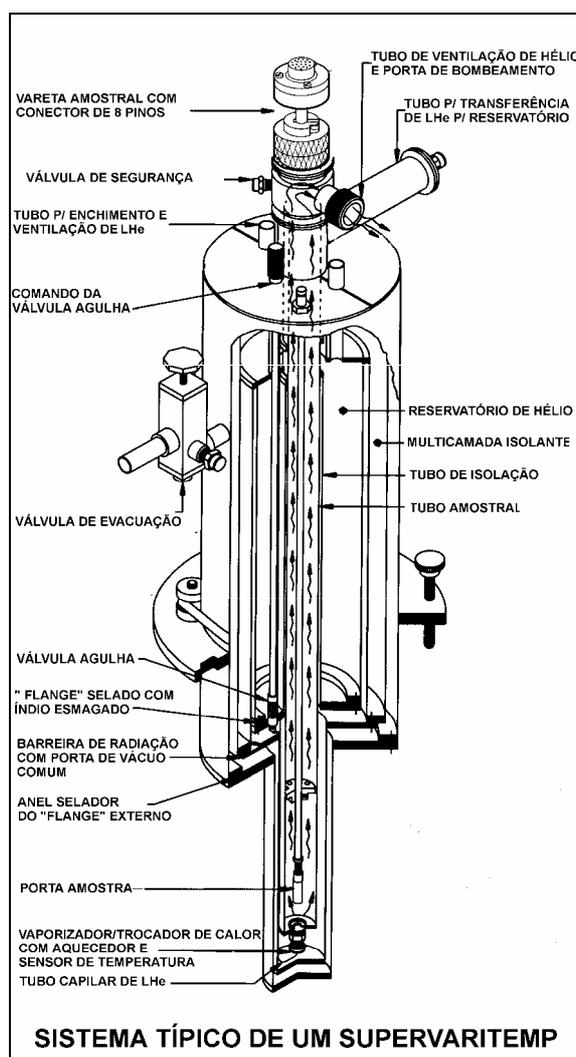


Figura 3.5: Criostato de temperatura variável, SVT-153, fabricado pela *Janis Instruments, Inc.*

Nesse criostato, o controle de temperatura é feito através do controle do fluxo de gás hélio que sai do tubo capilar e expande sobre a região amostral e da variação da corrente do aquecedor. Bombeando o gás que fica no tubo amostral e regulando a válvula agulha do tubo capilar, conseguimos atingir temperaturas de até 1.5K

Na primeira transferência de hélio líquido (LHe) de um *dewar* de hélio para encher o reservatório de 1.5 litros do criostato, gastam-se 6 litros. Com uma taxa normal de evaporação de 0.1 l/h mais o uso do aquecedor e bomba mecânica durante as medidas de susceptibilidade, consegue-se trabalhar por oito horas. Nas transferências posteriores, com o sistema frio, gastam-se apenas 3 litros para encher o reservatório (existe um pouco de perda na hora em que se coloca a linha de transferência no *dewar* de hélio).

Enquanto que para o sistema descrito anteriormente cada troca da amostra requeria até uma hora e meia de trabalho (além de perda considerável de hélio e de nitrogênio para um pré-resfriamento), nesse outro sistema pode-se trocar a vareta amostral em um minuto.

A troca de amostra era demorada, pois inicialmente tinha que se retirar a vareta de dentro do *dewar* de hélio com muito cuidado. Em seguida esquentava-se toda a vareta com sopradores de ar quente, principalmente a parte do copo onde ficava a região amostral, até atingir a temperatura ambiente. Então se desparafusava o copo da vareta, retirava-o e trocava-se o filme do porta-amostra.

Para o processo inverso, tinha-se que colocar um anel de índio para selar o contato do copo com a vareta antes de parafusá-lo. Colocava-se o copo dentro de um *dewar* pequeno de nitrogênio com o intuito de resfriá-lo antes de colocar no *dewar* de hélio, a fim de se minimizar a perda do líquido criogênico.

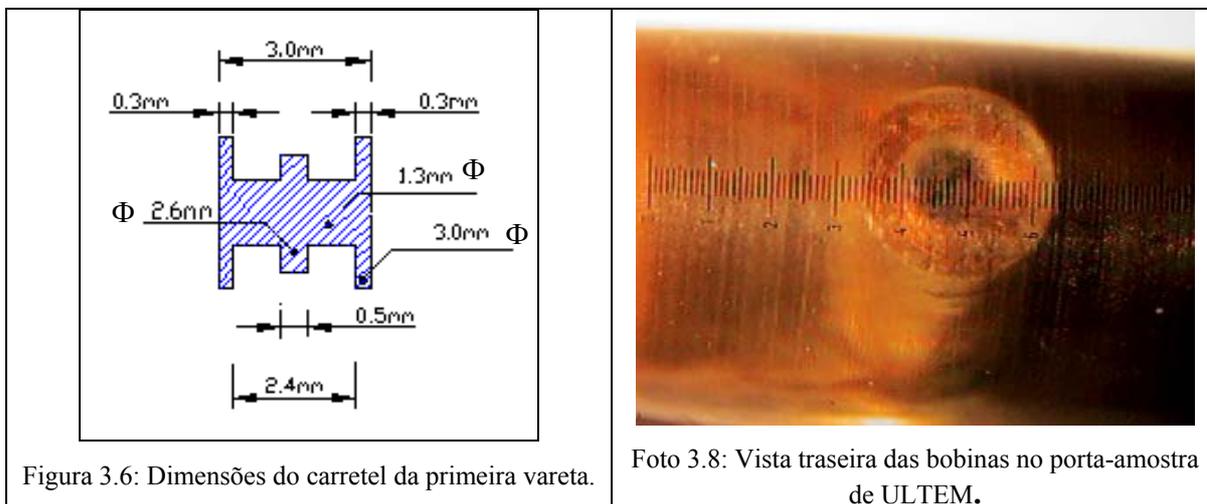
Já para o criostato da Janis, bastava fechar a válvula agulha para cortar o fluxo de hélio no tubo amostral e assim que o hélio residual do tubo ia se evaporando, formava-se uma pressão positiva que permitia a retirada da vareta com o porta-amostra rapidamente, sem congelar o sistema.

Com essa mudança de criostato, foi necessário confeccionar uma nova vareta, com o diâmetro do porta-amostra limitado ao diâmetro do tubo amostral do “Supervaritemp”. Outros cuidados na hora da concepção do novo porta-amostra foram o uso de uma resina plástica (ULTEM) como base, imobilização das bobinas (para evitar deslocamentos significativos com a variação de temperatura) e um sistema confiável de fixação da amostra sobre as bobinas.

A vareta construída é dividida em cinco partes: conector, adaptador, tubo metálico, tubo de fenolite e porta-amostra. O conector (conforme pode-se visualizar na Figura [3.5]) onde estão soldados os fios que vêm das bobinas, fica na extremidade da vareta. O adaptador serve para “tampar” o tubo amostral do criostato com a vareta. O tubo metálico é o local onde está soldado o conector e serve de suporte para o adaptador. Já o tubo de fenolite serve para evitar a condução de calor do ambiente até o porta-amostra. No porta-amostra é onde estão as bobinas e o suporte para o filme.

Na realidade foram confeccionadas duas varetas com características diferentes. A primeira teve o porta-amostra diretamente rosqueado no tubo de fenolite e as dimensões e números de voltas das bobinas eram diferentes. Já a segunda vareta teve o porta-amostra intercambiável, ou seja, na extremidade do fenolite montou-se um conector (ver Figura [3.8]) de quatro terminais que serve de ligação eletrônica e mecânica do porta amostra com a vareta.

As dimensões do carretel feito para a primeira vareta podem ser vistas no desenho abaixo. O número de voltas no primário, utilizando fio de diâmetro 0.254 mm (AWG 30), foi de 74 voltas em duas camadas, enquanto que para os secundários foi de 224 voltas cada em 8 camadas, com fio AWG 42 (diâmetro=0.0635mm). A bobina primária tem um fator de campo de 38,7mOe/mA.



Já o carretel confeccionado para montar as bobinas primária e secundárias no porta-amostra intercambiável é mostrado a seguir.

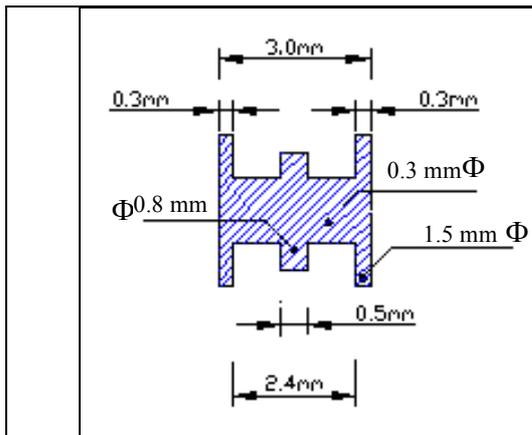


Figura 3.7: Desenho do carretel do porta-amostra intercambiável.

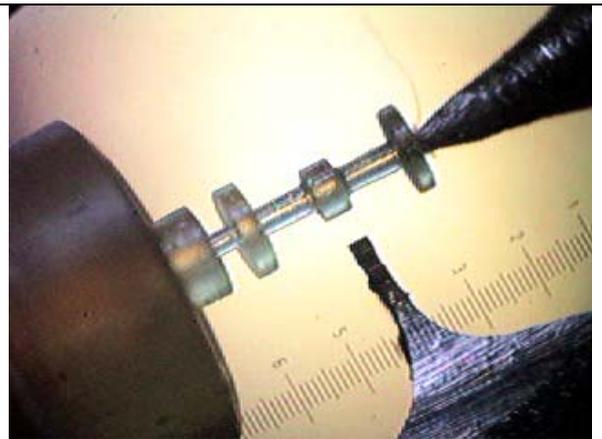


Foto 3.9: Foto do carretel.

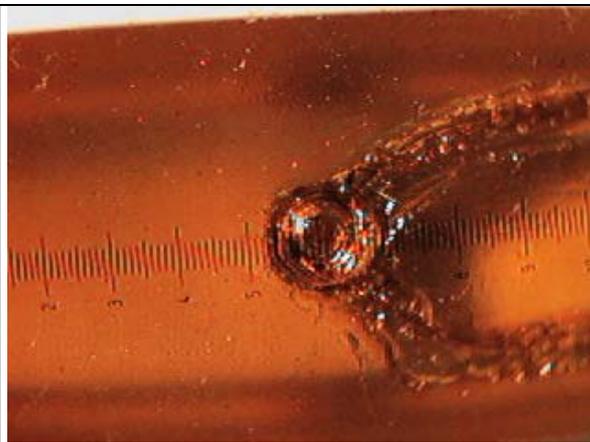


Foto 3.10: Foto das bobinas no porta-amostra intercambiável.



Foto 3.11: Foto da primeira vareta, com o porta-amostra rosqueado no tubo de fenolite.

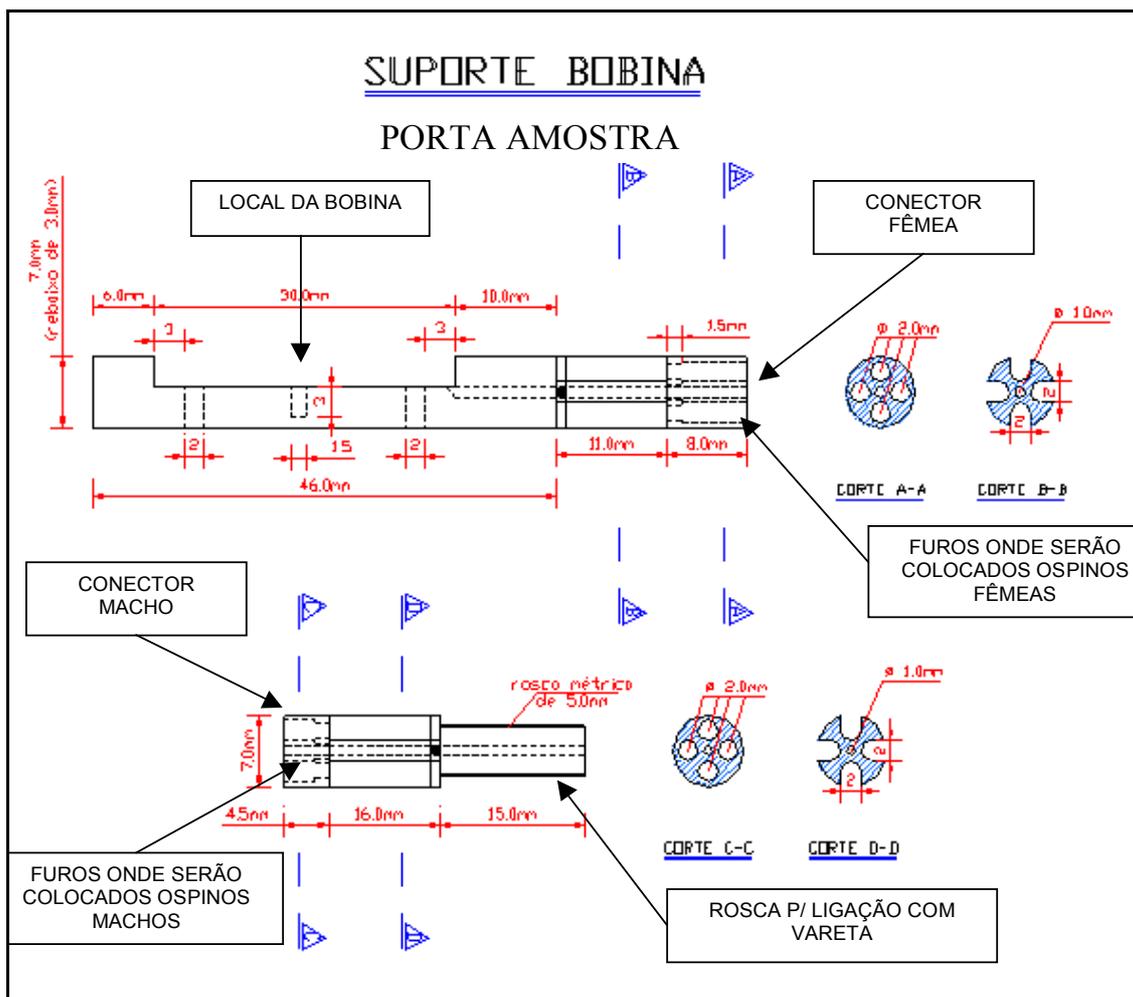
A seguir pode-se visualizar o projeto do porta-amostra intercambiável e as suas fotos para dar uma noção da geometria.



Foto 3.12: Foto do porta-amostra montado.



Foto 3.13: Foto do porta-amostra desmontado.



Pode-se observar pela Figura [3.8] e pelas fotos [3.9], [3.10], [3.11], [3.12] e [3.13], que as bobinas ficam no meio do chanfro do porta-amostra e o filme é colocado perpendicularmente sobre o eixo do carretel das bobinas. Sobre a amostra é colocada uma tampa onde dois parafusos laterais servem de fixação do conjunto e o do meio serve para prender a amostra firmemente sobre as bobinas.

Com esse criostato foi possível construir uma bobina externa para aplicar um campo externo contínuo sobre a amostra. Nas fotos [3.14 a, b], a seguir, podemos visualizar a bobina construída e a sua fixação na extremidade do criostato (observar que nessa montagem o criostato está entre as placas de um magneto transversal de 1,2 Tesla; este magneto não foi utilizado neste trabalho).



Fotos 3.14: Bobina construída para aplicação de um campo contínuo (c.c.) sobre a amostra.

3.1.3 Desenvolvimento do circuito de Balanceamento

Durante a realização das primeiras medidas, observamos que o esquema elétrico montado para a medida de mútua-indutância com a ponte de Hartshorn original (Figura [3.1]) apresentava deficiências. Além disso, o Lock-in utilizado (modelo EG&G-5210), após um procedimento de separação de fases, alterava a fase do circuito com a mudança da escala de leitura. Passamos a utilizar então um modelo mais novo de Lock-in, o EG&G-7265. Esse outro Lock-in não apresentou o problema de mudanças de fase. Esse circuito também apresentava um alto nível de ruído e um sinal residual (background) elevado.

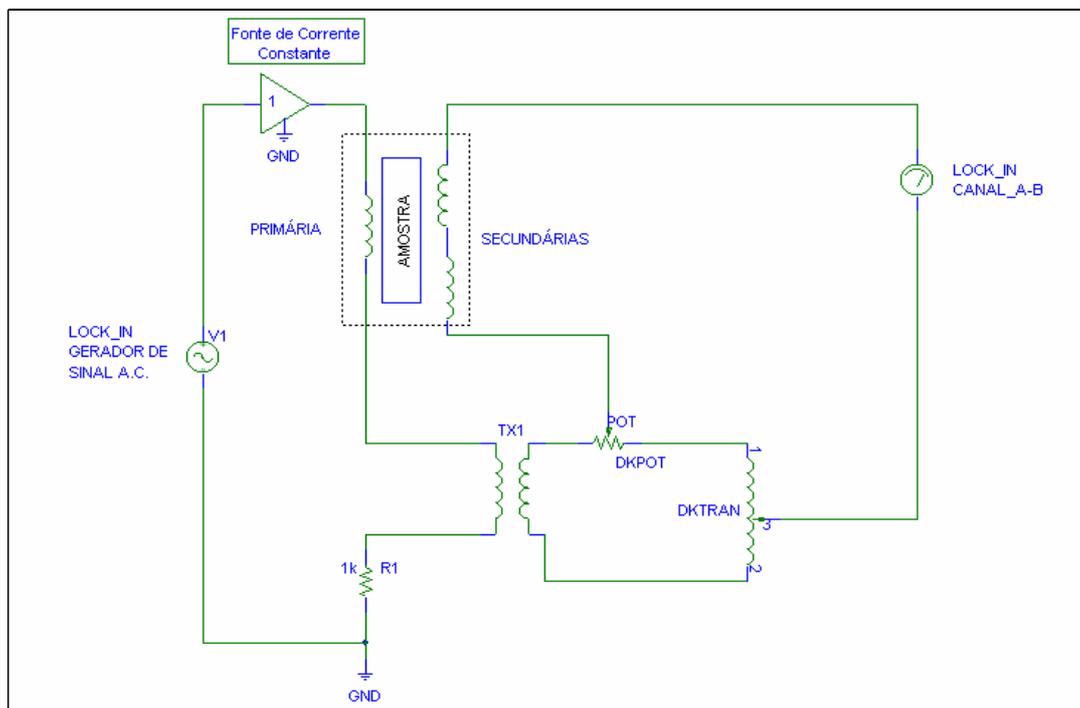


Figura 3.9: Ponte de Hartshorn Modificada.

Dessa forma desenvolvemos um novo circuito derivado do original. Com esse novo circuito da ponte de Hartshorn modificada (Figura [3.9]), conseguimos melhorar as medidas de mútua-indutância. Mas ainda havia o problema do não balanceamento do sinal para frequências acima de 50kHz (necessárias para medidas confiáveis de $\lambda(T)$), ou seja, não era possível zerar o sinal residual com o Dekatran e o Dekapot. Além disso, uma mudança no valor do DKT ou do DKP também alterava a fase, fazendo com que fosse necessária uma nova separação de fase após cada balanceamento de sinal.

Assim, iniciou-se o projeto de um novo circuito de balanceamento de sinal utilizando circuitos integrados amplificadores operacionais. A idéia de zerar, ou balancear, o sinal residual (do background ou da própria amostra) presente nas bobinas secundárias é a de se aplicar uma voltagem de mesma amplitude e defasada de 180° desse sinal residual. Sabe-se que esse sinal residual tem a mesma frequência da corrente do primário, pois essa voltagem lida pelo lock-in é a mútua-indutância resultante devido à não anulação entre os sinais dos dois enrolamentos secundários. Essa não anulação é devida a dois fatores: geométrico, onde as bobinas secundárias não são idênticas; posição da amostra, que fica mais perto de uma bobina secundária do que a outra e, assim, acaba induzindo mais a que está próxima.

Os amplificadores operacionais são bem conhecidos na literatura e na eletrônica básica^[29]. A maioria dos equipamentos eletrônicos possui amplificadores operacionais em seus circuitos. Em suas aplicações lineares eles são utilizados como um amplificador de sinal inversor, amplificador não-inversor, seguidor de tensão e circuito somador/subtrator. Para aplicações não lineares temos a configuração de circuito comparador, detetor de faixa, detetor de pico, retificadores de meia onda, circuito limitador, integrador, derivador, filtros, geradores de onda, circuito defasador e outros.

Para o nosso circuito, utilizamos somente duas configurações de amplificadores operacionais: o circuito amplificador/atenuador de sinal (Figura [3.10]) e o circuito defasador (Figura [3.11]).

Na configuração amplificador/atenuador o sinal de saída tem uma defasagem de 180° e o ganho é dado através da seguinte fórmula :

$$V_{out} = -\frac{V_{in} \times R2}{R1} \quad (87)$$

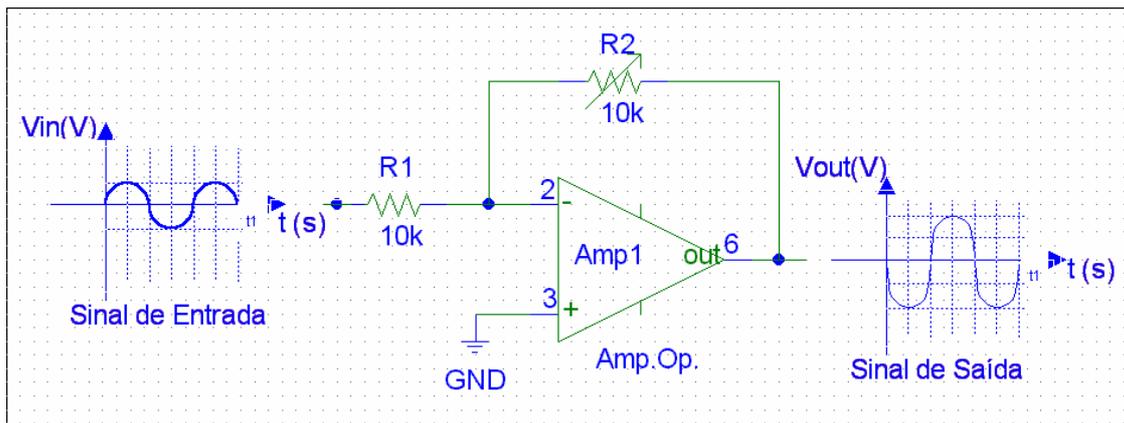


Figura 3.10: Amplificador Operacional na sua montagem para ganho/atenuação de sinal.

Assim, variando o potenciômetro $R2$, podemos regular o ganho do sinal de saída.

Uma outra vantagem do uso do Amplificador Operacional é de que ele possui uma alta impedância de entrada, que é importante para o funcionamento do circuito, como será descrito adiante.

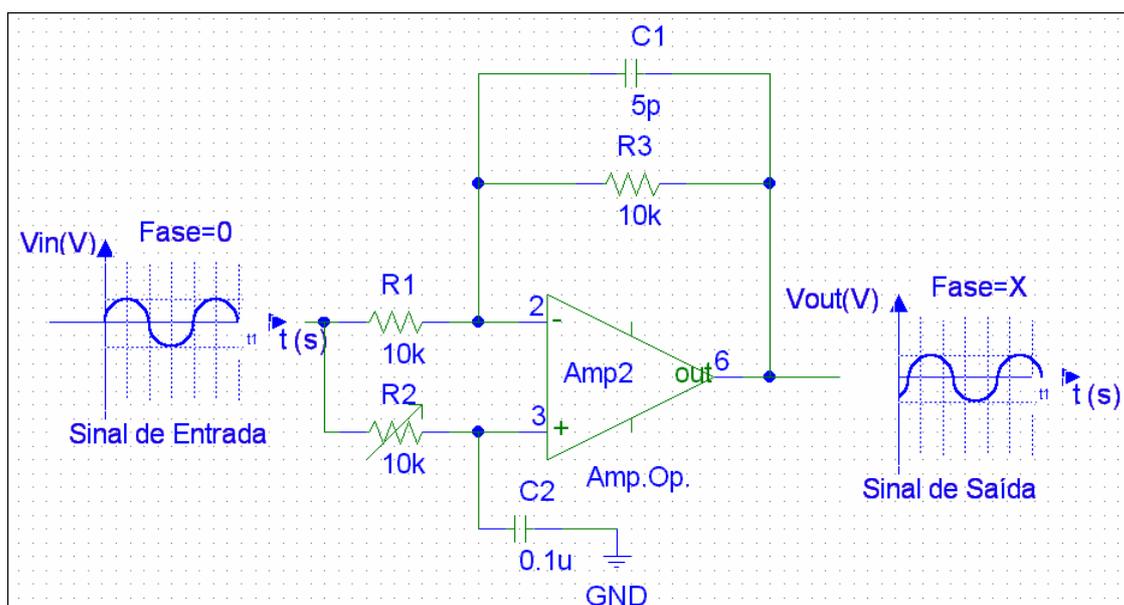


Figura 3.11: Amplificador Operacional na configuração de defasador.

Acima temos o circuito defasador (Figura [3.11]), onde através do potenciômetro $R2$ controlamos a fase do sinal de saída.

Utilizando essas duas configurações, projetamos o novo circuito balanceador, que é mostrado no esquemático a seguir:

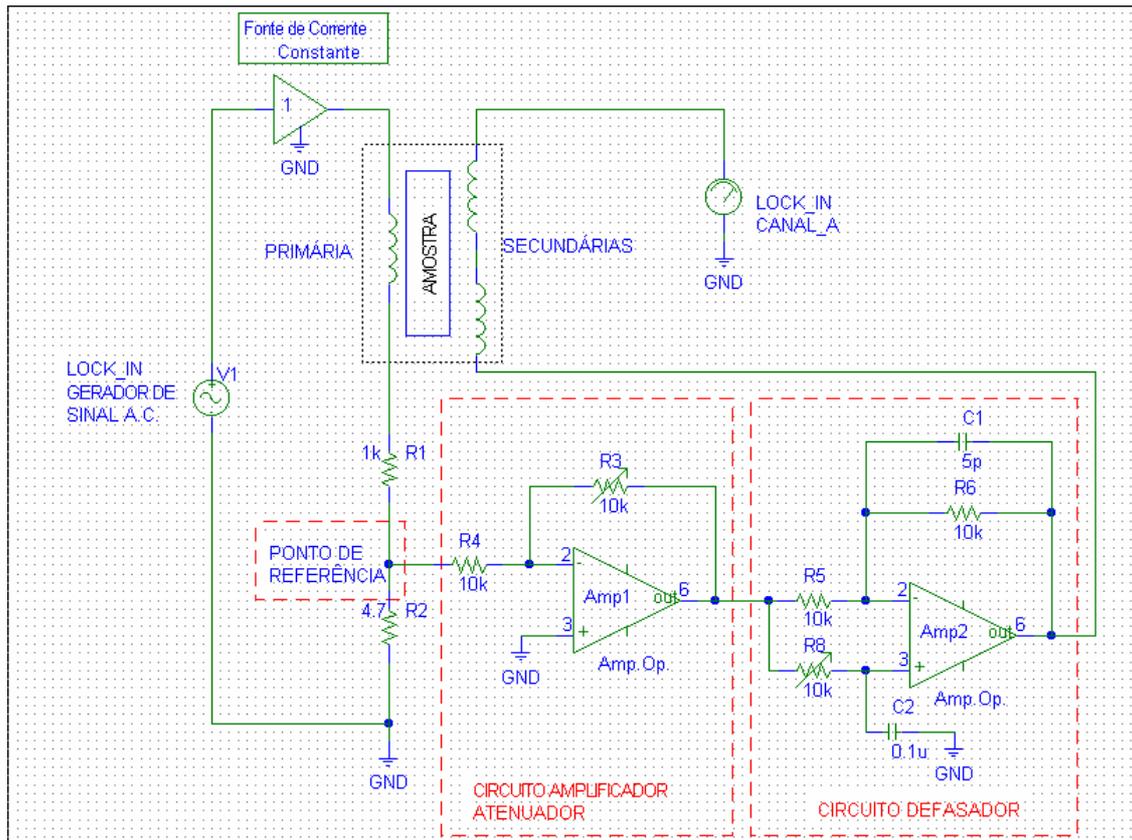


Figura 3.12: Circuito de Balanceamento feito com Amplificadores Operacionais.

No circuito acima, podemos visualizar que o sinal medido pelo canal A do Lock-in vai ser a tensão das bobinas secundárias somada com a tensão de saída do circuito defasador. Nota-se que não há corrente circulando na malha do secundário, pois a impedância do Lock-in é elevada.

A partir do ponto de referência (resistor $R2$), tiramos o sinal característico (no caso uma senóide gerada pelo gerador AC do Lock-in) da malha do primário. Esse sinal tem a mesma frequência e forma de onda da bobina primária, mas com um ângulo de fase e amplitude diferentes. E é esse o sinal que vai ser amplificado/atenuado e defasado pelo circuito operacional, através da variação dos potenciômetros $R3$ e $R8$, até anular o sinal residual das secundárias. Como o Amplificador Operacional possui uma alta impedância de entrada, a malha secundária não irá interferir na malha primária através do mesmo. Construímos esse circuito em uma caixa metálica, onde utilizamos conectores BNC e cabos coaxiais para interligação dos equipamentos e vareta.

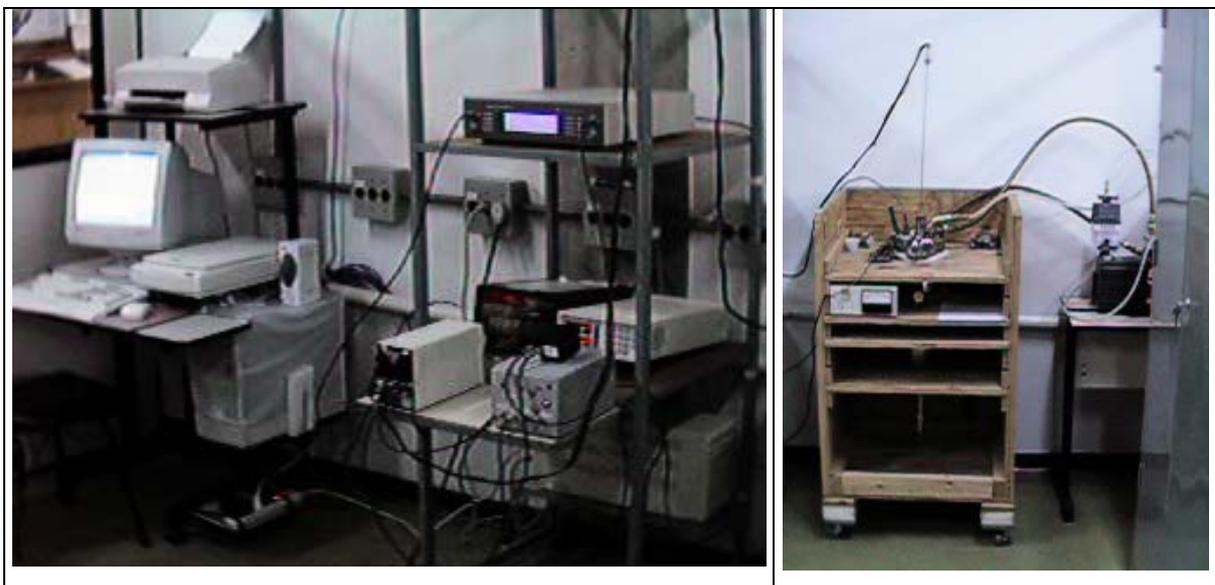
Procuramos aterrar as carcaças da caixa, criostato e aparelhos de medida junto com o terra do circuito. Assim, reduzimos o nível de ruído das medidas de susceptibilidade magnética. Quanto ao circuito antigo (Figura [3.9]), melhoramos o seu

desempenho construindo uma placa de circuito impresso, trocando os conectores RCA por BNC e também aterrando as malhas dos cabos e as carcaças metálicas ao terra comum.

Foi preciso também alterar o circuito da fonte de corrente constante (utilizada nos dois circuitos) para reduzir o nível de ruído de leitura do Lock-in.

Utilizamos uma bateria “No-Break” para garantir o funcionamento do sistema para uma possível queda de energia, além de filtrar a tensão da rede de alimentação.

A disposição final da montagem dos equipamentos pode ser vista nas duas fotos a seguir.



Fotos 3.15: Montagem da estação experimental no novo criostato.

3.1.4 Background e Separação de Fases

A configuração descrita anteriormente do sistema de medidas apresentou dois problemas que dificultaram a obtenção dos dados: a presença de um sinal residual provavelmente não proveniente da amostra (um sinal de “background”) e a variação de fase do sinal da bobina primária (em relação ao sinal aplicado pelo gerador do lock-in) com a variação da temperatura.

Para as medidas de susceptibilidade magnética de qualquer material é desejável que se obtenha, através do sinal gerado pela secundária, somente o comportamento apresentado pela amostra, uma vez subtraída a contribuição do sinal residual devido à diferença entre as bobinas secundárias (que estão enroladas em oposição de fases e

idealmente com o mesmo número de voltas) e da mútua indutância da primária com as secundárias. E também a mútua indutância da amostra com as secundárias para uma dada temperatura inicial.

As amostras na forma de filmes finos foram depositadas em substratos de LAO (aluminato de lantânio – LaAlO_3). Esses substratos não apresentam comportamento magnético que possa vir a interferir nas medidas realizadas.

Como podemos visualizar no Gráfico [3.1] abaixo, em uma medida de susceptibilidade magnética sem amostra pode existir um sinal que é devido ao sistema e que sempre se repete, e que depende do campo e da frequência aplicados e também da mútua-indutância do sistema. Quando normalizados para frequência e campos aplicados, as medidas obtidas são iguais.

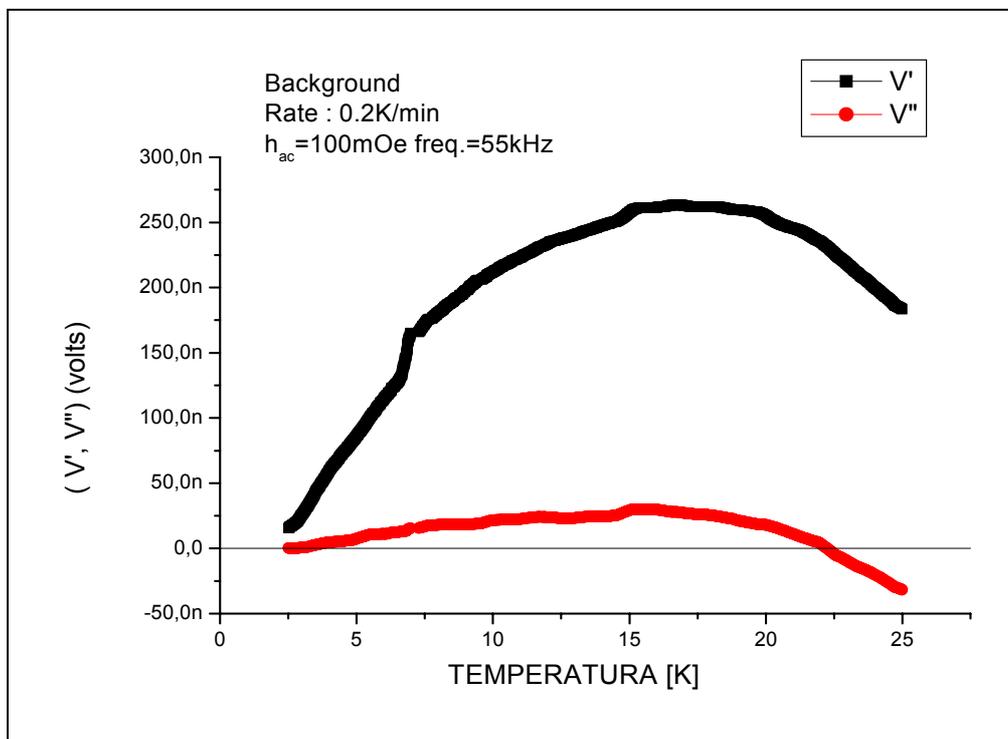


Gráfico 3.1: Medida do background do sistema para o intervalo de temperatura entre 2 e 25K.

Esse sinal é muito pequeno quando comparado com o sinal obtido das amostras, como se pode verificar no gráfico 3.2, onde subtraímos o background do sinal medido com uma amostra de PCCO, que chamamos de modificado e comparamos com a medida original.

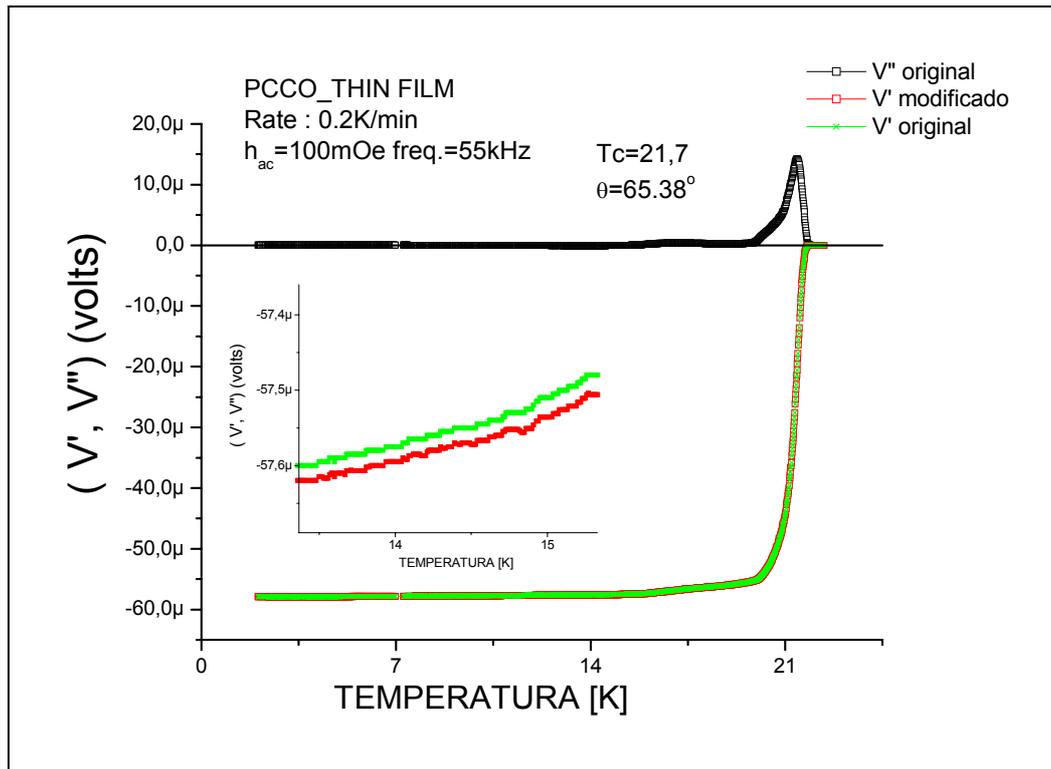


Gráfico 3.2: Comparação entre o sinal de V' com e sem o background.

Assim, procedeu-se que para cada condições de medidas feitas com as amostras, dever-se-ia ter uma medida do background para posterior subtração do sinal residual da mútua-indutância obtida.

Esse procedimento funcionou com as amostras de Nióbio, PCCO e SCCO que têm um intervalo de medida entre 2 a 25 K.

Cabe ressaltar que para estudar a profundidade de penetração, as medidas de susceptibilidade devem começar em valores mais baixos possíveis de temperatura, para poder extrapolar o valor de $\lambda(0)$ e conseqüentemente obter o gap de energia Δ para $T=0K$ (Δ_0).

Para a amostra de YBCO, com $T_c \approx 92$ K, somente a subtração do background não era suficiente. Conforme os gráficos a seguir ([3.3] e [3.4]), podemos observar que a variação no sinal de V' e de V'' é maior do que a esperada se fosse devido somente à influência do background.

Sabe-se através da literatura, que a maioria de experimentos de susceptibilidade AC utilizam as bobinas mergulhadas no banho criogênico. Isso não é possível na configuração utilizada, onde as bobinas têm que ficar sobre a amostra sofrendo, conseqüentemente, a mesma variação de temperatura.

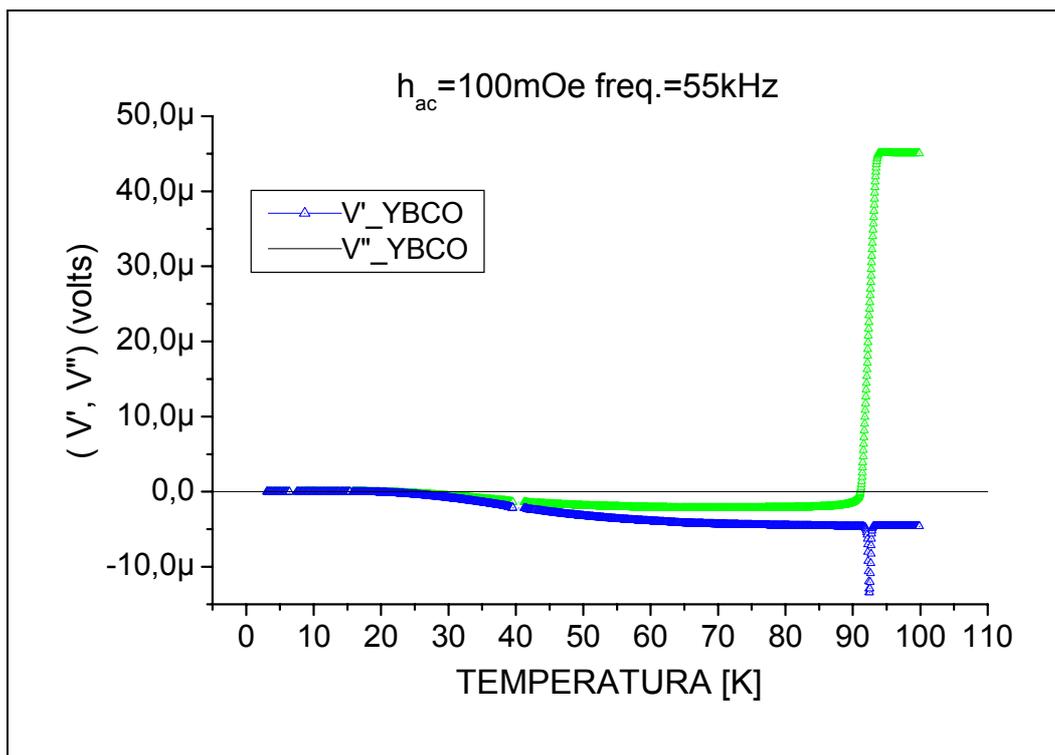


Gráfico 3.3: Medida de mútua-indutância para o YBCO.

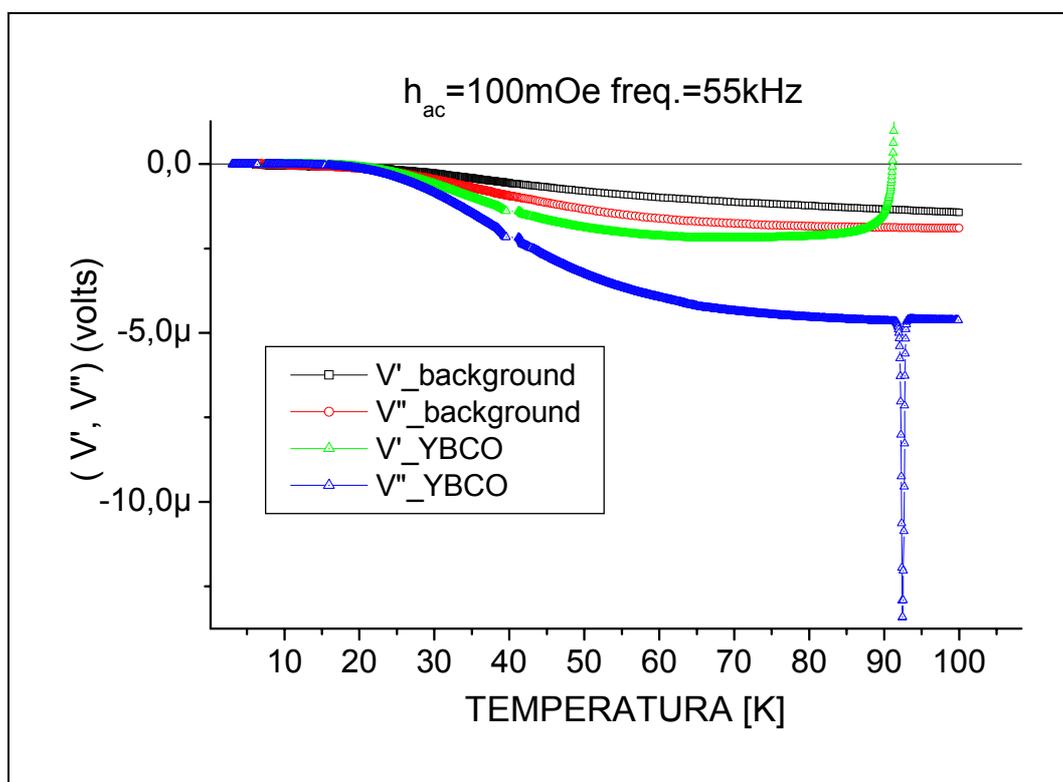


Gráfico 3.4: Comparação entre as medidas de mútua-indutância com e sem amostra de YBCO.

Essa variação de temperatura implica na mudança de dois parâmetros físicos das bobinas com enrolamento de cobre: geometria e resistência elétrica.

A geometria da bobina varia devido à dilatação/contração térmica da resina de Ultem que dá a forma do enrolamento. A indutância das bobinas está ligada diretamente ao número de voltas, raio e comprimento do enrolamento. Com a variação da temperatura, o número de voltas mantém-se sempre o mesmo, mas o raio e o comprimento das bobinas variam ligeiramente.

A indutância L da nossa bobina primária foi calculada como sendo de aproximadamente 259×10^{-9} Henry em temperatura ambiente. Considerando um coeficiente de dilatação linear de $\alpha = 150 \text{ K}^{-1} \times 10^{-6}$ para o Ultem, em 100 K de variação temos somente a variação de 4×10^{-9} Henry na bobina e conseqüentemente, para uma corrente constante de 260 μA e 55 kHz (responsáveis pelo campo de 100 mOe sobre a amostra) temos uma variação de 4 μV do valor de tensão eficaz (rms) sobre a bobina, que passa então de 233 μV_{rms} para 229 μV_{rms} . Essa mesma situação ocorre para as bobinas secundárias.

Esses cálculos foram feitos para uma situação extrema e talvez expliquem o pequeno aparecimento do background observado nos gráficos na página anterior. E o procedimento de subtração deveria ser suficiente para corrigir o sinal obtido das amostras, o que não ocorre.

Então, para explicar o comportamento descrito pela amostra de YBCO, restam a variação da resistência elétrica do fio de cobre da bobina primária e a conseqüente variação da mútua-indutância do sistema primário-secundário-amostra. Em medidas feitas com um ohmímetro, a resistência da bobina primária varia desde aproximadamente miliohms em baixas temperaturas, até o valor de 10 ohms em temperatura ambiente. E essa variação da resistividade pode ser proporcional a T^2 ou T^3 em determinados intervalos de temperatura. A mudança na resistência do primário altera somente a separação de fase do circuito enquanto que a mudança da resistência sofrida pelo secundário não influi em nada, pois a impedância de leitura do lock-in é muito alta. Já a mudança da geometria da primária e da secundária interferem, como já dito, na mútua indutância do sistema e isso implica em dois fatores: o sinal induzido pela bobina primária na amostra varia; a mútua-indutância secundária-amostra varia e conseqüentemente o ganho do sinal lido; mudança no balanceamento do sinal residual.

A fonte de corrente usada no circuito primário garante a estabilidade da corrente que passa pela bobina, o que pôde ser verificado através da monitoração (Gráfico [3.5]) da mesma por um multímetro durante a realização das experiências. A variação em

100K foi de apenas $0.15 \mu\text{A}$ (o multímetro estava em aquecimento). O intuito da fonte de corrente é manter a corrente estável em relação ao sinal aplicado pelo lock-in. Mas como dito anteriormente, com a mudança da resistência e da indutância da bobina primária com a temperatura, o ângulo de fase em relação à fase do lock-in também muda. A maior influência na mudança de fase é devido à variação da resistência que é da ordem de 10 ohms, enquanto que para a reatância indutiva é de $\Delta\omega L = 1 \times 10^{-3} \text{ ohms}$.

Essa mudança de fase pode ser verificada inicialmente durante o procedimento para separação de fases para as diferentes amostras. Quando fazemos uma separação de fase na frequência de 55 kHz em $T=20 \text{ K}$ para o PCCO obtemos um ângulo de $65,38^\circ$, enquanto que para o YBCO em 92K obtemos $\theta=69,49^\circ$, ou seja, 4° em 70 K de variação.

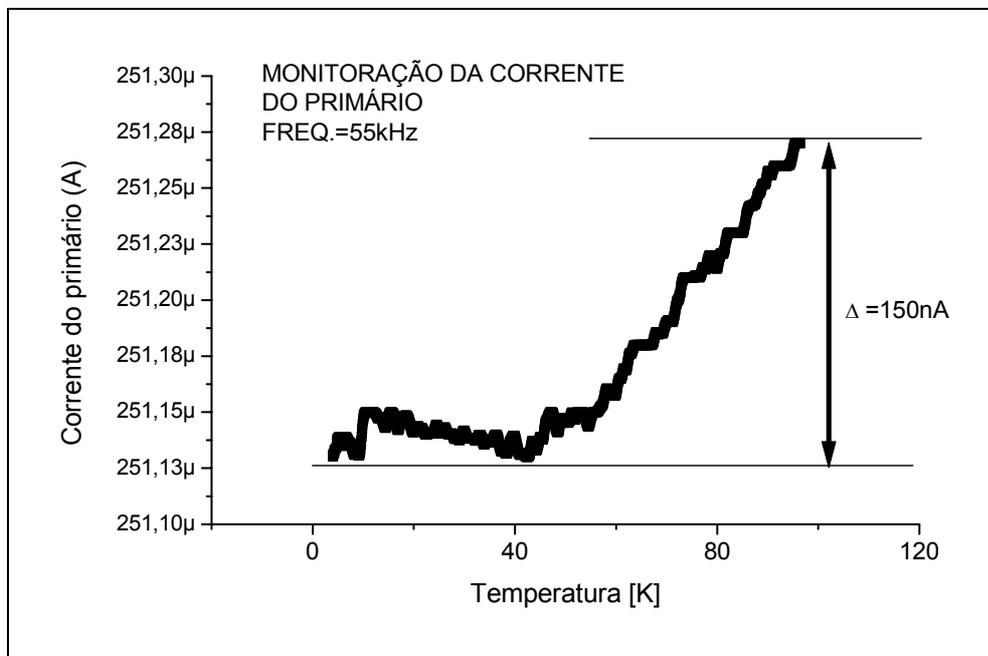


Gráfico 3.5: Variação da corrente do primário com a temperatura durante a medida de mútua-indutância para o filme de YBCO

A separação de fase é necessária, pois o sinal medido na secundária e que está em fase com o sinal da primária corresponde a V'' , enquanto que o sinal defasado de 90° ou em quadratura corresponde a V''' , e não se conhece a princípio a defasagem do primário em relação ao Lock-in.

Na separação de fases, utilizamos o método descrito na referência [30], página 307, onde igualamos o valor do sinal relativo às perdas (display B do lock-in) antes e depois da transição supercondutora, através da alteração do valor da fase de referência programada no Lock-in.

Para solucionar essa discrepância causada pela variação da fase em nossas medidas, desenvolvemos o circuito, cujo esquemático está na Figura [3.13], que mede a variação da fase do primário com a temperatura. Conhecendo-se essa variação, pretende-se corrigir o sinal lido após subtrair o background. No novo projeto pode-se notar a falta do circuito de balanceamento. Como dito nos itens anteriores, a função do circuito de balanceamento era de compensar o sinal residual presente nas secundárias para poder usar a menor escala de leitura do lock-in e assim obter uma boa resolução de leitura.

Os modelos de lock-in utilizados no começo das experiências, o *EG&G 5210* e *7260*, possuem um recurso chamado de *off-set* e que tem a função de zerar o nível de um sinal de entrada, mas que só pode ser feito para um canal somente (X ou Y) além de ter um nível máximo de sinal para ser compensado, o que exige a presença, então, de um circuito externo de balanceamento. Já com o modelo *EG&G 7265*, que foi adquirido posteriormente, pode-se fazer o *off-set* de cada canal separadamente (X e Y do lock-in) dispensando o uso do circuito de balanceamento e conseqüente diminuindo o nível de ruído do sistema. Mas isso só é válido para um sinal residual abaixo do máximo permitido para o *off-set* do Lock-in.

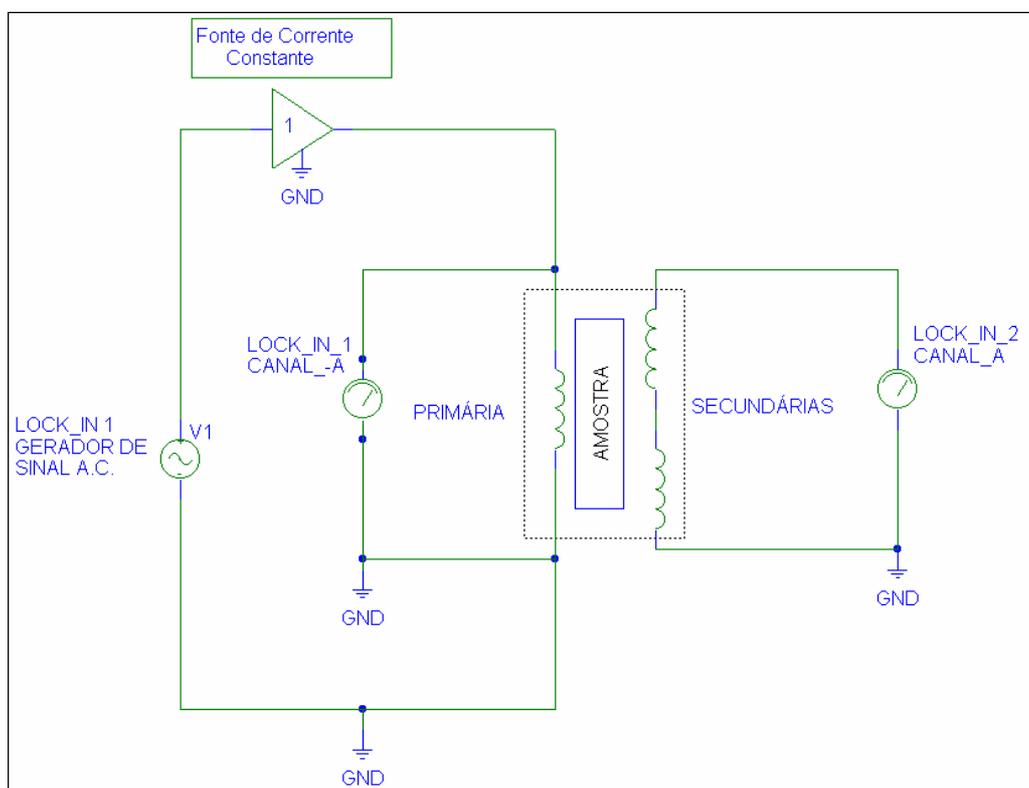


Figura 3.13: Circuito utilizado para medidas de mútua-indutância e monitoração da fase do primário.

No Gráfico [3.6], a seguir, podemos visualizar a variação do ângulo de fase com a temperatura.

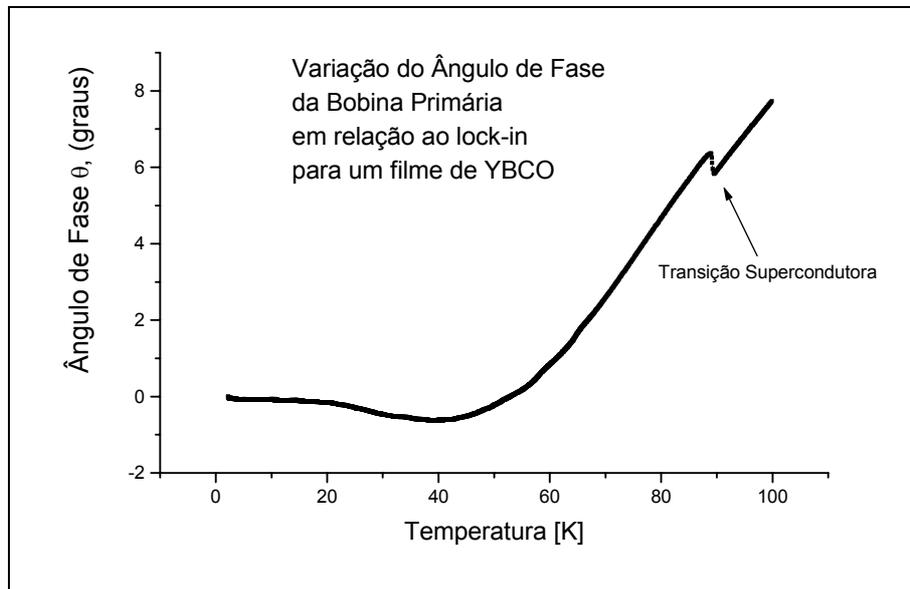


Gráfico 3.6: Variação do ângulo de fase com a temperatura para a frequência de 55 kHz.

Para medir a variação de fase durante a medida da susceptibilidade dos filmes finos, na configuração da Figura [3.11] foram utilizados dois sistemas Lock-in. O primeiro Lock-in mede o sinal da bobina primário e gerava o sinal senoidal para excitar o circuito e para gerar referência externa ao segundo Lock-in responsável pela medida de susceptibilidade dos filmes.

Com essa informação de variação de fase, corrigiu-se a fase das medidas realizadas, tanto do background quanto dos filmes. Pelos Gráficos [3.3] e [3.4] pode-se observar que a variação do background é semelhante à variação no sinal da amostra de YBCO. Se multiplicarmos o background por uma constante conforme o Gráfico [3.7], aproximamos a amplitude do background do sinal da amostra. Mas ainda existe uma pequena diferença que provavelmente é devida à variação na taxa de aquecimento durante a realização das medidas. Para verificar a validade dessa afirmação seria necessário medir ponto por ponto com um tempo de estabilização da temperatura, ao invés de se controlar a taxa de subida da temperatura.

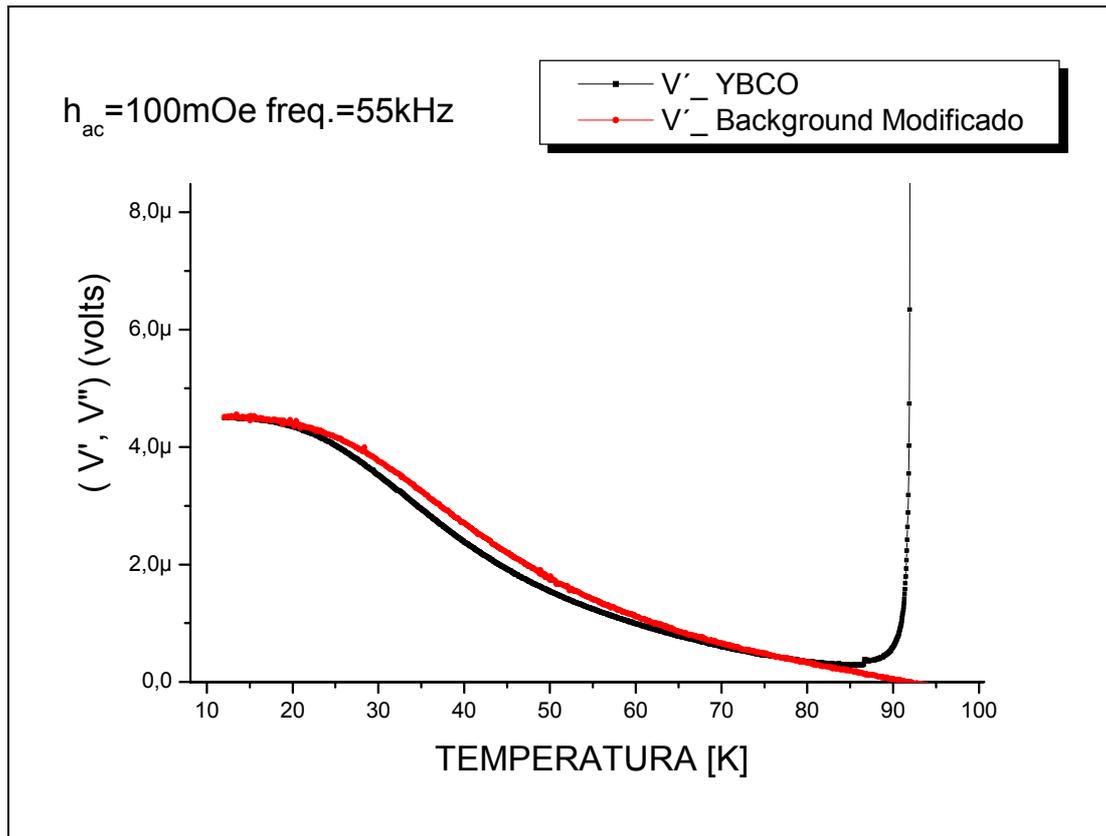


Gráfico 3.7: Outra comparação entre o sinal do background multiplicado por uma constante e o sinal medido da amostra de YBCO.

Para o intervalo de medida entre $T=0$ e $T=23$ K a variação da fase e da mútua-indutância do sistema é mínima e não interfere na medida da susceptibilidade para o PCCO e o SCCO, sendo suficiente o procedimento de retirada do background.

3.2 Construção do sistema de Medida de Transporte

A forma mais usual de se medir a resistividade de um material é através do método de quatro terminais, esquematizado abaixo^[3] (Figura [3.14]). Dois terminais transportam uma corrente conhecida I que será aplicada nas extremidades da amostra e os outros dois terminais, separados por uma distância L , medem a diferença de tensão V nos pontos centrais da amostra onde o fluxo de corrente seja aproximadamente uniforme. A resistência R medida entre os terminais internos (ver pontos 3 e 4 na Figura [3.14]) é dada por $R=V/I$, e assim a resistividade [ohm.cm] é dada por:

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad [88]$$

onde A é a área da seção transversal da amostra. Essa técnica de quatro terminais é superior a de dois terminais, onde usando somente dois contatos não se assegura um fluxo de corrente uniforme e erros devido à resistência dos contatos são maiores e interferem na medida.

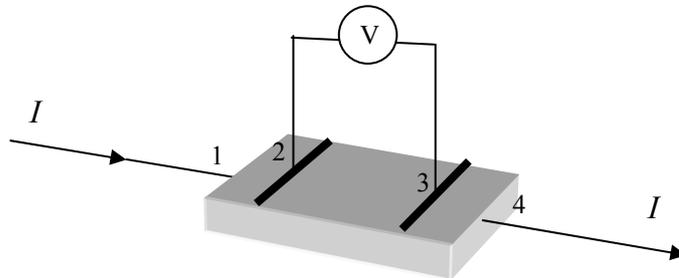


Figura 3.14: Esquema experimental para medição de resistividade a quatro-terminais em uma amostra de *bulk*.

Como as amostras são filmes orientados crescidos no eixo c , ao medirmos a resistividade das mesmas, estamos medindo a do plano ab .

Para a obtenção de uma corrente confiável, utilizamos uma fonte de corrente controlável modelo 2410 da *Keithley*. Para a leitura da voltagem utilizamos um nanovoltímetro, também da *Keithley*, modelo 2182A. Mais uma vez aproveitou-se o criostato da *Janis Instruments, Inc* e toda a plataforma de controle montada anteriormente para realizarmos as medidas de resistividade *versus* temperatura. O software para controle e coleta dos dados foi feito no ambiente operacional *HP-VEE*.

Projetou-se uma nova vareta para o padrão do criostato antes mencionado, para servir de suporte à amostra.

A parte mais complexa na obtenção da medição de resistência é a fabricação de contatos confiáveis. Como durante a medição de resistência varia-se a temperatura, existe uma contração/dilatação térmica diferente entre os materiais em contato que leva a uma ruptura dos terminais com a amostra. Existem três opções usuais para se fazer os contatos na amostra: solda por índio, solda por cola prata ou contato por pressão. Como trabalhamos com filmes finos, onde a superfície apresenta-se extremamente lisa, a solda por índio e por cola-prata não se mostraram satisfatórias pelo problema mencionado anteriormente. Assim, optou-se pela construção do porta-amostra com contato de quatro terminais por pressão.

Na foto a seguir podemos observar a ponta da vareta onde se encontram os quatro terminais. No chanfro do cilindro utilizado, podemos observar oito furos, onde a cada par passamos um fio de cobre que ficará rente à superfície, formando quatro terminais

onde se coloca a amostra. Por cima da amostra parafusamos uma tampa até conseguirmos a firmeza do conjunto.

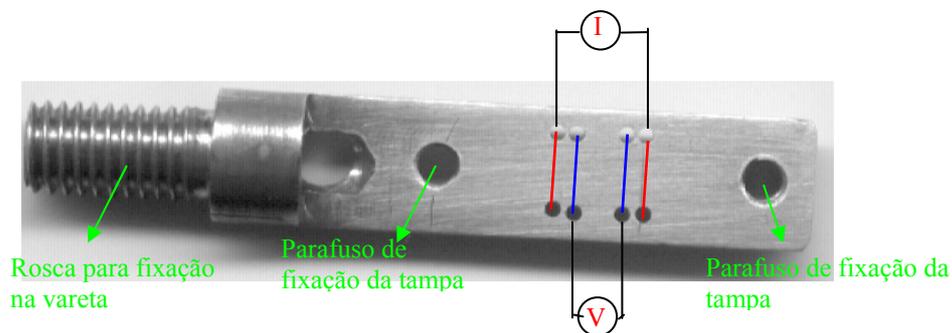


Foto 3.16: Porta-amostra para medidas de resistividade.

Abaixo temos o esquemático da disposição dos equipamentos para medidas de resistividade:

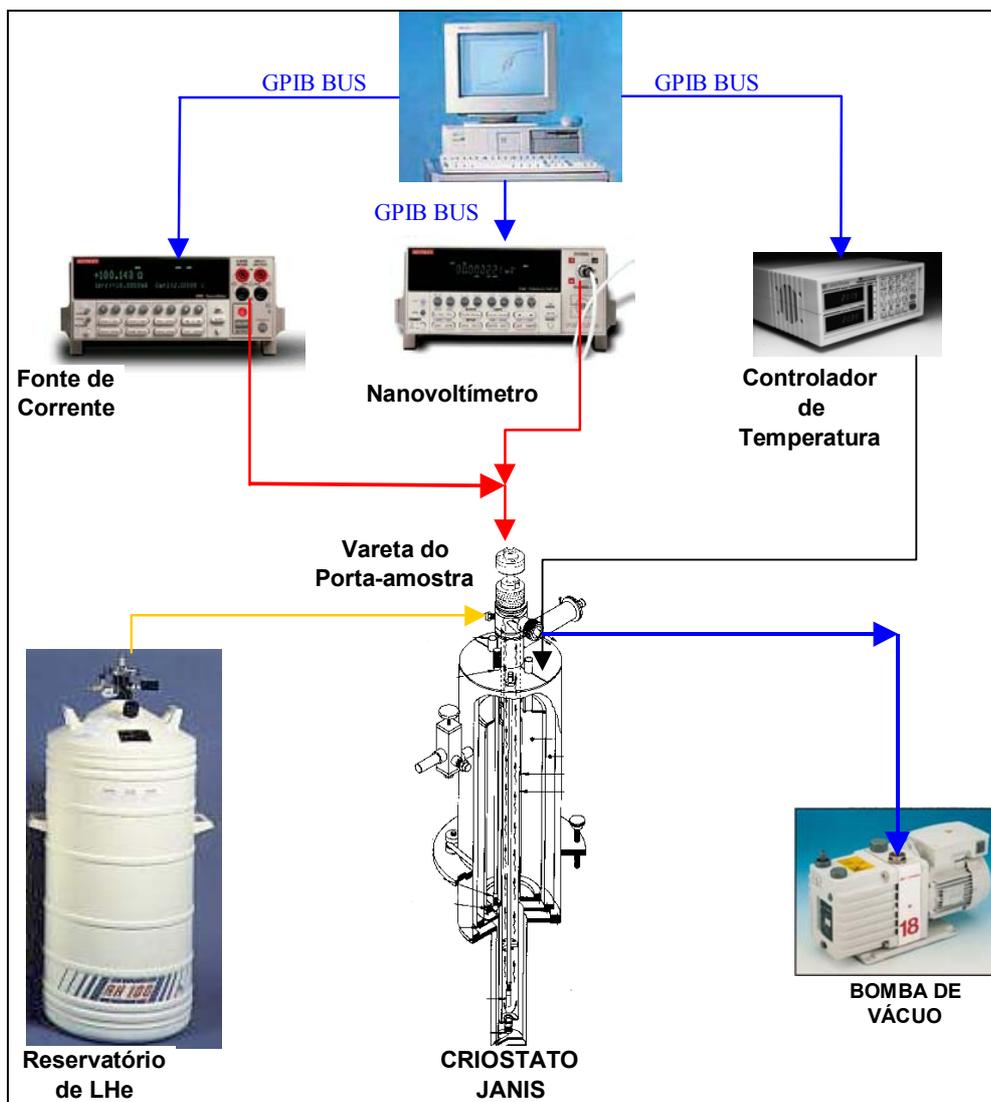


Figura 3.15: Esquemático da montagem do sistema para medida de resistividade a quatro terminais.

3.3 MEV-EDX

Para a análise superficial das amostras estudadas, utilizamos um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), *Karl Zeiss DSM 940-A*.

Utilizamos também um equipamento de EDX (do inglês: *Energy Dispersive Analysis by X-ray*) acoplado ao microscópio para a análise qualitativa dos elementos atômicos presentes em determinadas regiões da amostra.

3.4 Difração de Raios-x

Na determinação das fases cristalinas supercondutoras presentes nas amostras, utilizamos análise de Difractometria de raios X (DRX) através de equipamento *Siemens D-5000*, com ângulo rasante, radiação de $K\alpha\text{Cu}$ (1.5406 ângstroms) e filtro monocromático. A varredura foi feita com a configuração normal $\theta - 2\theta$, de 5 a 75° com um passo de 0,03°/s.

3.5 SQUID-MPMS

Para realizar a caracterização magnética convencional¹ das amostras, utilizamos um magnetômetro *SQUID-MPMS* da *Quantum Design* para a realização de medidas de susceptibilidade magnética AC versus temperatura e versus campo AC.

¹ Consideramos como caracterização magnética *não-convencional* a determinação do $\lambda(T)$.

4 SOFTWARES DESENVOLVIDOS

4.1 Aquisição dos dados Experimentais

O computador, onde é executado o programa de aquisição e controle de dados, está interligado aos instrumentos de medida e de controle via uma interface GPIB (do inglês *General Purpose Interface Bus*) da Hewlett Packard, o HP-IB. Para a elaboração do programa utilizamos uma linguagem de programação visual, chamada HP-VEE, também da Hewlett Packard. Essa linguagem funciona em ambiente Windows e se caracteriza pela sua facilidade de programação (ver Figura [4.1]) e de possuir uma variedade de ferramentas para interfaceamento com a maioria dos aparelhos encontrado nos laboratórios.

Cada instrumento possui uma série de comandos que podem ser enviados via GPIB pelo programa sendo executado no HP-VEE. Isto permite programar a maioria das funções do equipamento, bem como registrar as suas informações de leitura. Por exemplo, pode-se ler o painel do multímetro programado como voltímetro e obter a “Tensão vs. Tempo” em um determinado experimento, gravando-se os dados obtidos no disco rígido do computador. Posteriormente podemos trabalhar com programas gráficos, tais como o ORIGIN, que permitem analisar os gráficos construídos a partir dos dados gravados.

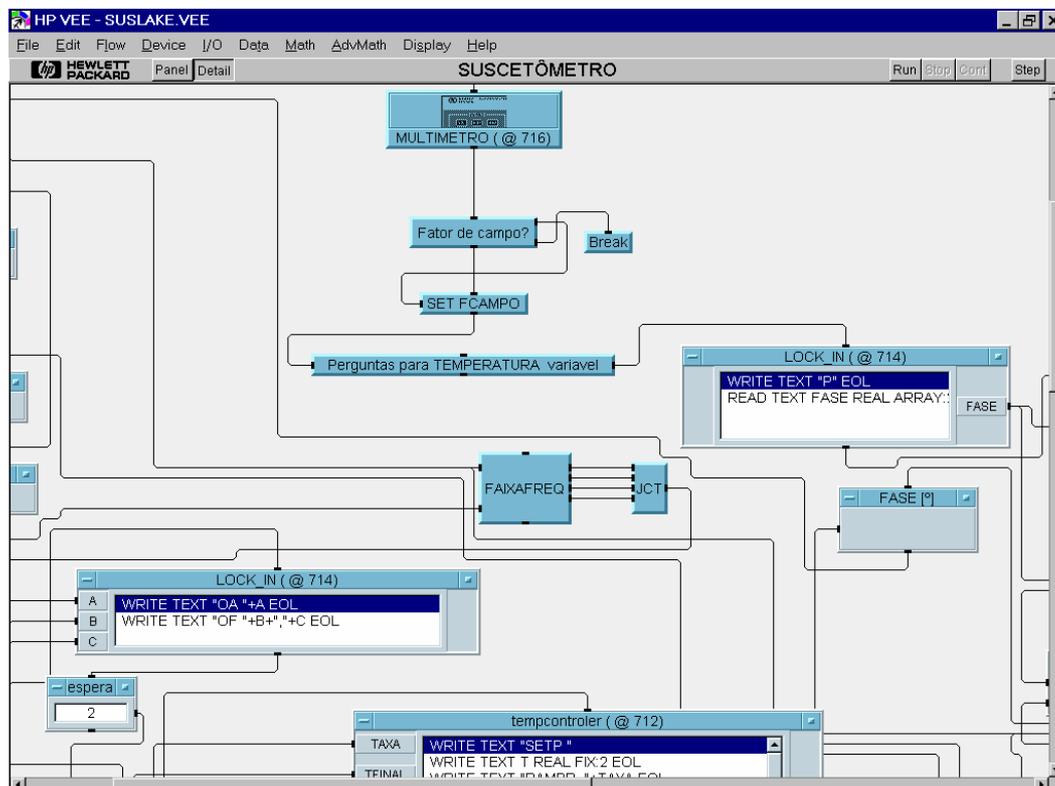


Figura 4.1: Tela do ambiente de programação do software HP-VEE.

O programa desenvolvido para a obtenção da susceptibilidade magnética consiste basicamente de três módulos: inicialização; coleta e controle de dados; armazenamento dos dados.

i) **inicialização**: o usuário entra com a maioria dos dados necessários para a execução do programa e então todos os equipamentos são programados com as variáveis de trabalho.

O controlador de temperatura é programado com a temperatura inicial, final e com a taxa de variação de temperatura por tempo para controlar o forno, de forma a subir ou descer a temperatura amostral da inicial até a final. O usuário também fornece o valor mínimo de variação de temperatura, ou passo, com que irá ler o Lock-in (X e Y) e o multímetro.

O multímetro é programado para trabalhar como um voltímetro AC e medir a tensão sobre um resistor de 1 ohm (de precisão) em série com a bobina primária. Medindo a tensão sobre o resistor, calcula-se a corrente que passa pela bobina e o campo induzido pela mesma.

No Lock-in programa-se a frequência e a tensão de saída do seu oscilador AC. Uma vez realizado o procedimento de separação de fase manualmente (conforme referência [30]) o display X fornece o sinal em fase com o gerador e o display Y fornece o sinal defasado de 90°.

ii) **coleta e controle de dados**: nesta etapa o programa monitora a temperatura do sistema, lendo o Lock-in, o multímetro e o próprio controlador de temperatura (Oxford da primeira configuração e o Lakeshore da segunda) a cada variação mínima (programado) de incremento ou decremento de temperatura. Verifica também se atingiu a temperatura final para o término do programa, realizando as rotinas para reprogramar os instrumentos e colocando-os em modo de espera.

iii) **armazenamento dos dados**: a cada término de leitura dos equipamentos, o programa grava os dados no disco rígido do computador, no formato padrão de dados (extensão “.dat”) que a maioria dos softwares de tratamento gráfico utiliza. Ao final do programa, imprime-se a tela contendo o gráfico e a maioria das informações necessárias para documentação (o impresso sai conforme a Figura [4.2]).

Na próxima página temos a tela de execução do programa, tal como aparece no monitor de vídeo.

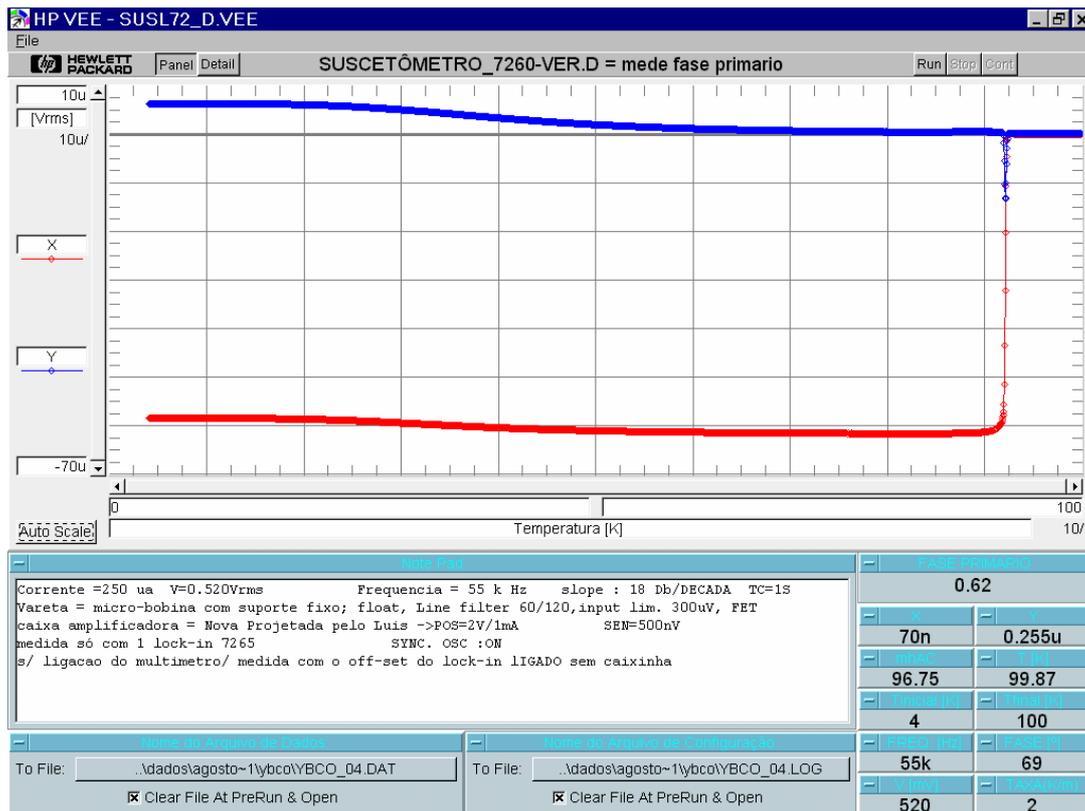


Figura 4.2: Tela do programa para coleta dos dados de mútua-indutância magnética.

O programa para a medida de resistividade é praticamente igual ao de susceptibilidade, com diferenças na parte de leitura dos dados. O programa mede a corrente e a tensão, onde através da equação $R=V/I$ obtém-se a resistência da amostra com a variação da temperatura, para ser armazenada em um arquivo de dados.

4.2 Programa para cálculo de $\lambda(T)$

A resposta de um supercondutor a um campo eletromagnético dependente do tempo pode ser descrita em termos da condutividade complexa AC do sistema. Medidas de condutividade exploram as dinâmicas do superfluido acelerado e das excitações de baixa energia do estado padrão do supercondutor, tais como quasi-partículas e vórtices. Um aspecto particularmente atrativo dos experimentos focando a condutividade AC, é a possibilidade de se realizar medidas precisas da profundidade de penetração magnética e explorar em detalhes a natureza dos vários processos dissipativos^[31].

A técnica de mútua-indutância com duas bobinas, para medida da condutância superficial complexa de baixa frequência (ao invés da condutividade AC) de supercondutores bidimensionais (2-D) foi projetada pela primeira vez por Fiory e Hebard^[32], que usaram essa técnica para estudar filmes finos de alumínio/óxido-alumínio^[33], compósitos de índio/óxido-índio e, posteriormente, camadas epitaxiais de YBCO^[34]. Em um outro trabalho, Jeanneret *et al.*^[31] usaram uma versão modificada do método de Fiory-Hebard para investigar blindagem magnética e dissipação em relação ao fenômeno crítico em redes 2-D de proximidade de efeito de junções Josephson, em redes 2-D de fios e em filmes granulares de alto T_C .

Usando a técnica de reflexão, em que se confia no controle preciso da geometria das bobinas e do modelo AC de correntes e campos, deriva-se uma expressão analítica relacionando o sinal de voltagem δV no receptor com a condutância complexa superficial G da amostra.

Vamos descrever a seguir a teoria e os passos principais para o cálculo de $\lambda(T)$.

Sabemos que a densidade de corrente em um supercondutor é dado por^[3]:

$$\mathbf{J}_s = n_s^* q^* v_s \quad [89]$$

onde: n_s é o número de superelétrons, q é a carga do superelétron e v_s a velocidade média dos portadores de carga.

Temos que a energia cinética de um portador de carga é dado por^[3]:

$$K = \frac{1}{2} m^* v_s^2 \quad [90]$$

E logo a densidade de energia cinética em um volume de amostra delimitado por comprimento w , altura L e espessura $d \ll \lambda$ é :

$$K = \frac{1}{2} m^* v_s^2 n_s^* (wLd) \quad [91]$$

E substituindo a equação 89 na 91, temos :

$$K = \frac{1}{2} \left[\frac{m^*}{n_s^* (q^*)^2} \frac{wLd}{(dw)^2} \right] J^2 \quad [92]$$

Para um indutor, a energia cinética é dada por :

$$E = \frac{1}{2} L_K I^2 \quad [93]$$

onde L_k é a indutância cinética e I a corrente.

Fazendo $J=I$ e igualando a equação 93 à 92, obtemos a equação para a indutância cinética:

$$L_K = \left(\frac{m^*}{n_s^* (q^*)^2} \frac{1}{d} \right) \frac{L}{w} \quad [94]$$

Temos da teoria que a profundidade de penetração de London é^[31]:

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{\mu_0 n_s^* (q^*)^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [95]$$

Portanto, substituindo a equação [95] na [94] temos :

$$L_K = \left(\frac{m^*}{n_s^* (q^*)^2} \frac{1}{d} \right) \frac{L}{w} = (\mu_0 \lambda^2) \frac{L}{w} \quad [96]$$

Que concorda com a expressão exata dada por^[32] :

$$L_K = \mu_0 \lambda \coth \left(\frac{d}{\lambda} \right) = \mu_0 \lambda \left(\frac{\lambda}{d} \right) \quad [97]$$

para o limite $d \ll \lambda$.

Dessa forma :

→ Se determinarmos L_K , nós calculamos λ .

Para determinarmos L_K , consideramos que condutância total de um supercondutor pode ser dado por :

$$Z = R + i\omega L_K \quad [98]$$

$$G = \frac{1}{R + i\omega L_K} \quad [99]$$

onde : Z é a impedância total; ω é a frequência angular; R é impedância resistiva (parte real).

Em um supercondutor, quando a temperatura tende a zero temos:

$$R \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{G} \rightarrow i\omega L_K \quad [100]$$

Próximo e acima de T_c :

$$L_K \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{G} \rightarrow R \quad [101]$$

Assim :

→ Medindo $(1/G)$, nós conheceremos L_K e R .

Para o cálculo de G utilizamos a montagem a seguir (Figura [4.3]), onde temos a disposição das bobinas e amostra:

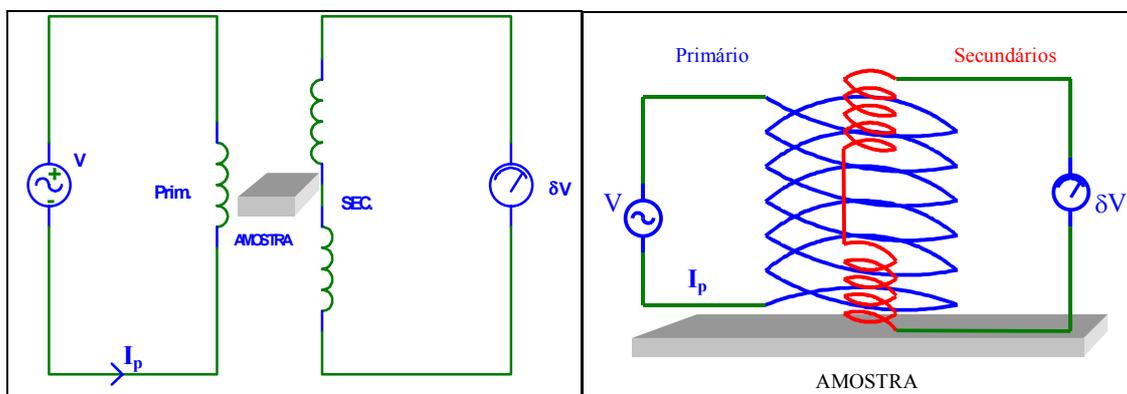


Figura 4.3: Circuito e disposição das bobinas sobre o filme no método de Reflexão.

De acordo com Jeanneret *et al.*^[31] temos para a voltagem δV dos secundários:

$$\delta V = V' + iV'' = i\omega I_p \int_0^{\infty} \left(\frac{M(x)}{1 + \frac{1}{\mu_0 h i\omega G} x} \right) dx \quad [102]$$

onde a função $M(x)$ (distribuição de mútua-indutância) da equação [102] depende

somente de fatores geométricos:

$$M(x) = \pi\mu_o h \alpha \beta J_1(\alpha x) J_1(\beta x) \exp(-x) \left[\frac{1 - \exp(-N_D \gamma x)}{1 - \exp(-\gamma x)} \right] \left[\frac{1 - \exp(-N_r \delta x)}{1 - \exp(-\delta x)} \right] \quad [103]$$

e temos que:

$$h = h_D + h_R \quad [104]$$

Nestas equações α , β , γ e δ são respectivamente R_D , R_R , δh_D e δh_R expressos em unidades de h (ver Figura [4.4]).

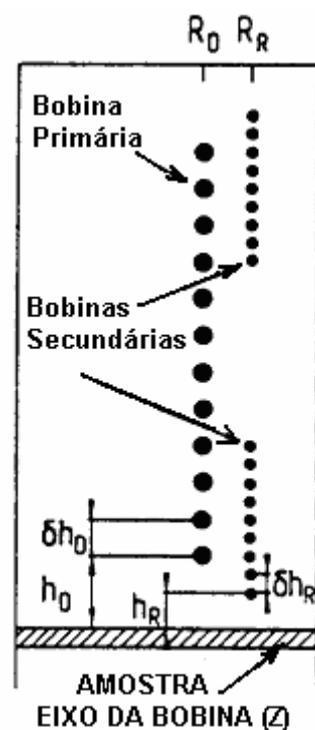


Fig.4.4: Dimensões das Bobinas sobre a amostra.

Assim, pela resolução numérica da equação [102] obtemos $G(T)$, que aplicado na equação [100] permite obter $L_K(T)$ e cujo resultado em conjunto com a equação [97] nos fornece $\lambda(T)$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Magnética - Suscetômetro de filmes

A evolução do circuito de balanceamento do sinal para a medida de susceptibilidade magnética deu origem a um sistema eletrônico totalmente confiável para a obtenção dos dados desejados.

Com o novo circuito de balanceamento montado, usando Amplificadores Operacionais, conseguimos zerar completamente o sinal residual das secundárias para qualquer faixa de frequência, medido pelo Lock-in, o que não era possível com o circuito da ponte de Hartshorn original e nem com a modificada. Tornou-se mais simples balancear o sinal, variando o dial dos potenciômetros do circuito Amplificador e do Defasador. Isso porque, para os circuitos anteriores, a construção física do Dekatran (décadas indutivas) e do Dekapot (décadas resistivas) utilizados não permite o uso em altas frequências, pois ambos apresentam variações indutivas e resistivas ao mesmo tempo, dificultando o balanceamento do sinal. Também como resultado, a outra vantagem apresentada pelo circuito usando amplificadores operacionais foi a eliminação do uso do Dekatran e do Dekapot, que representam um alto custo para o sistema de medidas e contribuem para o aumento do nível de ruído.

O único problema apresentado na medida de susceptibilidade magnética foi o aparecimento de um sinal residual, o background, que como dito no capítulo 3.1.4 tem como causa a variação de fase (devido às mudanças na resistência e indutância da bobina primária) e da mútua indutância do sistema (causada pela variação da geometria das bobinas primárias e secundárias). Para o problema da variação de fase já foi proposto o circuito da Figura [3.11] e que se mostrou bastante favorável na correção do mesmo, enquanto que para o problema da variação da mútua-indutância é necessária a construção de uma bobina enrolada em carretel de quartzo, que possui baixíssimo coeficiente de dilatação térmica e que foi usado com sucesso por Z.H. LIN *et al*^[35].

Para as medidas de susceptibilidade magnética, escolhemos trabalhar com um campo excitador AC de 100 mOe e uma frequência de 55 kHz, que permitiram uma excelente amplificação do sinal obtido com a última bobina montada. Além disso, através de um analisador de espectro de frequências do próprio Lock-in, verificamos que essa frequência era a que tinha a menor relação sinal-ruído de leitura.

Nos Gráficos [5.1] e [5.2] podemos visualizar os resultados das medidas de mútua-indutância para as amostras na forma de filmes finos de PCCO e SCCO, respectivamente.

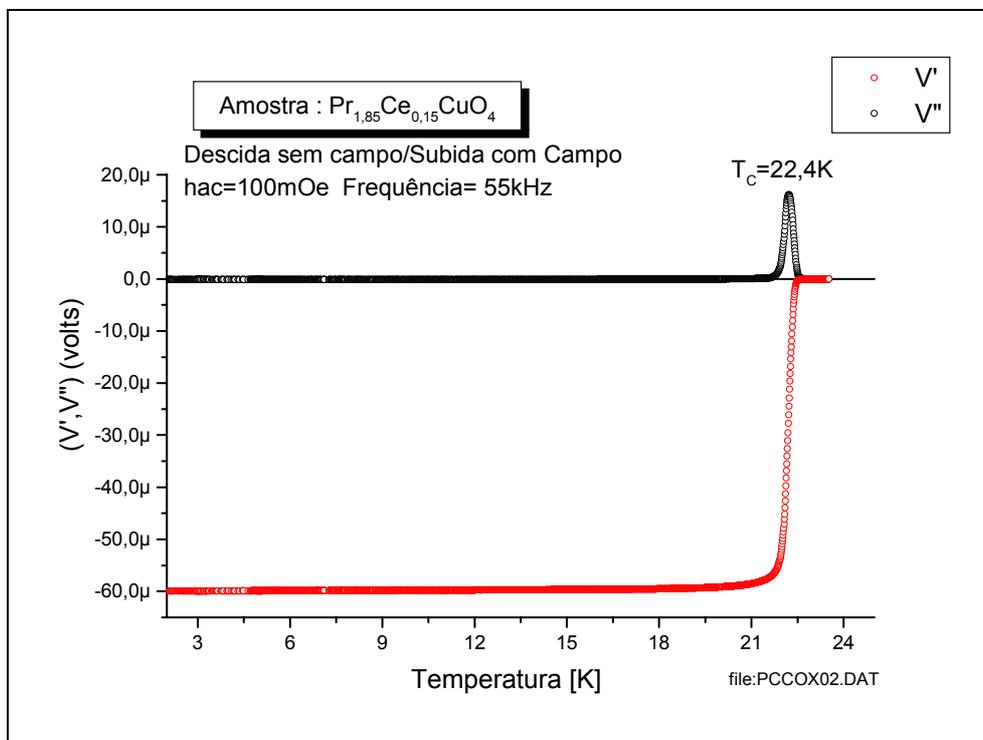


Gráfico 5.1: Medida de mútua-indutância para o filme fino de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

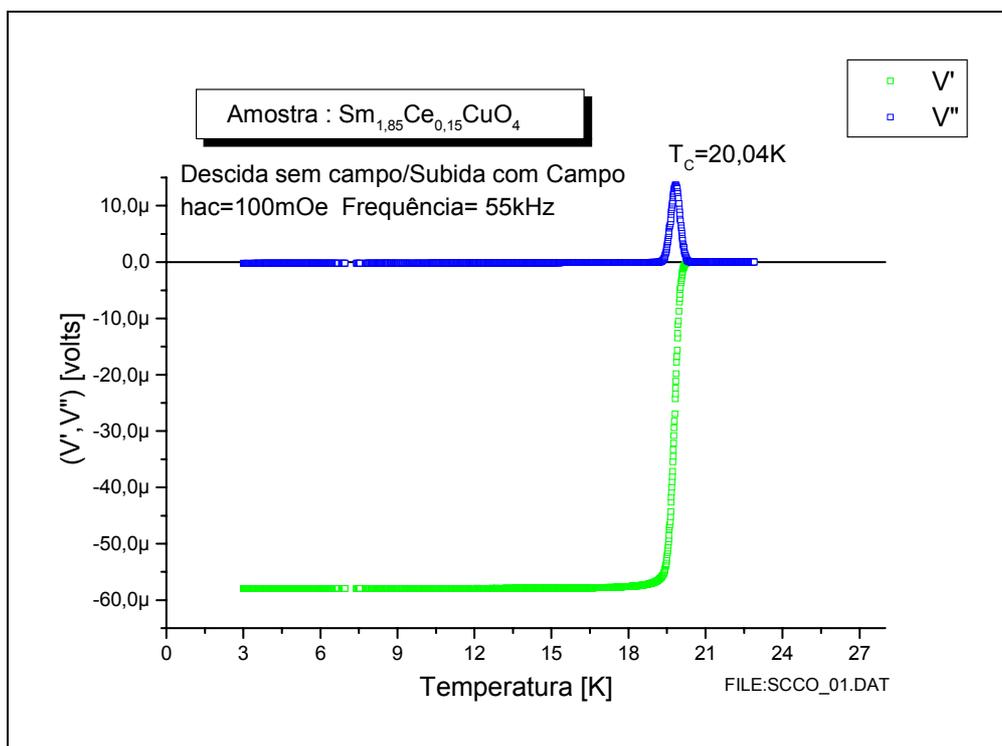


Gráfico 5.2: Medida de mútua-indutância para o filme fino de $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

Para efeito de comparação e verificação do sistema experimental, também realizamos medidas de filmes finos de Nióbio de 4500 Å de espessura. No Gráfico [5.3] temos uma medida de mútua-indutância do Nb para as mesmas condições do PCCO e SCCO.

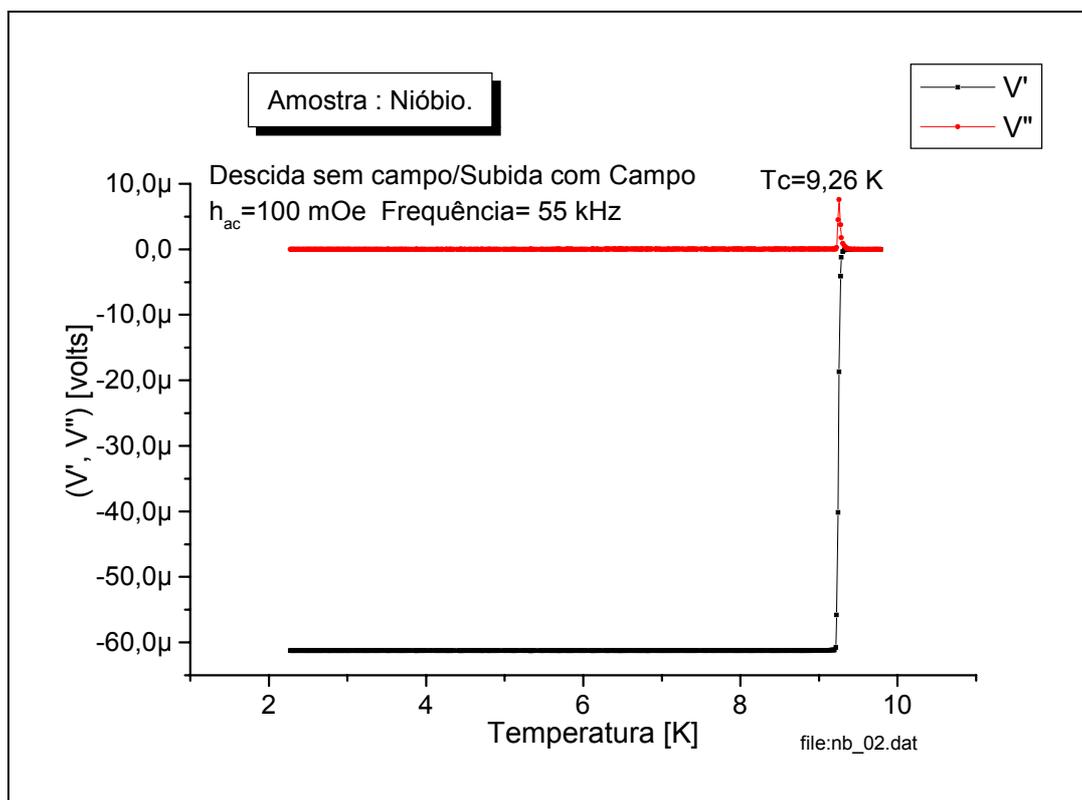


Gráfico 5.3: Medida de mútua-indutância para um filme fino de Nióbio.

No Gráfico [5.4a], temos uma comparação do nível de sinal da componente indutiva V' dos três filmes, onde a diferença mostra a capacidade de blindagem magnética de cada amostra. Podemos analisar qualitativamente por esses dados que o valor da profundidade de penetração magnética do Nióbio é menor do que o do PCCO, que por sua vez é menor do que o SCCO. Entretanto, como o nosso sistema ainda não está calibrado, não podemos conhecer o valor absoluto de λ .

Tomando como padrão o resultado da mútua-indutância para o Nb, podemos converter os resultados anteriores para susceptibilidade magnética, os quais são mostrados no Gráfico [5.4b].

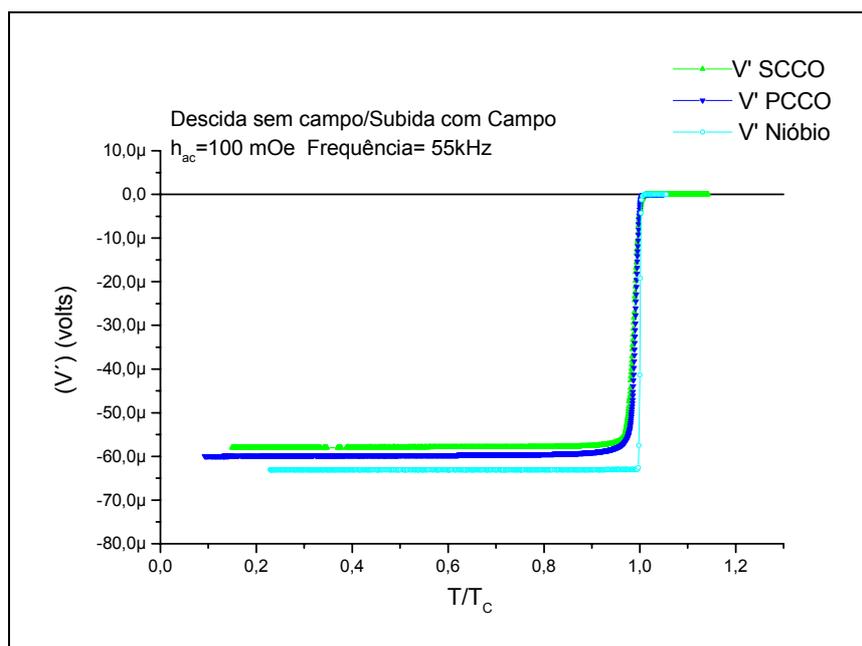


Gráfico 5.4a: Comparação de V' entre os filmes de PCCO, SCCO e Nióbio.

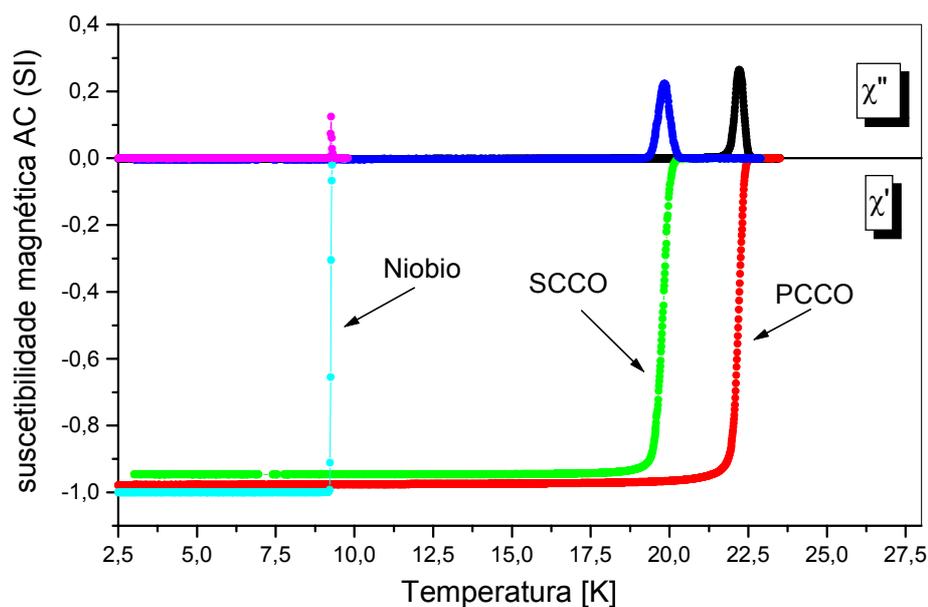


Gráfico 5.4b: Comparação da susceptibilidade magnética AC entre os filmes de PCCO, SCCO e Nióbio.

Através dessas medidas de mútua-indutância, outros dois parâmetros importantes para a caracterização dos materiais são obtidos: temperatura crítica e qualidade da amostra. Para o SCCO obtivemos $T_C = 20,04$ K, para o PCCO $T_C = 22,40$ K e para o Nióbio $T_C = 9,26$ K. A qualidade da amostra pode ser obtida pela largura de transição supercondutora, que para o SCCO teve-se $\Delta T_C \approx 1$ K, para o PCCO $\Delta T_C \approx 1$ K e para o Nióbio $\Delta T_C \approx 0,03$ K, a uma taxa de aquecimento de $0,2$ K/minuto.

Nas nossas medidas, onde h_{AC} é paralelo ao eixo c , as correntes de blindagem são excitadas somente no plano $a-b$, o que nos permite obter a profundidade de penetração magnética intrínseca, $\lambda_{a-b}(T)$. Para facilitar a nomenclatura, escreveremos $\lambda_{a-b}(T)$ apenas como $\lambda(T)$.

Com as curvas experimentais corrigidas, passamos então para a etapa de execução do programa para cálculo da profundidade de penetração magnética $\lambda(T)$ (Gráfico [5.5]). Como o sistema de medida não está calibrado, o cálculo de $\lambda(T)$ é somente relativo, o que não afeta em nada a determinação da simetria da função de onda supercondutora, dada pela dependência de λ com T .

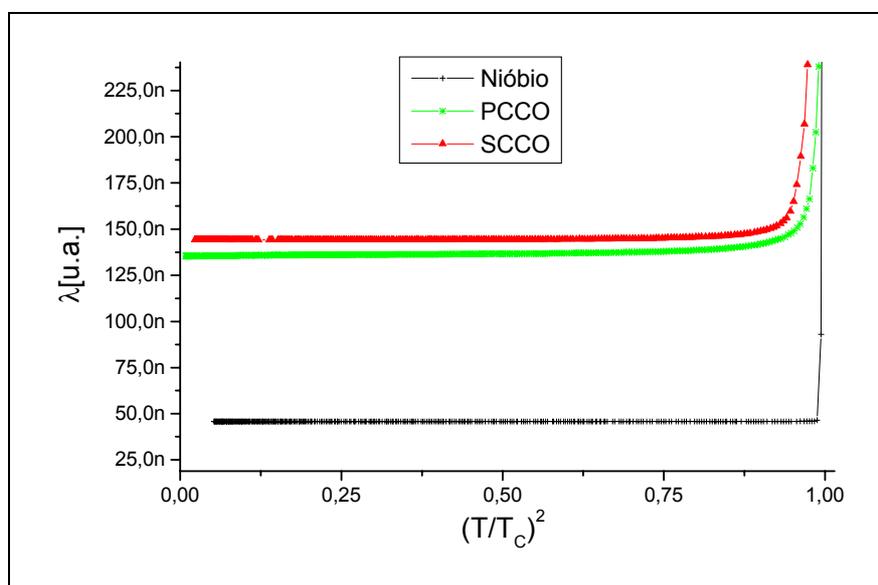


Gráfico 5.5: Profundidade de Penetração Magnética λ versus $(T/T_c)^2$

A seguir temos a relação $\lambda^2(T)/\lambda^2(0)$ vs. T/T_c (gráfico 5.6), onde obtemos previamente $\lambda(0)$ relativo através da extrapolação da curva $\lambda(T)$ vs. $(T/T_c)^2$ (gráfico [5.5]). Esses gráficos foram obtidos através do software para cálculo de $\lambda(T)$.

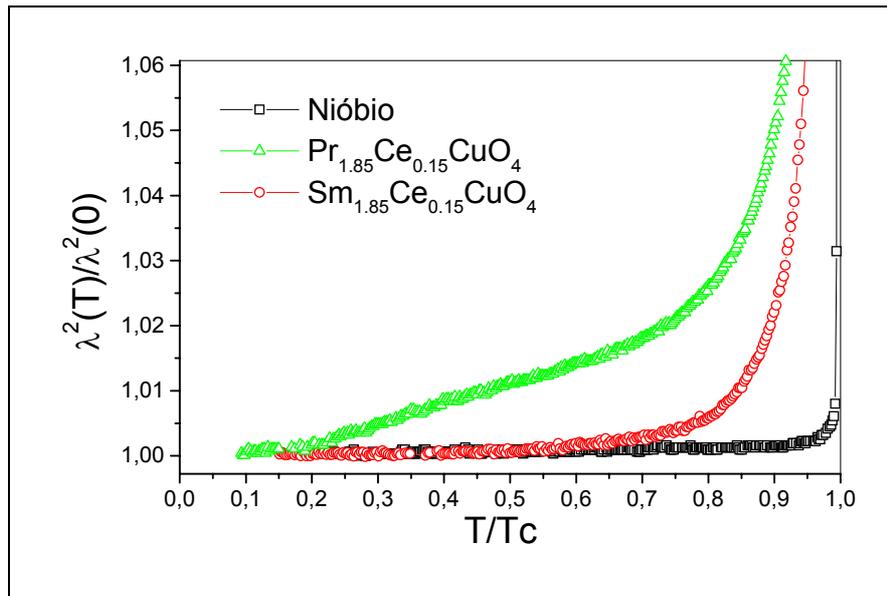


Gráfico 5.6: $\lambda^2(T)/\lambda^2(0)$ vs. T/T_c

Está bem estabelecido na literatura que a simetria do parâmetro de ordem de supercondutores *hole-doped* é do tipo *d-wave*^[36, 37]. Dever-se-ia esperar para os supercondutores do tipo *electron-doped* HTS a mesma simetria do parâmetro de ordem, pois ambos os sistemas têm planos de cobre oxigênio em comum, e as atuais teorias não distinguem entre HTS *electron-doped* e *hole-doped*. Entretanto, muitos outros autores têm demonstrado que essa simetria é do tipo *s-wave*^[36, 38, 39] para o NCCO e NbCN, ambos *electron-doped*.

Como será mostrado a seguir, as medidas da profundidade de penetração realizadas no nosso sistema para o PCCO indicaram comportamento *s-wave*, enquanto que para o SCCO indicaram um comportamento *d-wave*.

Modelos utilizados para descrever o comportamento de $\lambda(T)$ são basicamente o modelo dos dois fluídos (TFM) e a teoria BCS^[6]. O modelo dos dois fluídos prediz que a dependência esperada para a profundidade de penetração magnética com a temperatura seja de $(1-t^4)^{1/2}$, onde $t=T/T_c$. Um comparativo entre as medidas para PCCO e SCCO com o modelo dos dois fluídos pode ser visto no Gráfico [5.7].

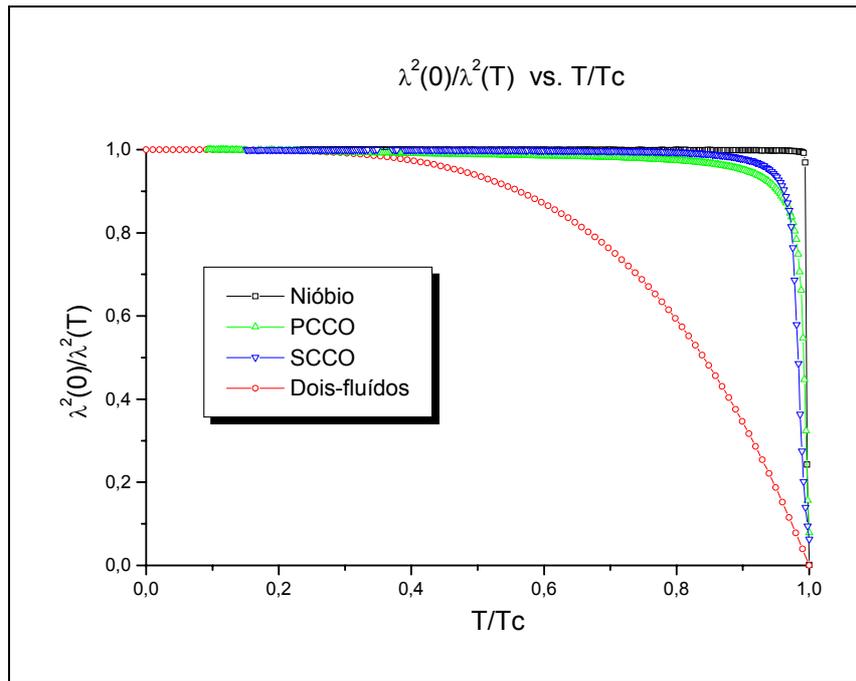


Gráfico 5.7: Comparação entre as curvas de $\lambda^2(0)/\lambda^2(T)$ vs. T/T_c para o Nióbio, PCCO e o SCCO e o modelo de dois-fluídos (*TFM*).

Existem atualmente diversas técnicas experimentais, não sensíveis à fase do parâmetro de ordem, que têm evidenciado que o emparelhamento nos HTS é altamente anisotrópico, com linhas nodais no *gap* supercondutor^[40].

Para um supercondutor que segue a teoria BCS e com *gap* finito em todas as direções no espaço k , temos^[41] que a fração supercondutora é dada por:

$$\frac{n_S}{n} = \left(\frac{\lambda(0)}{\lambda(T)} \right)^2 \propto T^{1/2} e^{[-\Delta(0)/k_B T]} \quad [105]$$

onde a dependência exponencial de λ com a temperatura para baixos valores desta ($T \ll T_c$) é também conhecido como um estado padrão *s-wave*.

Para um supercondutor com nós no *gap* de energia (estado *d-wave*):

$$1 - \frac{n_S}{n} \propto \left(\frac{T}{T_c} \right)^n \quad [106]$$

onde o inteiro n depende da natureza dos nós (pontos, linhas, etc.).

Assim, da Ref. [42] obtemos:

$$-\Delta\lambda(T) \propto T \rightarrow \text{SIMETRIA } s\text{-wave}$$

$$-\Delta\lambda(T) \propto T^2 \rightarrow \text{SIMETRIA } d\text{-wave}$$

Quando $\Delta(0)/T_C \approx 1,764$ temos o comportamento *s-wave* e quando $\Delta(0)/T_C \approx 2.14$ temos o comportamento *d-wave*. Relembrando, isso é válido somente para baixas temperaturas, longe de T_C ^[40].

No Gráfico [5.8a] está plotado o comportamento esperado do tipo *s-wave* BCS e do tipo TFM e compara-se com o comportamento do Nióbio, SCCO e PCCO, para a faixa de temperatura até T_C .

Já no Gráfico [5.8b] mostramos o fitting para o comportamento BCS da amostra de PCCO, que mostra emparelhamento do tipo *s-wave*.

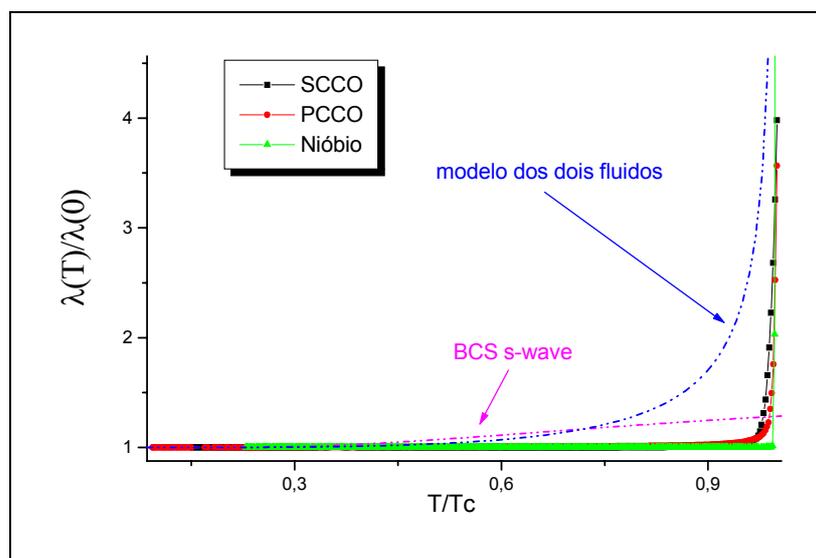


Gráfico 5.8a: Comparação entre as curvas de $\lambda(T)/\lambda(0)$ vs. T/T_C para o Nióbio, PCCO, o SCCO e o modelo de dois-fluidos e a teoria BCS s-wave.

Esse resultado está de acordo com outros *electron-doped*, tais como o NCCO e o NbCN que têm mostrado um comportamento do tipo *s-wave* conforme as referências [36] e [39]. Entretanto, a referência [38], que utiliza um microscópio SQUID para verificar a variação de λ , estabelece que a simetria de emparelhamento para o PCCO é do tipo *d-wave*.

Conforme o Gráfico [5.9.a], o PCCO apresenta um comportamento próximo ao tipo BCS-*s-wave*, o que é verificado através do Gráfico [5.9a]. Entretanto, o Gráfico [5.8c] mostra que o SCCO somente fita o comportamento BCS para valores muito altos de $\Delta_0/k_B T_C$, pelo que a simetria de emparelhamento é diferente da *s-wave*. A dependência com T^2 mostrada no Gráfico [5.9b], mostra que para o SCCO a simetria de emparelhamento corresponde com a *d-wave*.

A curva para o SCCO aparenta apresentar maior nível de ruído em relação à de PCCO, entretanto nesta última, a variação é uma ordem de grandeza menor pela que a dispersão dos pontos em ambos experimentos é basicamente a mesma.

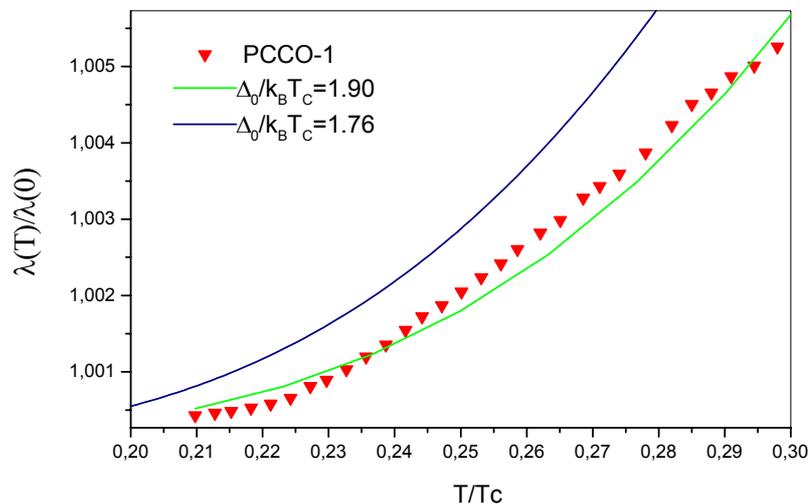


Gráfico 5.8b: Fitting para a curvas de $\lambda(T)/\lambda(0)$ vs. T/T_c para o PCCO para o modelo BCS tipo *s-wave* e comparação com o valor típico de 1.76

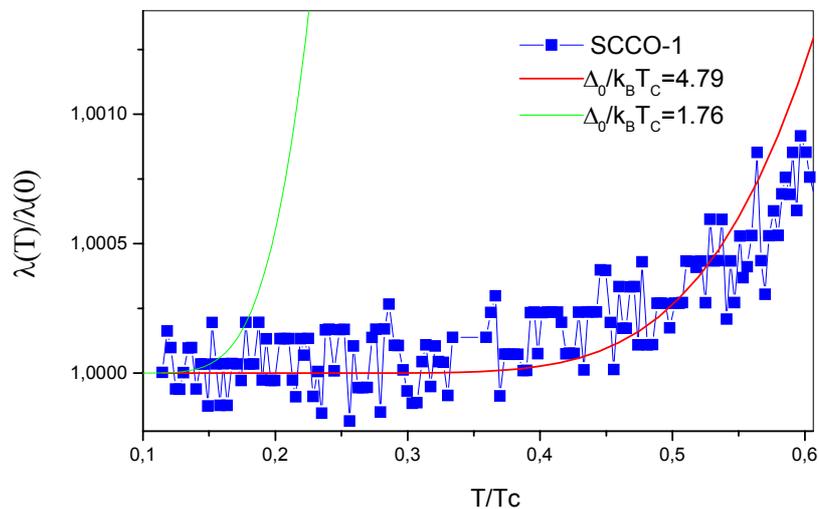


Gráfico 5.8c: Melhor fitting BCS *s-wave*, para a curva de $\lambda(T)/\lambda(0)$ vs. T/T_c do SCCO, mostrando claramente que este material não segue esta simetria de emparelhamento já que o valor do *gap* é muito diferente de 1.76.

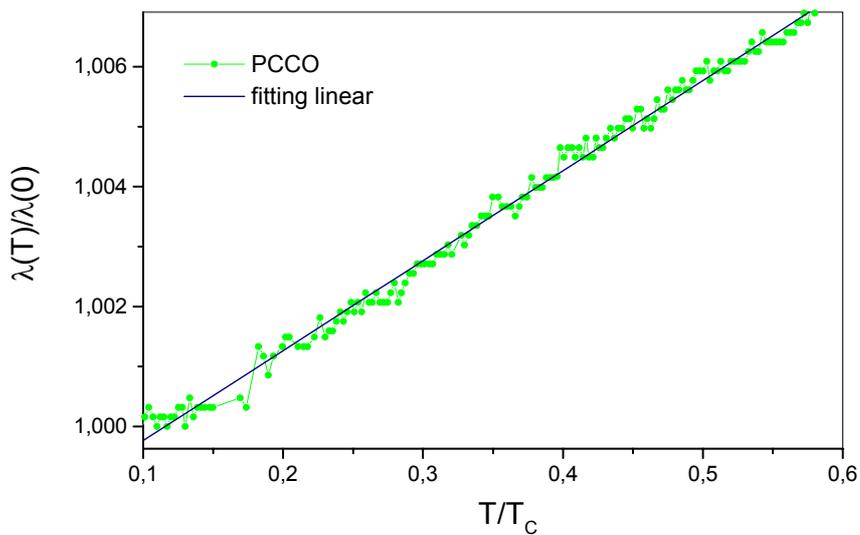


Gráfico 5.9a: Curva de λ/λ_0 vs. T/T_C para o PCCO, mostrando dependência com T , que evidencia comportamento *s-wave*

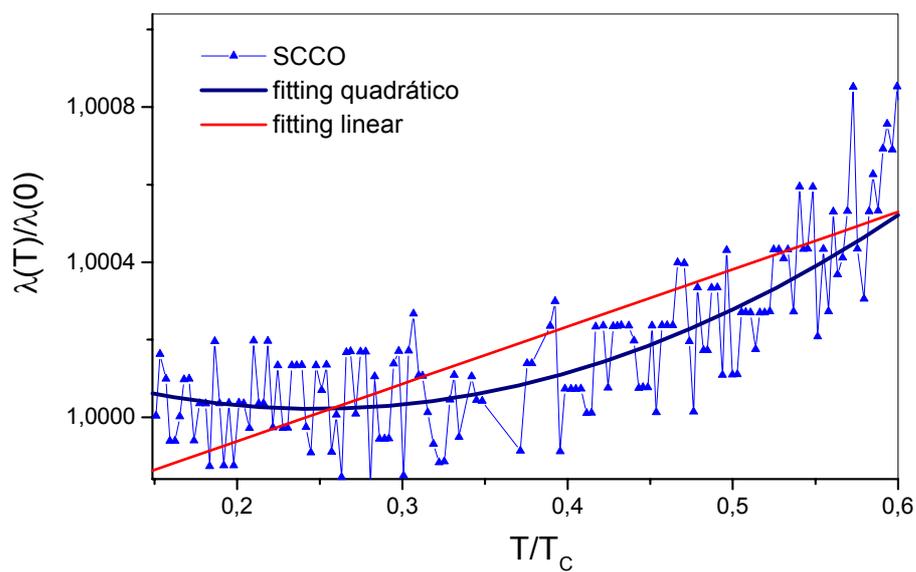


Gráfico 5.9b: curva de λ/λ_0 vs. T/T_C para o SCCO, que evidencia que o melhor fitting é aquele quadrático, que indica comportamento predominantemente *d-wave*

No gráfico 5.9c, mostramos o cálculo de $\lambda(T)$ para o filme de nióbio. Como pode-se observar, o resultado corresponde à simetria de emparelhamento do tipo *s-wave*, como esperado.

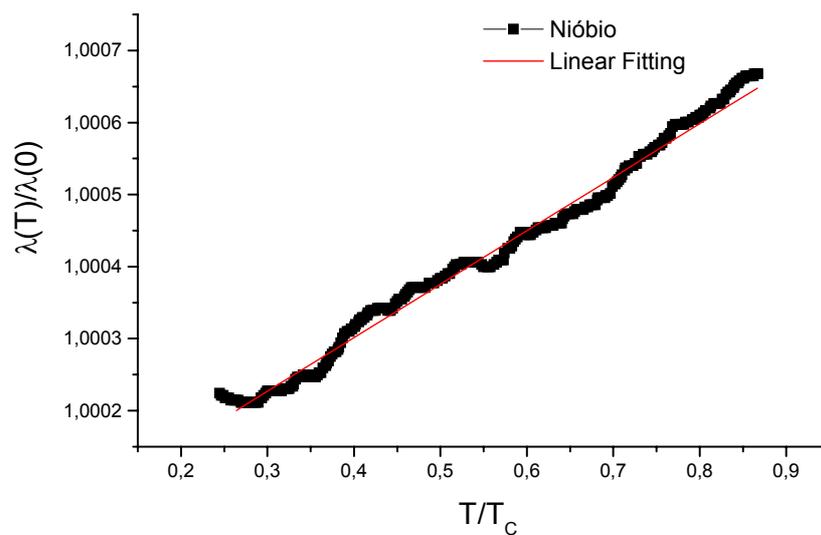


Gráfico 5.9c: Curva de λ/λ_0 vs. T/T_c para o Nióbio, mostrando dependência com T , que evidencia comportamento *s-wave*

5.2 Caracterização Estrutural

Os Gráficos [5.11], [5.12] e [5.13] mostram os picos de difração para os filmes finos crescidos em substrato de LAO (aluminato de lantânio), para o YBCO, SCCO e PCCO, respectivamente.

Nos três gráficos, os picos destacados em azul correspondem ao substrato de LAO.

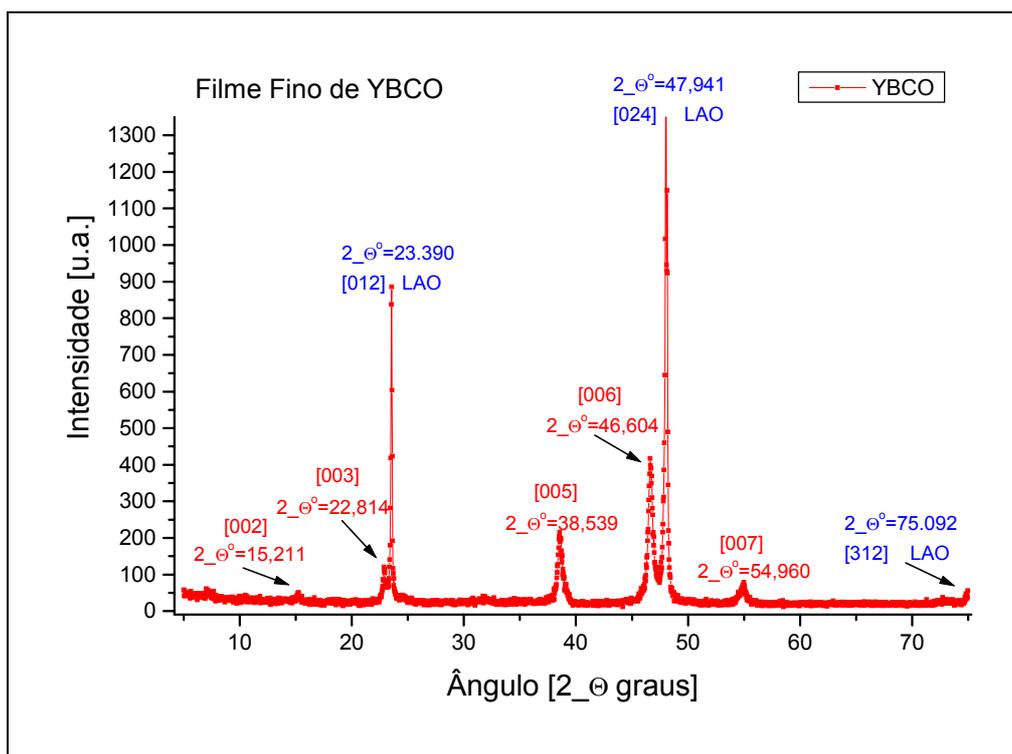


Gráfico 5.11 : Difração de raios-x para o filme de YBCO.

O filme de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ utilizado nas medidas, conforme o difratograma acima, apresenta picos de difrações dos planos [002], [003], [005], [006] e [007]. Isso revela que a amostra teve um crescimento orientado ao longo do eixo c . Abaixo temos um quadro informativo a respeito da célula unitária do YBCO, que é do tipo $oP/Pmmm$ (ortorrômbica primitiva), de origem perovskita, onde temos para $T=300\text{K}$ as distâncias interplanares $a=3.820\text{\AA}$, $b=3.8851\text{\AA}$, $c=11.6757\text{\AA}$. Na Figura [5.1] temos o desenho da célula unitária e na Tabela [5.1] as posições dos átomos na célula unitária. Logo depois, na Tabela [5.2] tem-se a ficha cristalográfica gerada por software para essa composição do YBCO, onde em vermelho estão os picos encontrados no Gráfico [5.11].

Tabela 5.1: Posições atômicas na célula unitária(C.U.).

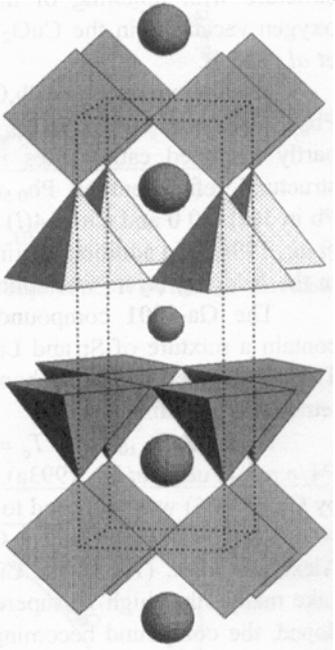
		Posições Atômicas na Célula Unitária		
		Átomo	X	y
	Cu(1)	0	0	0
	Ba	½	½	0.1841
	Cu(2)	0	0	0.3549
	Y	½	½	½
	O(1)	0	½	0
	O(2)	0	0	0.1581
	O(3)	0	½	0.3777
	O(4)	½	0	0.3779

Figura 5.1: Célula Unitária do YBa₂Cu₃O₇.

Tabela 5.2: Planos/ângulos possíveis de difração para o YBCO (Radiação CuKα1).

H	K	L	KALPHA [GRAUS]
0	0	1	7.571
0	0	2	15.176
0	0	3	22.849
1	0	0	23.281
1	0	1	24.514
1	0	2	27.908
0	0	4	30.627
1	0	3	32.849
1	1	0	33.160
1	1	1	34.062
1	1	2	36.652
0	0	5	38.553
1	0	4	38.824
1	1	3	40.652
1	0	5	45.524
1	1	4	45.761
0	0	6	46.676
2	0	0	47.600
2	0	1	48.273
2	0	2	50.251
1	1	5	51.743

H	K	L	KALPHA [GRAUS]
1	0	6	52.793
2	0	3	53.428
2	1	0	53.639
2	1	1	54.256
0	0	7	55.055
2	1	2	56.082
2	0	4	57.669
1	1	6	58.448
2	1	3	59.042
1	0	7	60.570
2	0	5	62.849
2	1	4	63.039
0	0	8	63.768
1	1	7	65.799
2	1	5	67.981
1	0	8	68.864
2	0	6	68.873
2	2	0	69.598
2	2	1	70.130
2	2	2	71.716

O PCCO e o SCCO possuem simetria tI , ou seja, tetragonal de corpo centrado, também de origem perovskita, onde temos para $T=300K$ as distâncias interplanares para o PCCO $a, b = 3.9620\text{\AA}$ e $c = 12.151\text{\AA}$ e para o SCCO $a, b = 3.9191\text{\AA}$ e $c = 11.904\text{\AA}$. Por isso eles têm poucos picos possíveis de difração, conforme tabela [5.4] e [5.5], em comparação com o YBCO. Por terem estruturas idênticas, fase do tipo T' , os planos de difração possíveis são os mesmos e os ângulos diferem um pouco devido ao fato do raio atômico do Pr ser maior do que o Sm.

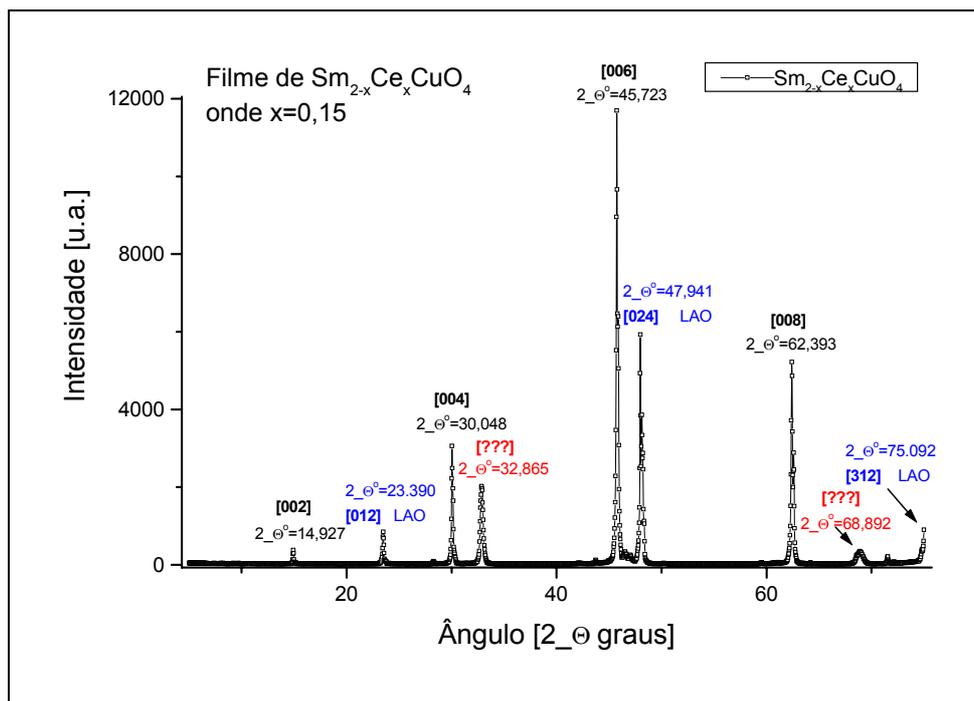


Gráfico 5.12: Difração de raios-x para o filme de SCCO.

Tabela 5.3: Posições atômicas na C.U..

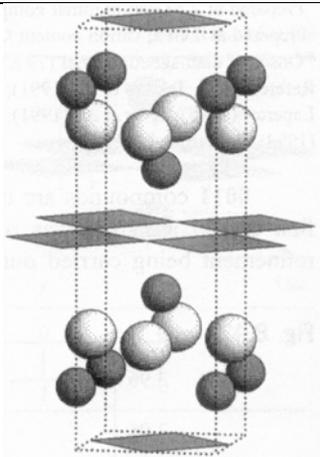
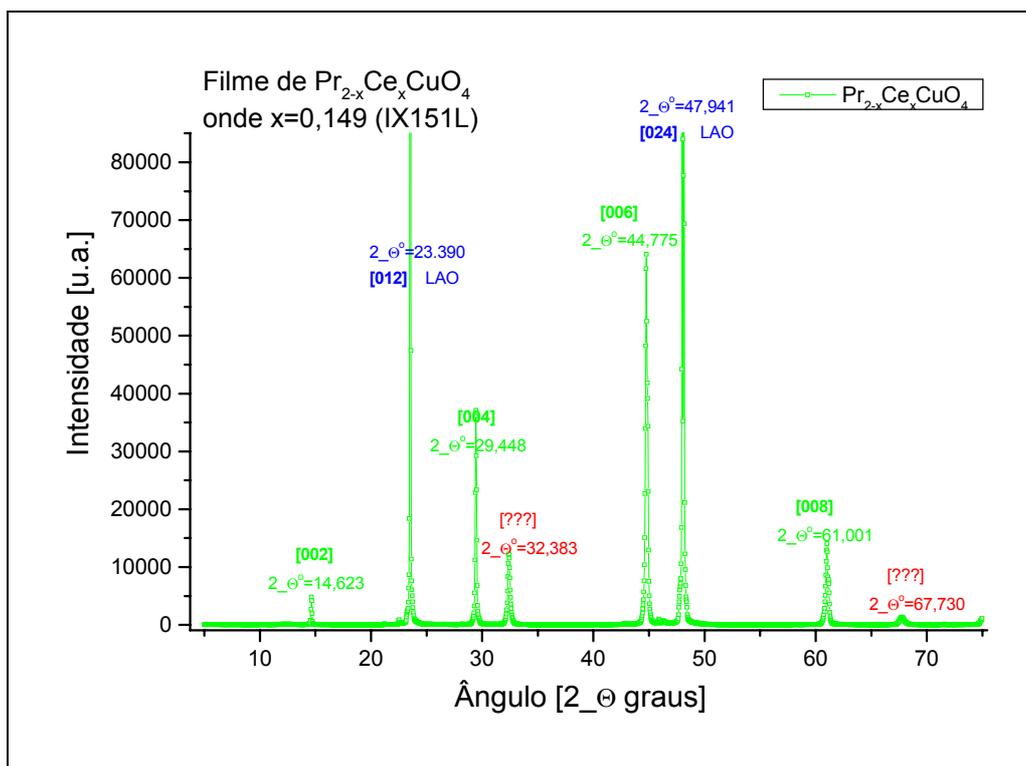
		Posições Atômicas na Célula Unitária			
		Átomo	x	y	z
		Cu	0	0	0
		Pr ou Sm ^a	½	½	0.1475
		O(1)	0	½	0
		O(2)	0	½	¼

Figura 5.2 : Célula Unitária do $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ e do $\text{Sm}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$.

^a onde temos uma pequena dopagem (substituição) por Ce, com $\text{Sm}=\text{Sm}_{0,9225}\text{Ce}_{0,0775}$ (o mesmo para Pr).

Tabela 5.4: Planos/ângulos possíveis de difração para o SCCO (Radiação CuK α 1).

H	K	L	KALPHA [Graus]
0	0	2	14.884
1	0	1	23.903
0	0	4	30.026
1	0	3	32.099
1	1	0	32.303
1	1	2	35.739
1	0	5	44.526
1	1	4	44.681
0	0	6	45.729
2	0	0	46.333
2	0	2	48.935
2	1	1	52.793
2	0	4	56.202
1	1	6	57.092
2	1	3	57.480
1	0	7	59.228
0	0	8	62.406
2	1	5	66.209



Esses filmes de SCCO e PCCO também estão bem orientados no eixo c , pois os picos mais intensos que aparecem são dos planos $[0\ 0\]$. Caso fosse uma distribuição aleatória (pó) os picos mais intensos que teriam que aparecer seriam o $[103]$ e o $[213]$,

conforme ficha cristalográfica com intensidades obtidas por difração de pós para esses materiais.

Tabela 5.5: Planos/ângulos possíveis de difração para o PCCO (Radiação $\text{CuK}\alpha_1$).

H	K	L	KALPHA [Graus]
0	0	2	14.579
1	0	1	23.618
0	0	4	29.402
1	0	3	31.588
1	1	0	31.944
1	1	2	35.277
1	0	5	43.694
1	1	4	43.965
0	0	6	44.749
2	0	0	45.802
2	0	2	48.323
2	1	1	52.166
2	0	4	55.366
1	1	6	56.029
2	1	3	56.704
1	0	7	58.006
0	0	8	61.000

Tanto na Tabela [5.4] quanto na [5.5], os planos h , k , l destacados em vermelhos foram os encontrados nas difrações de raios-x.

Nos gráficos de difração do PCCO e do SCCO, podemos notar dois picos de ângulos $32,865^\circ$ e $68,892^\circ$, $32,383^\circ$ e $67,730^\circ$, respectivamente. Estes picos aparentemente não pertencem a nenhum plano dos filmes (mesmo considerando uma possível simetria P para os filmes) além de se apresentarem mais largos do que os picos dos planos dos filmes. Quatro são as possíveis causas desses picos: concentrações diferentes de Ce (dopante); diferentes concentrações de Cu , talvez presente nos particulados originários do processo de PLD (será mais detalhado adiante); e por último, possíveis grãos do material estariam acima do eixo de difração do filme, causando um deslocamento nos picos de difração [111] e [222], considerando todos os picos possíveis de difração para esses materiais (simetria ortorrômbica primitiva); material da interface substrato-filme.

Nas páginas seguintes temos as microscopias eletrônicas de varredura para o PCCO, SCCO e YBCO.

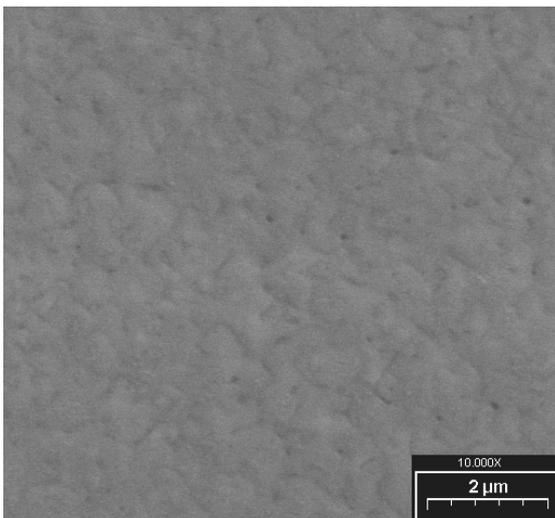


Foto 5.1 : Fotomicrografia de MEV para PCCO, aumento 10.000x.

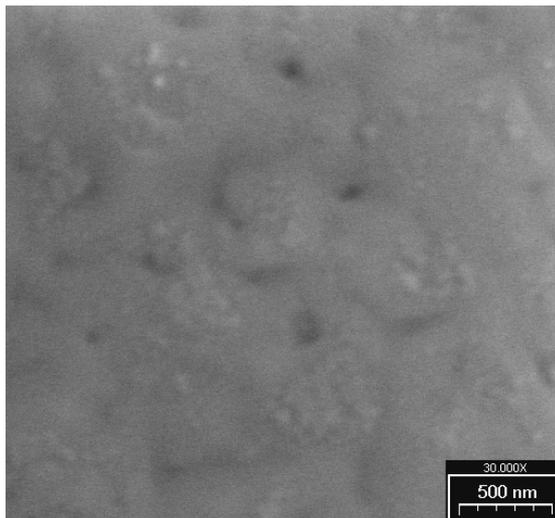


Foto 5.2: Fotomicrografia de MEV para PCCO, aumento 30.000x.

Através das fotomicrografias acima, vemos que o filme de PCCO utilizado neste trabalho apresenta uma superfície excelente, por não mostrar particulados na superfície, ao contrário do que ocorre com o SCCO e com o YBCO (verificar fotos adiantes).

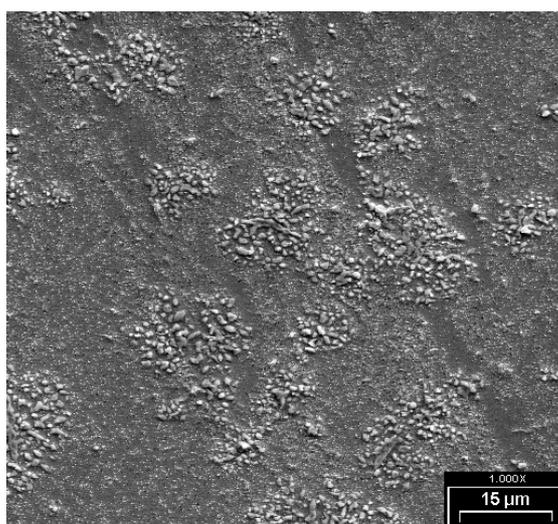


Foto 5.3: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 1000 x.

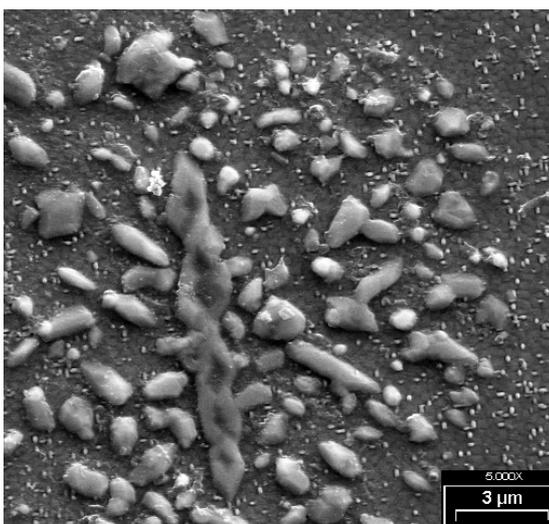


Foto 5.4: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 5000 x.

Conforme as fotomicrografias [5.3], [5.4], [5.5] e [5.6] para o filme de SCCO estudado, pode-se observar a presença de três tipos diferentes de grãos. Na Foto [5.4], os grãos maiores e mais claros parecem estar relacionados à formação de particulados, originados pelo processo de deposição por laser pulsado. Nas Fotos [5.5] e [5.6], temos grãos menores e também claros que parecem fazer parte do crescimento do filme, cujos grãos são os mais escuros e formam a matriz principal do filme. Os grãos maiores se aglomeram em alguns pontos do filme, enquanto que os grãos menores se espalham por toda a superfície.

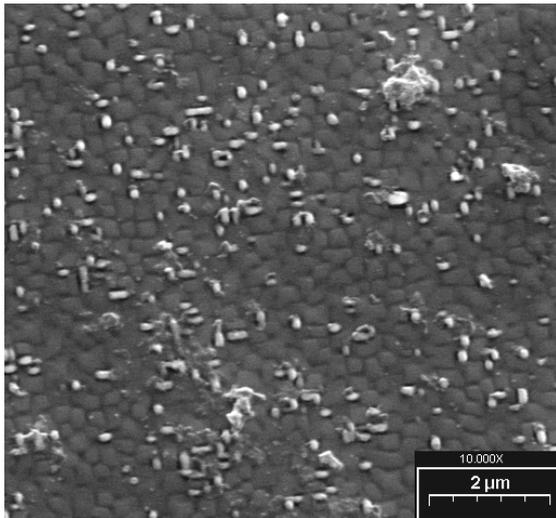


Foto 5.5: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 10000 x.

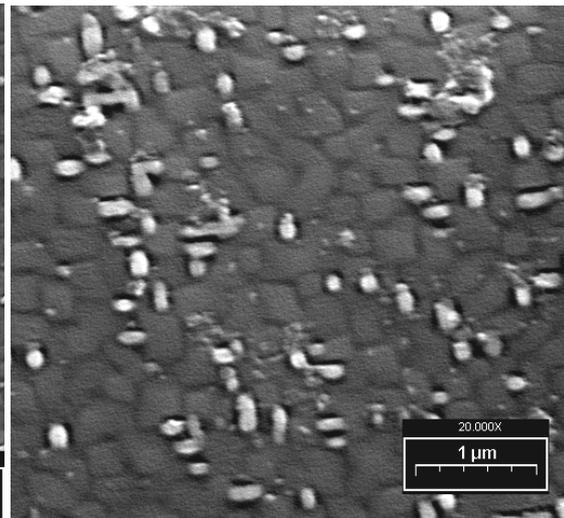


Foto 5.6: Fotomicrografia de MEV para SCCO, aumento 20000 x.

Para o YBCO, de acordo com as fotomicrografias [5.7], [5.8] e [5.9], também têm-se a presença de grãos mais claros na superfície do filme. O tamanho médio desses grãos se aproxima do valor para os grãos maiores do SCCO, só que estão mais distribuídos pela superfície. Esses grãos também parecem ser particulados resultantes do processo de deposição (conforme capítulo 2.1). Quanto à matriz do filme, a parte mais escura, essa apresenta-se bem uniforme.

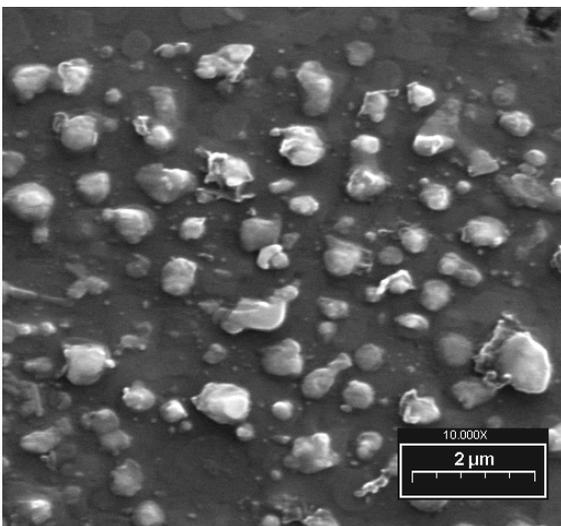


Foto 5.7: Fotomicrografia de MEV para YBCO, aumento 10.000 x.

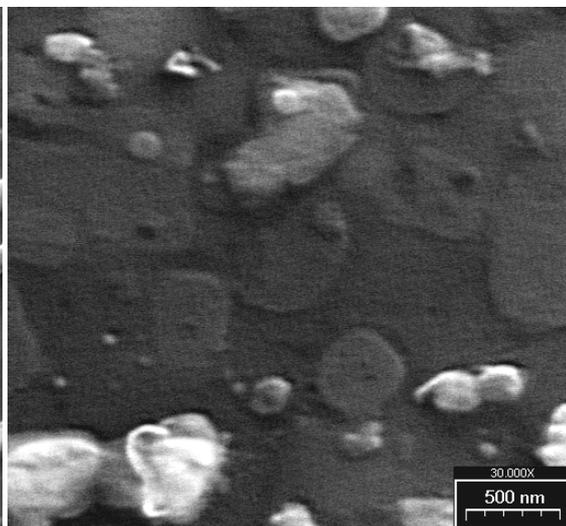


Foto 5.8: Fotomicrografia de MEV para YBCO, aumento 30.000 x.

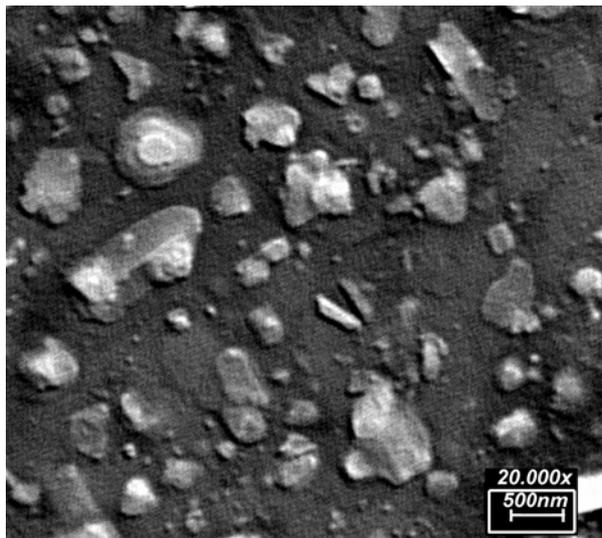


Foto 5.9: Fotomicrografia de MEV para YBCO, aumento 20.000 x.

Para verificar a composição dos grãos presentes na superfície dos filmes de SCCO e de YBCO, realizaram-se medidas de EDX, para uma análise volumétrica qualitativa e comparativa entre grãos e a matriz do filme.

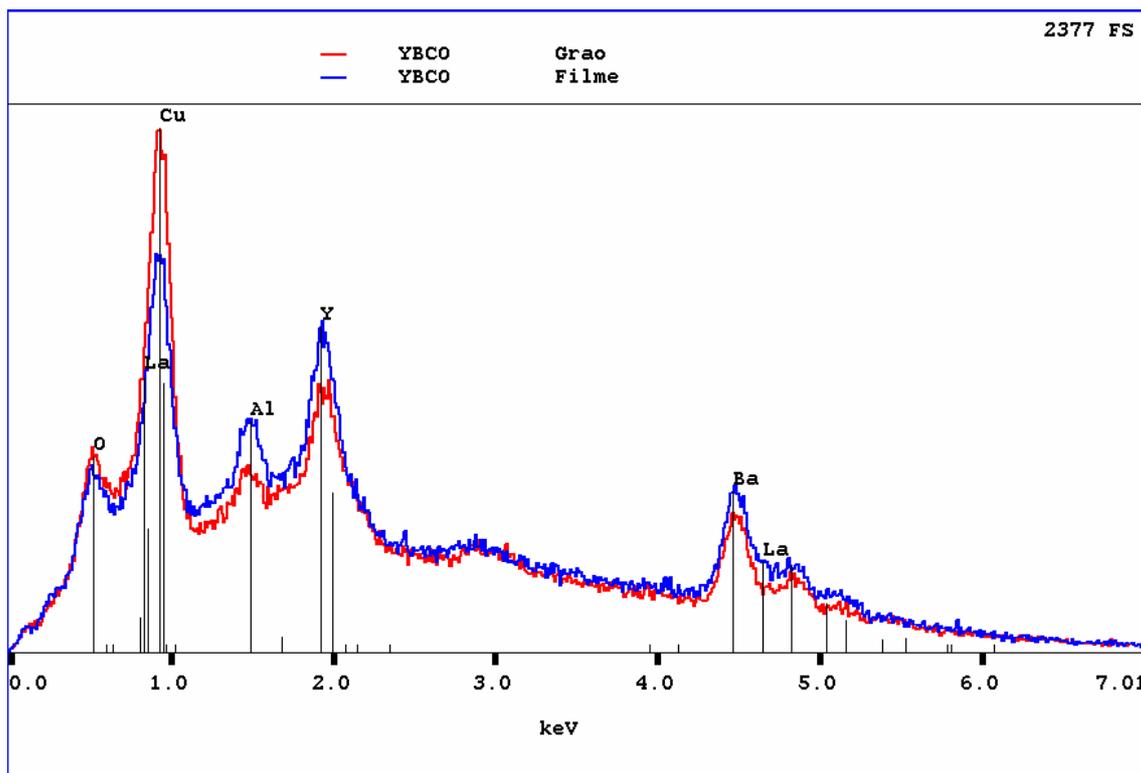


Gráfico 5.14 : Análise dispersiva por raios-x (EDX) do filme de YBCO.

O Gráfico [5.14] mostra os elementos presentes no filme de YBCO, onde duas áreas foram analisadas, os grãos mais claros (possíveis particulados) e a região da matriz do filme. O grão examinado, em comparação com a matriz, apresenta uma maior concentração de cobre e oxigênio e menor concentração de ítrium e bário.

Da mesma forma procedeu-se para a análise do SCCO. A presença de paládio no Gráfico de EDX [5.15] é resultante da deposição de uma liga Au-Pd necessária para o uso no MEV. Da mesma forma que ocorreu para o YBCO, os grãos maiores e mais claros têm uma concentração maior de Cu e O e menor concentração de Samário e Cério.

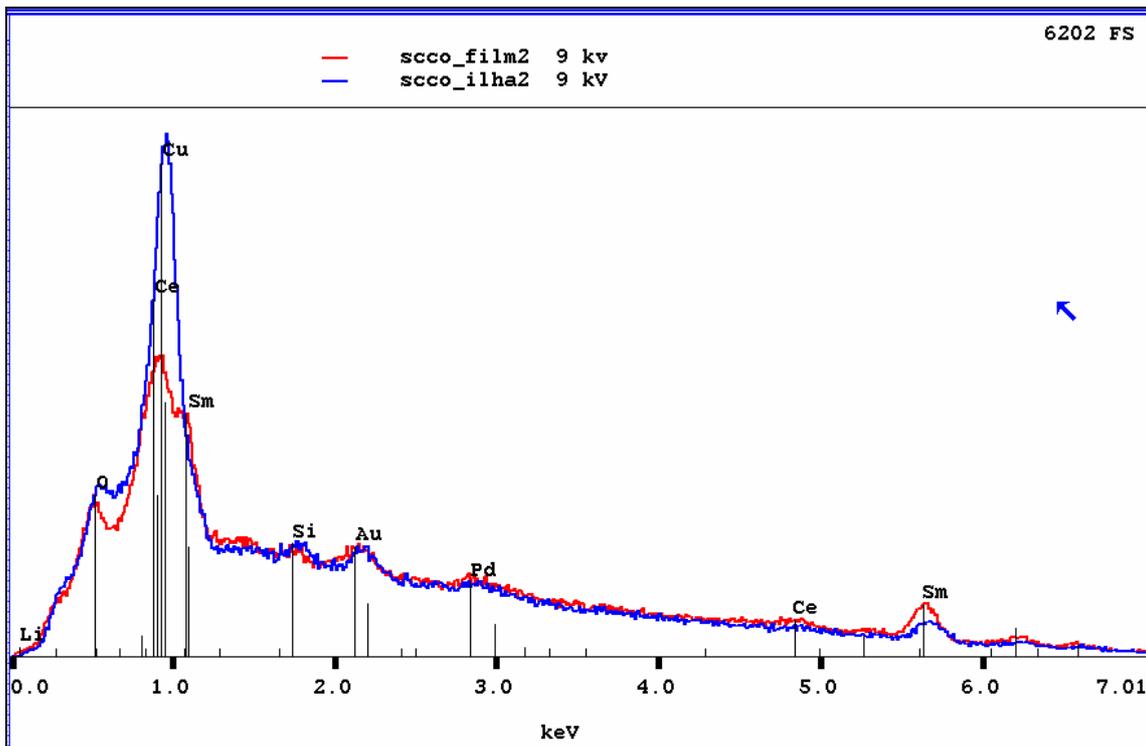


Gráfico 5.15 : Análise dispersiva por raios-x (EDX) do filme de SCCO

Na foto [5.10], próxima página, podemos visualizar uma análise de EDX sobre uma área do filme, onde são comparados via intensidade das fotos os elementos presentes no material. Confirmando o discutido acima, nas fotos de EDX podemos observar claramente que o Cu está presente em maior concentração nos grãos mais claros do filme.

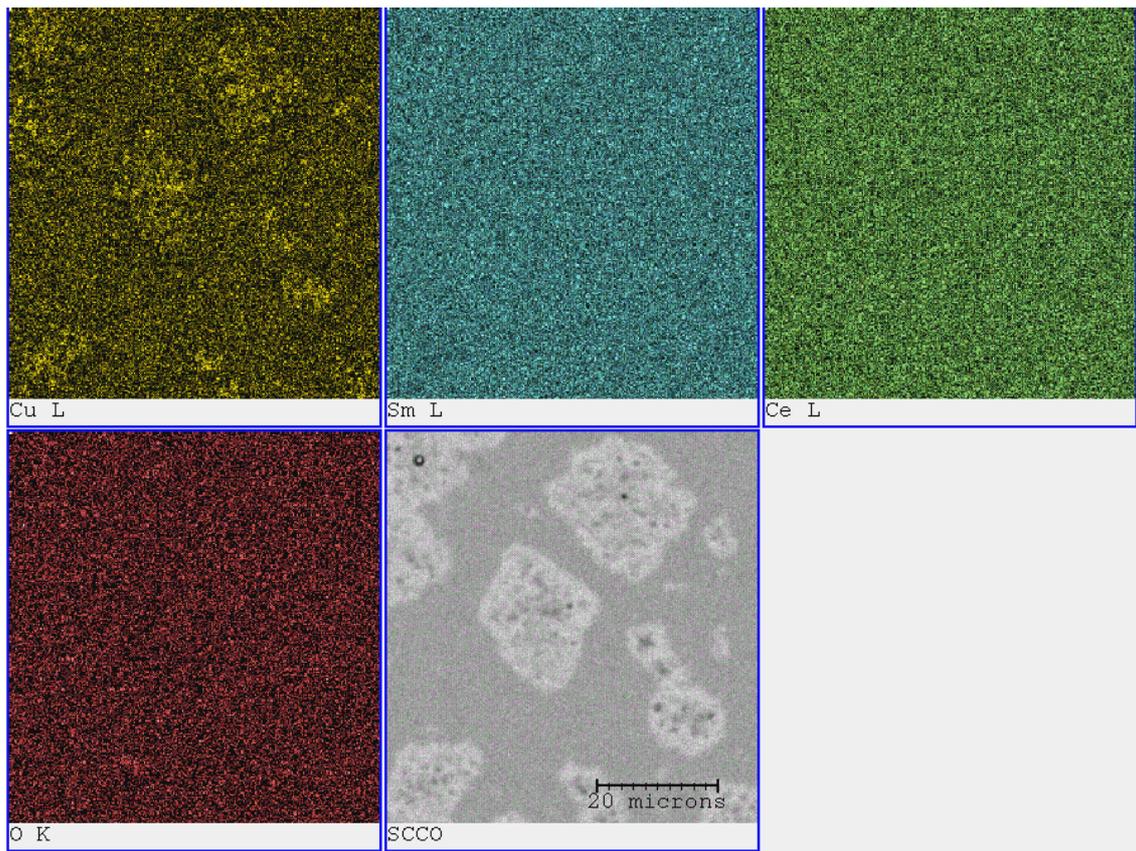


Foto 5.10: Análise por EDX de uma região da superfície do filme de SCCO.

5.3 Caracterização Elétrica

A utilização do sistema de medida de transporte permitiu obter os gráficos de resistividade vs. temperatura para o PCCO (Gráfico [5.16]), SCCO (Gráfico [5.17]) e YBCO (Gráfico [5.18]). Com esses gráficos estudamos a dependência da resistividade (ρ) com a temperatura para os *eletron-doped* e *hole-doped*.

Através de interpolação das curvas obtidas, obteve-se para a região normal do SCCO e do PCCO um comportamento $\rho \propto T^2$ (quadrático) e para o YBCO um comportamento linear $\rho \propto T$. Esses resultados estão de acordo com os da literatura^[7,42].

A importância do estudo da dependência da resistividade com a temperatura reside no fato de que é importante entender o estado normal do material supercondutor para estimar uma possível contribuição para a supercondutividade. Alguns estudos mostram que as propriedades no estado normal refletem a estrutura que sustenta a supercondutividade em altas temperaturas^[7,42].

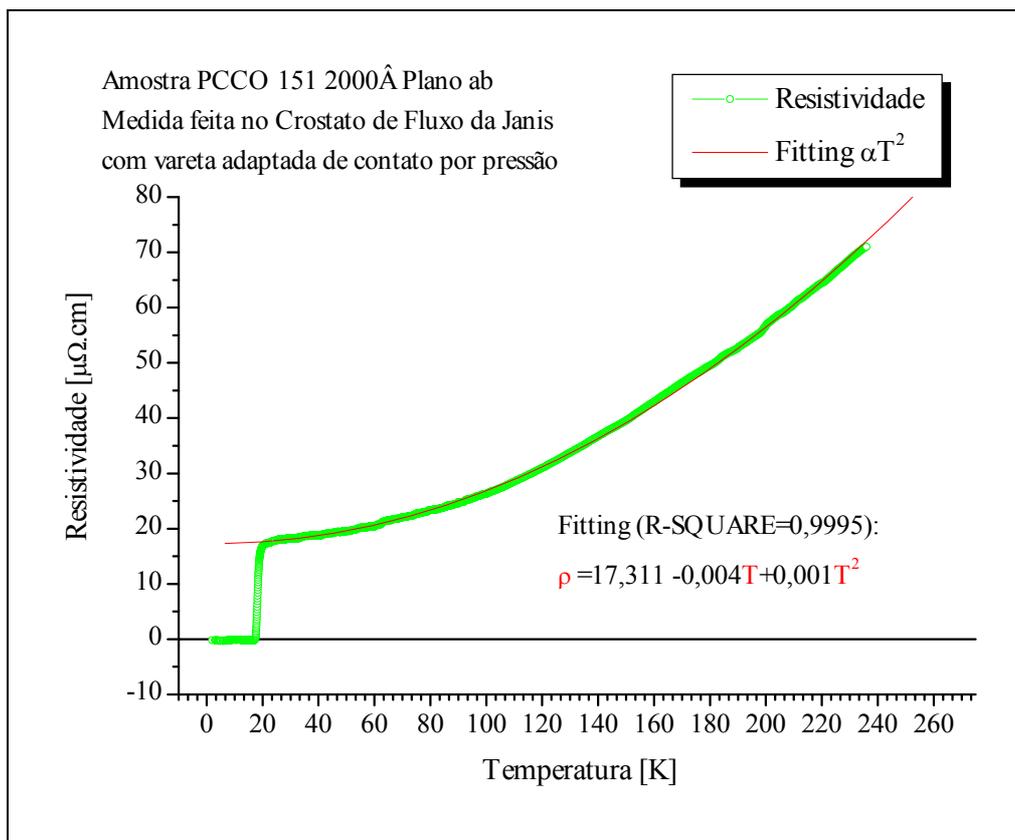


Gráfico 5.16: Medida de Resistividade vs. Temperatura para o filme fino de PCCO, no plano *ab*.

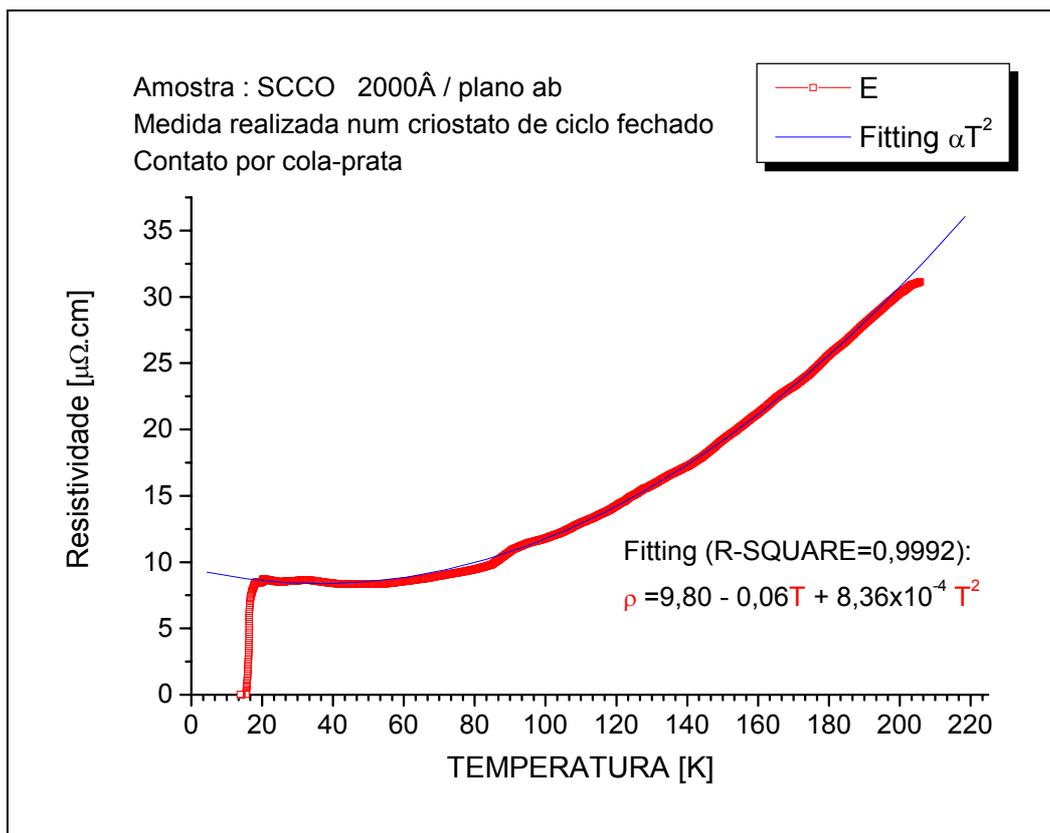


Gráfico 5.17 : Medida de Resistividade vs. Temperatura para o filme fino de SCCO, no plano *ab*.

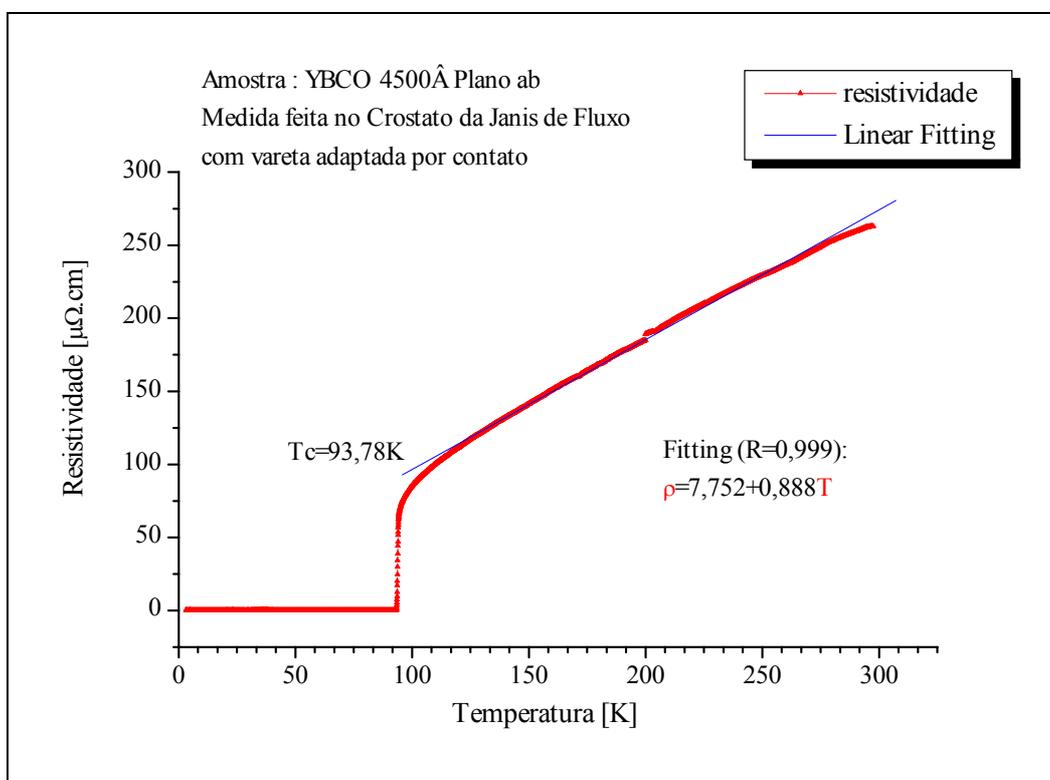


Gráfico 5.18: Medida de Resistividade vs. Temperatura para o filme fino de YBCO, no plano *ab*.

5.4 Caracterização Magnética-SQUID

Para completar a caracterização das amostras e verificar a qualidade das mesmas para a obtenção da profundidade de penetração magnética, realizamos medidas de susceptibilidade magnética AC vs. Temperatura e de Susceptibilidade magnética AC como função do campo excitador, h_{AC} , para diferentes temperaturas, utilizando o magnetômetro SQUID. Nos Gráficos [5.19] e [5.20] temos medidas de χ_{AC} vs. T para dois filmes de PCCO. Pelo valor de T_C e pelo comportamento de χ' dos filmes observamos uma melhor qualidade da amostra PCCO-1.

Da mesma maneira, temos nos Gráficos [5.21] e [5.22], medidas de χ_{AC} vs. T para dois filmes de SCCO. O filme de melhor qualidade é a amostra SCCO-1.

Para as amostras PCCO-1 e SCCO-1 fizemos as medidas de χ_{AC} vs. h_{AC} e também as análises da profundidade de penetração magnética mostradas nas páginas anteriores.

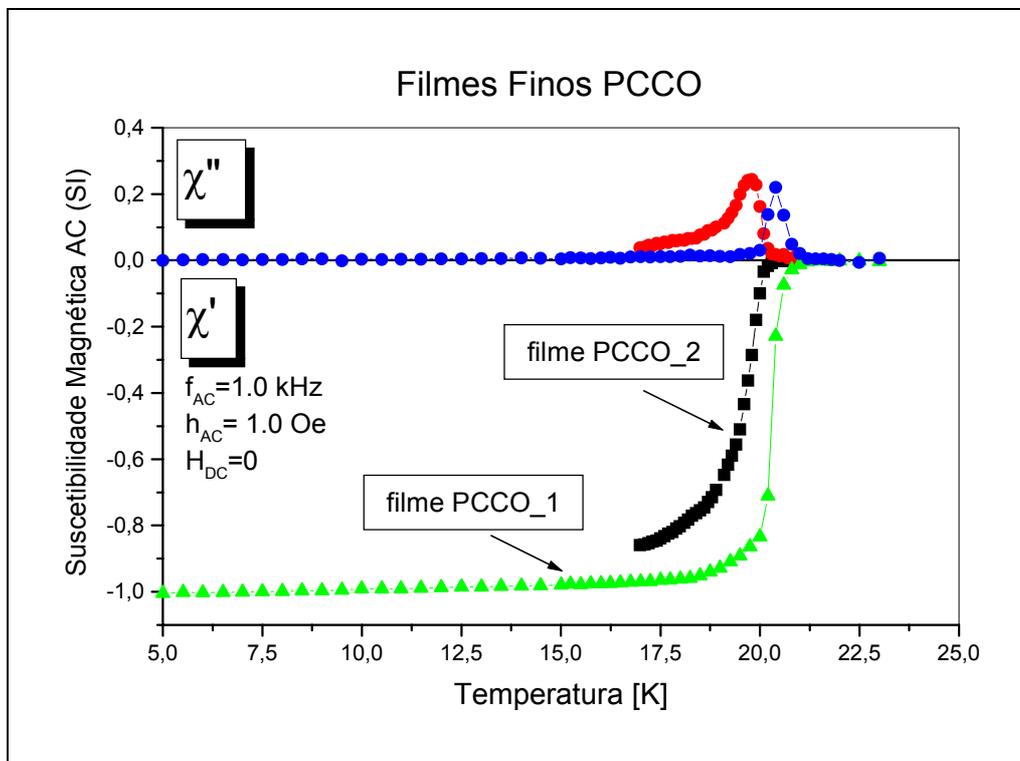


Gráfico 5.19: Medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de PCCO estudados.

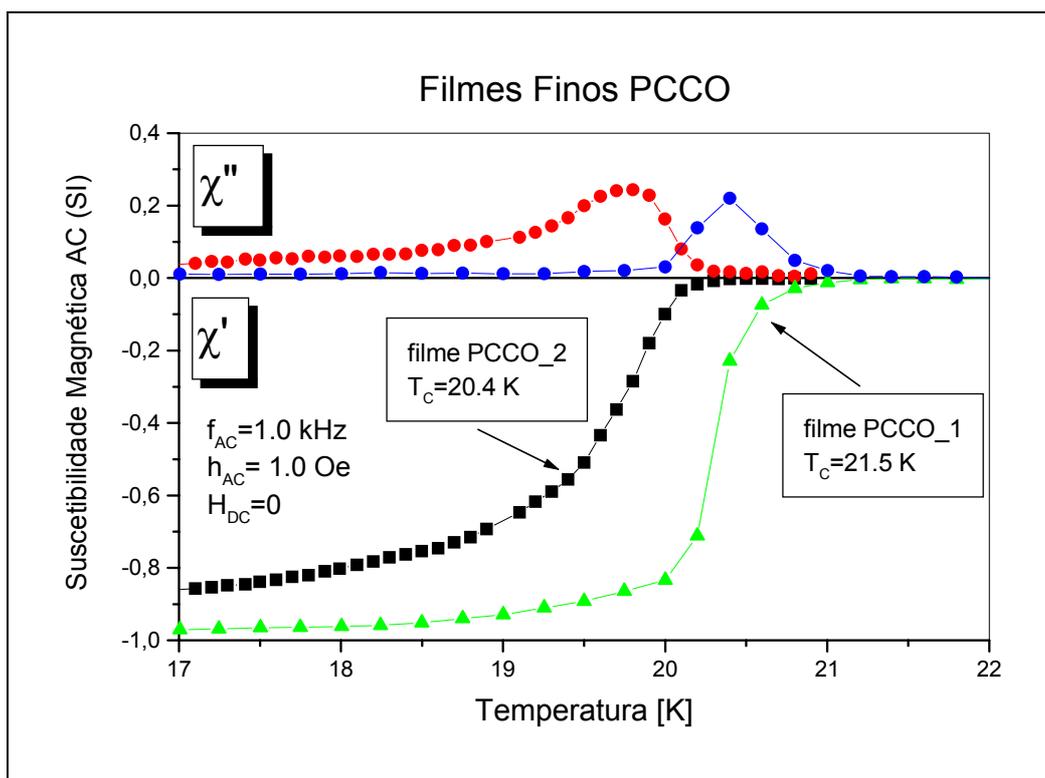


Gráfico 5.20: Ampliação das medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de PCCO estudados.

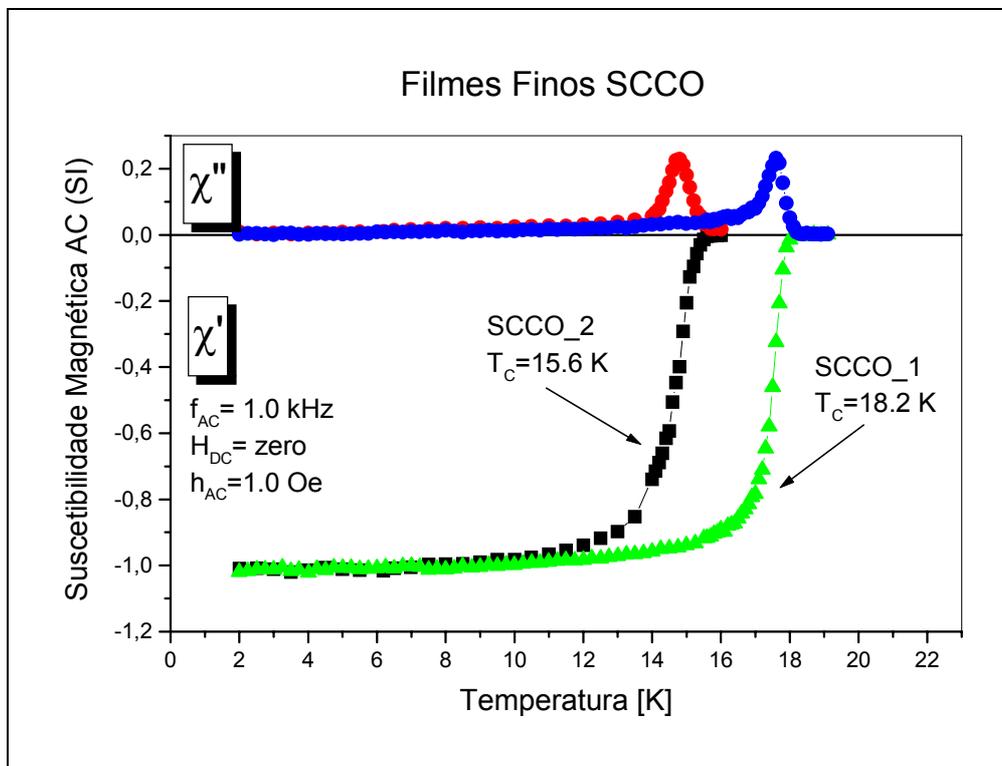


Gráfico 5.21: Medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de SCCO estudados.

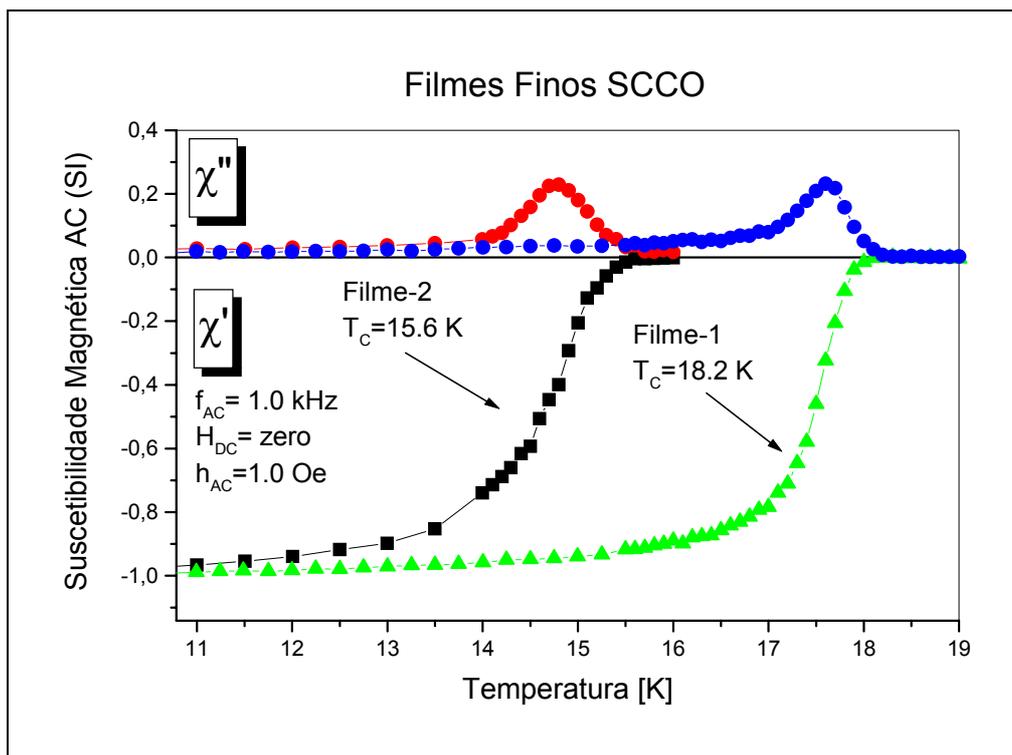


Gráfico 5.22: Ampliação das medidas de Susceptibilidade Magnética AC para dois filmes finos de SCCO estudados.

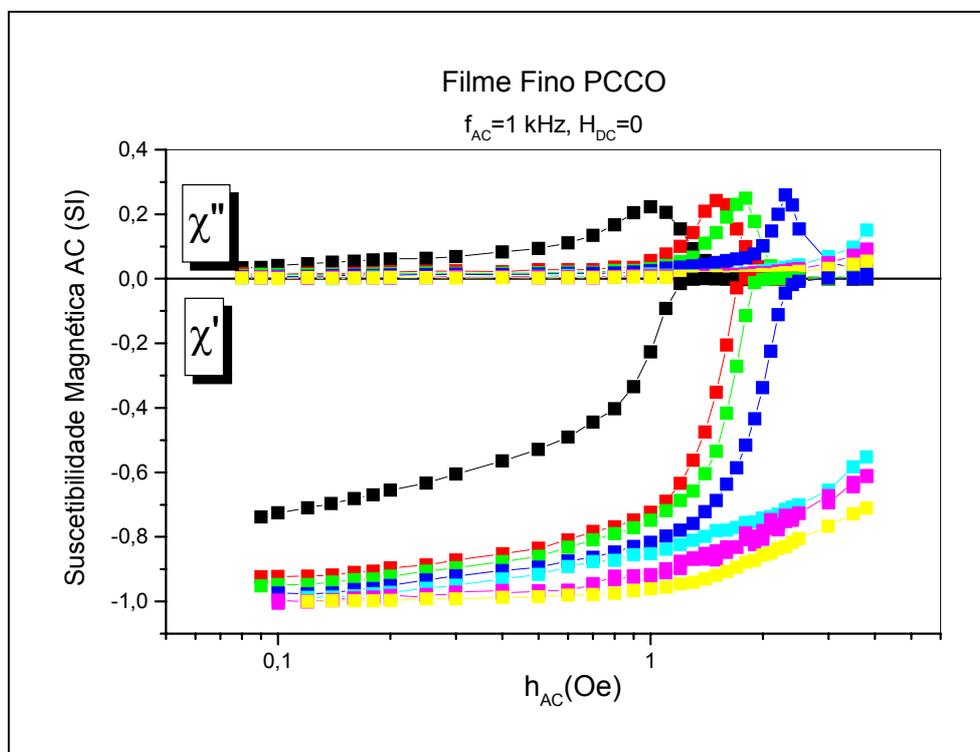
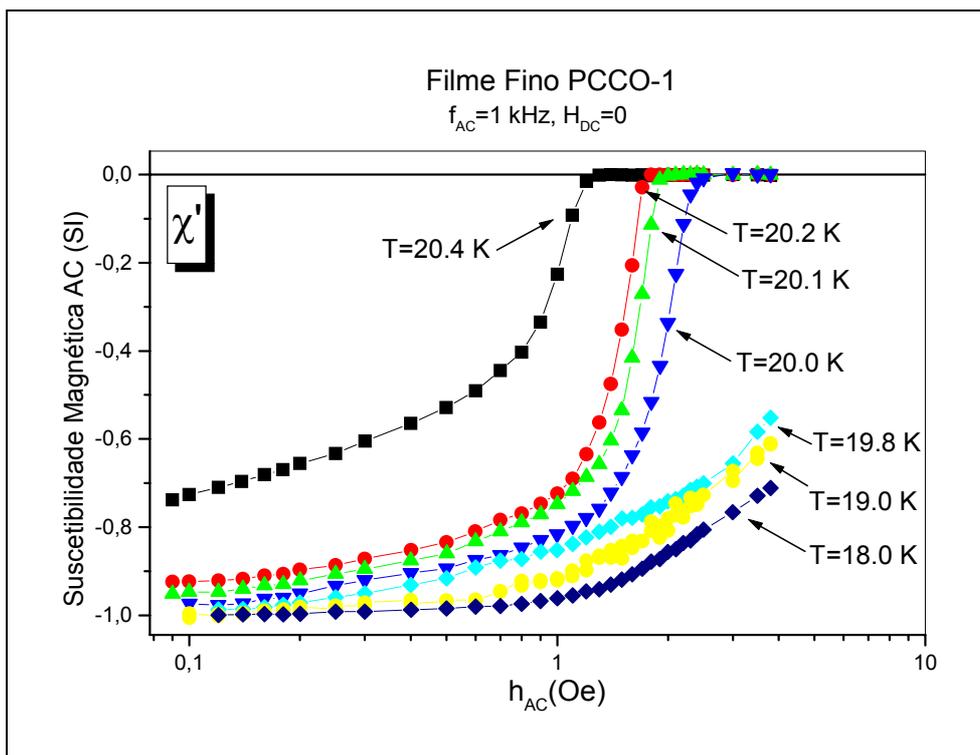
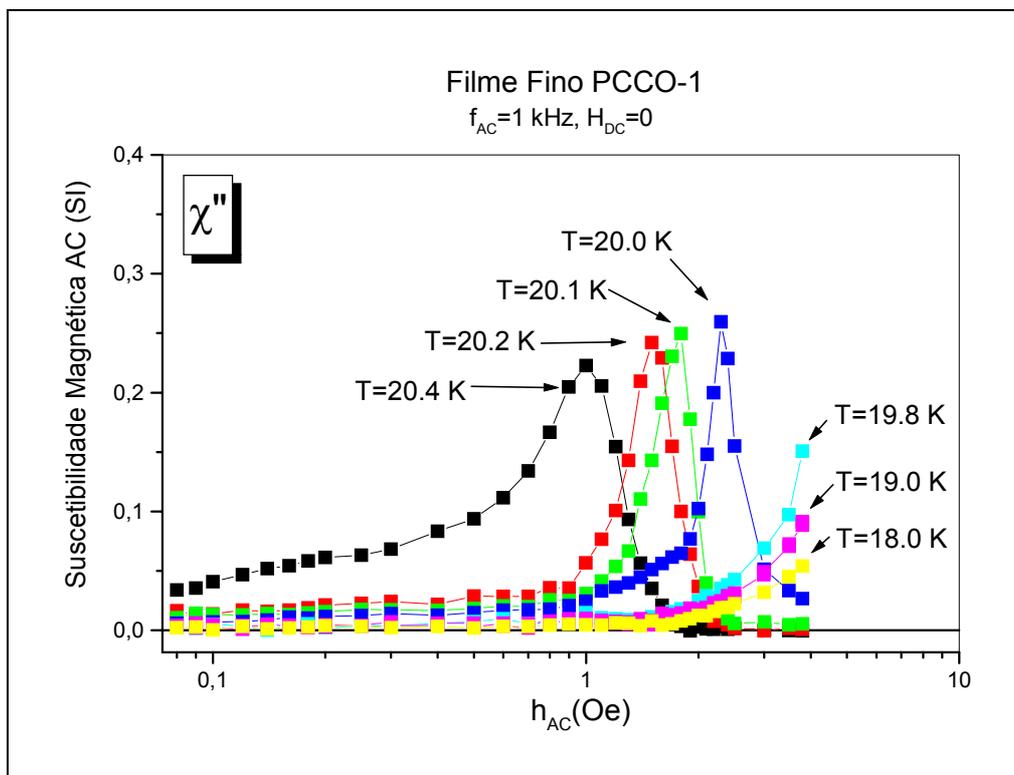
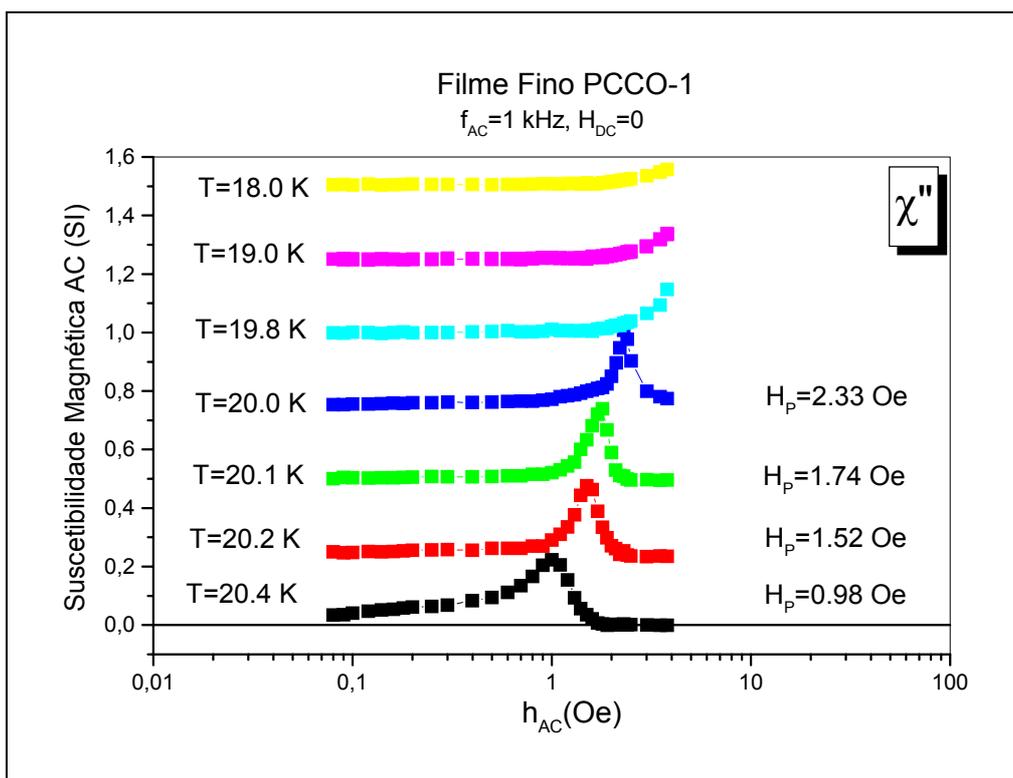
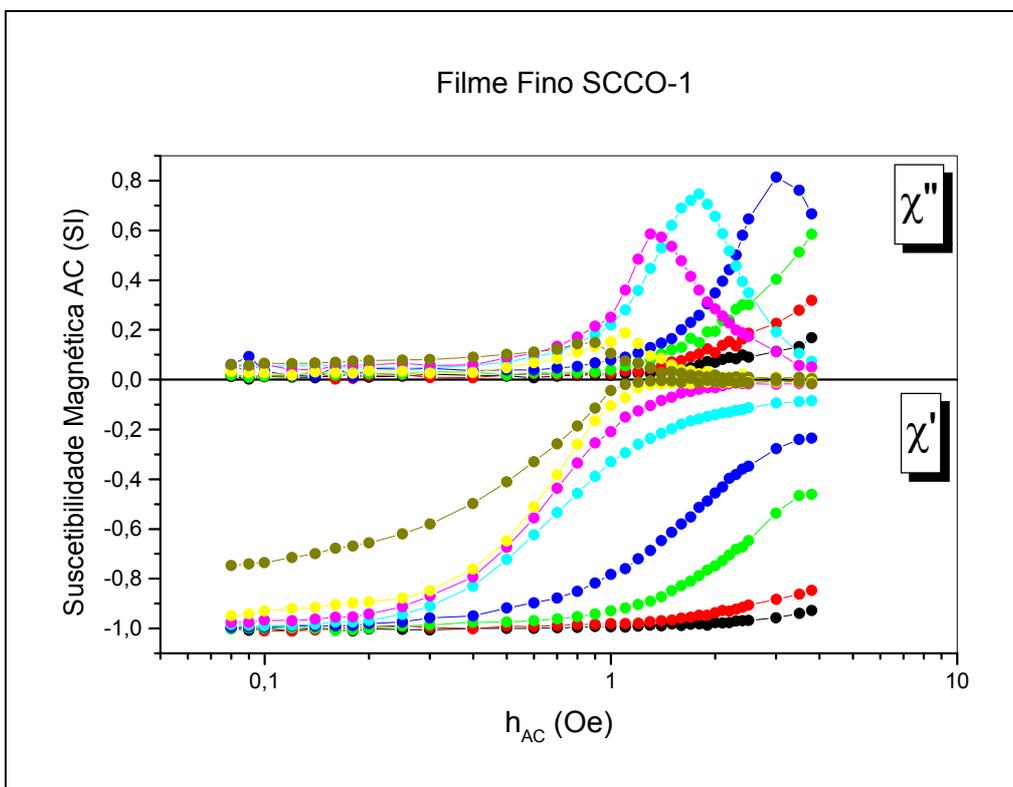
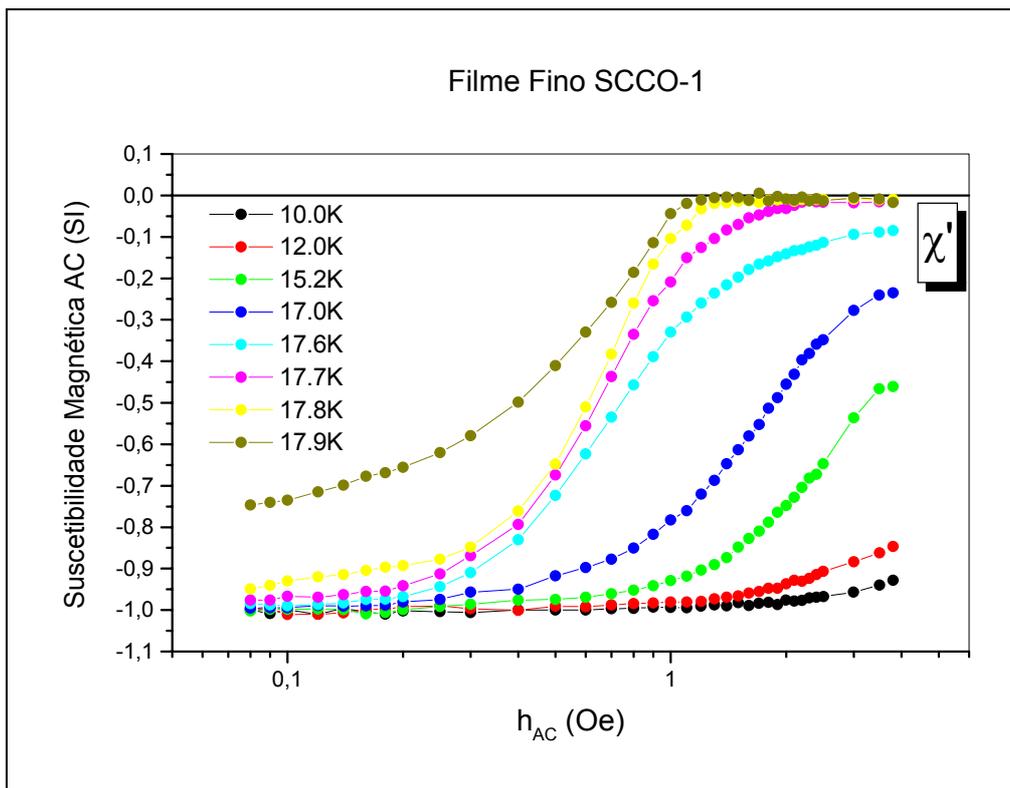
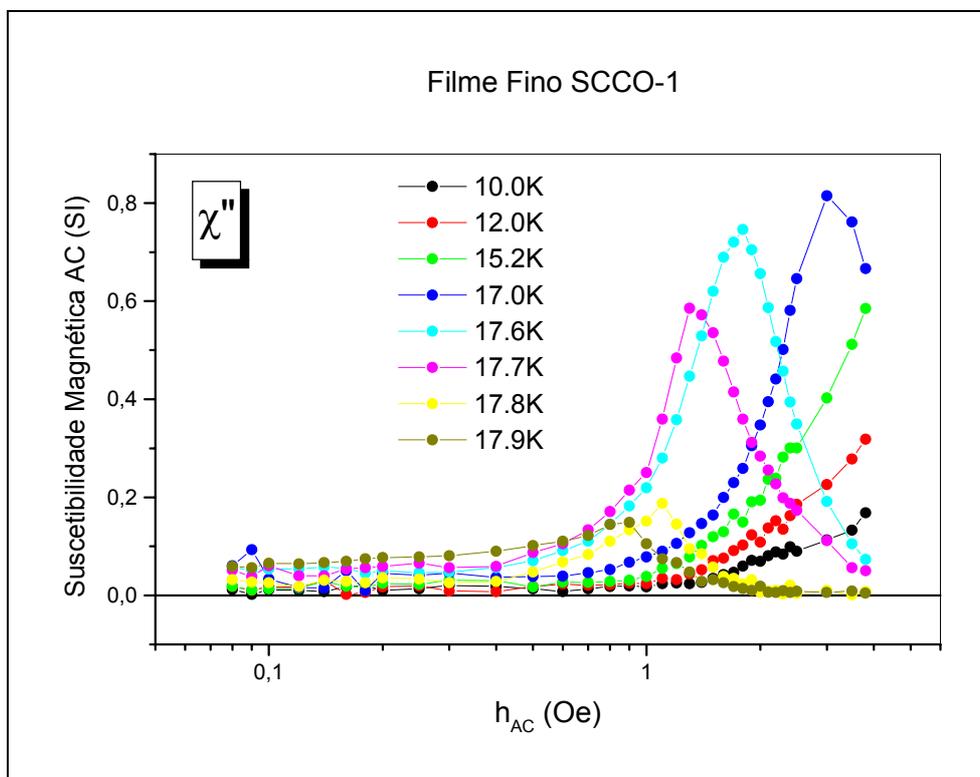


Gráfico 5.23: Medidas de χ_{AC} vs. h_{AC} para diferentes temperaturas do filme PCCO_1.

Gráfico 5.24: Medidas de χ'_{AC} vs. h_{AC} para a amostra PCCO_1.Gráfico 5.25: Medidas de χ''_{AC} vs. h_{AC} para a amostra PCCO_1.

Gráfico 5.26: Valores de H_p obtidos para a amostra PCCO_1.Gráfico 5.27: Medidas de χ_{AC} vs. h_{AC} para diferentes temperaturas do filme SCCO_1.

Gráfico 5.28: Medidas de χ'_{AC} vs. h_{AC} para a amostra SCCO_1.Gráfico 5.29: Medidas de χ''_{AC} vs. h_{AC} para a amostra SCCO_1.

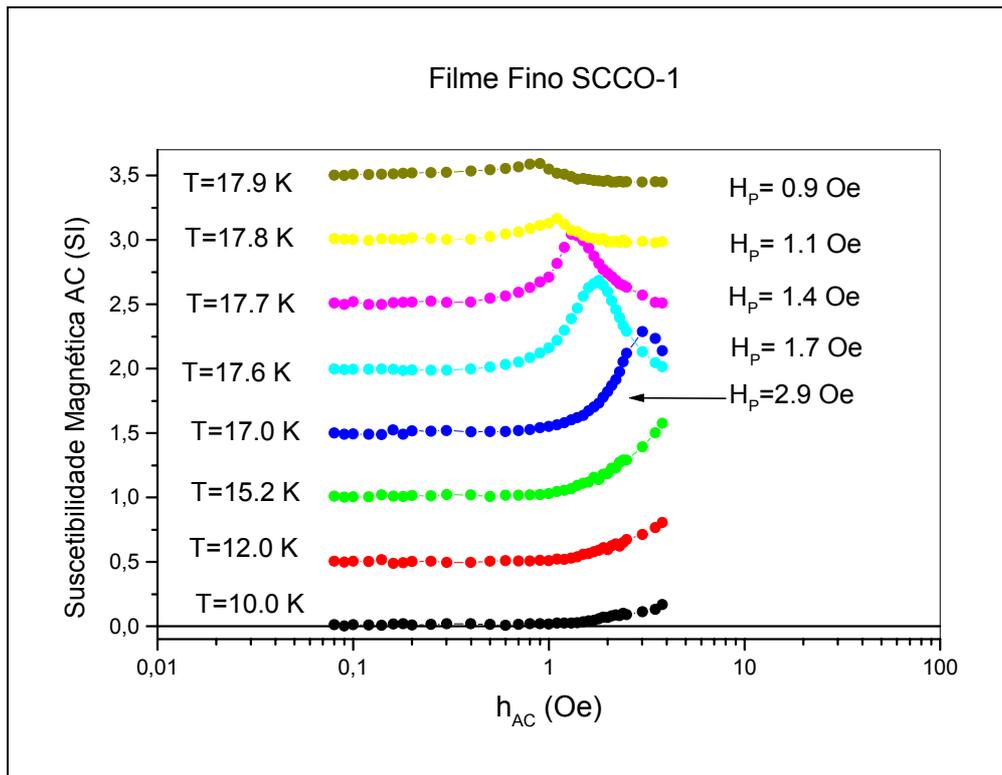


Gráfico 5.30: Valores de H_p obtidos para a amostra SCCO_1

De acordo com a Ref. [4], a densidade de corrente crítica média é obtida a partir da geometria da amostra e do valor do campo para o qual acontece o pico na componente imaginária da susceptibilidade magnética, χ'' :

$$\langle J_C \rangle = \frac{H_p}{a}$$

onde a é a menor meia largura da amostra. Para evitar a influência do enorme fator de desmagnetização dos filmes, os mesmos foram medidos no magnetômetro SQUID na posição vertical, ou seja, com o plano da amostra paralelo com a direção do campo magnético aplicado. Para obter curvas de qualidade foi preciso efetuar uma alta amostragem nas medidas no SQUID, o que determinou experimentos muito demorados. Os filmes estudados de PCCO-1 e SCCO-1 têm 2000 Å de espessura e assim $a = 1000 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ m}$. Para efeitos de comparação com os valores da literatura, expressamos $\langle J_C \rangle$ em unidades de A/cm^2 . Considerando o fator de conversão $1 \text{ Oe} \sim 80 \text{ A/m}$, então, para a amostra SCCO-1, em $T = 17 \text{ K}$, teremos que $\langle J_C \rangle = 2.32 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$. Vale destacar que, até onde se sabe, os valores de corrente crítica nunca tinham sido medidos para estes filmes *electron-doped*. Assim, para efeitos de comparação, tomamos como referência os

valores tabelados de J_C para o outro membro da família na forma de filme fino, o NCCO [Ref.6, pg. 466], que para $T = 4.2$ K apresenta $J_C = 8 \times 10^5$ A/cm².

Tabela 5.6: Valores calculados de $\langle J_C \rangle$ para as amostras de PCCO e SCCO.

Amostra	A (m)	T(K)	H_p (Oe)	$\langle J_C \rangle$ (10^5 A/cm ²)
PCCO-1	10^{-7}	20.0	2.33	1.86
PCCO-1	10^{-7}	20.1	1.74	1.39
PCCO-1	10^{-7}	20.2	1.52	1.22
PCCO-1	10^{-7}	20.4	0.98	0.78
SCCO-1	10^{-7}	17.0	2.9	2.32
SCCO-1	10^{-7}	17.6	1.7	1.36
SCCO-1	10^{-7}	17.7	1.4	1.12
SCCO-1	10^{-7}	17.8	1.1	0.88
SCCO-1	10^{-7}	17.9	0.9	0.72

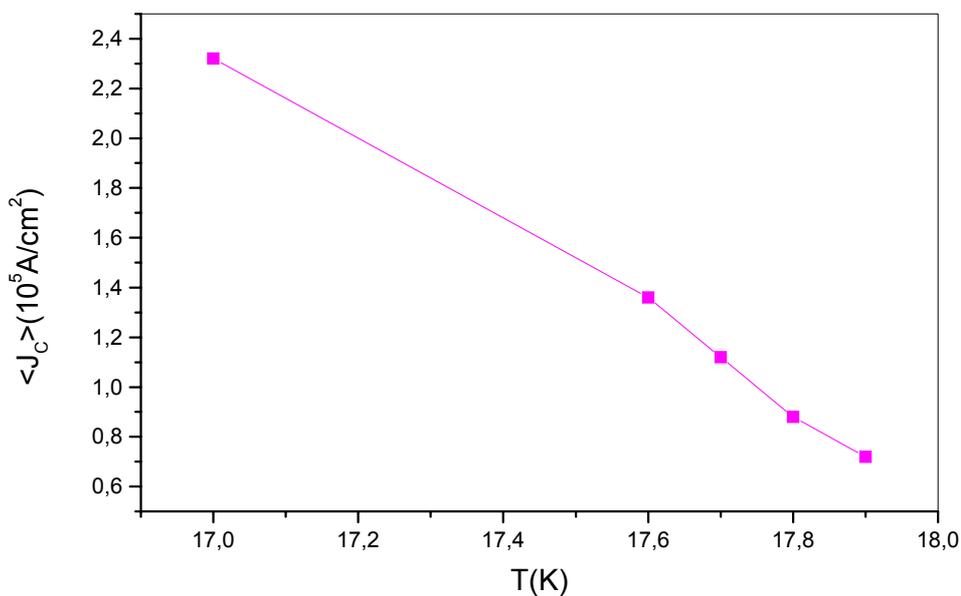


Gráfico 5.31 - Valores da densidade de corrente crítica média para o SCCO-1;

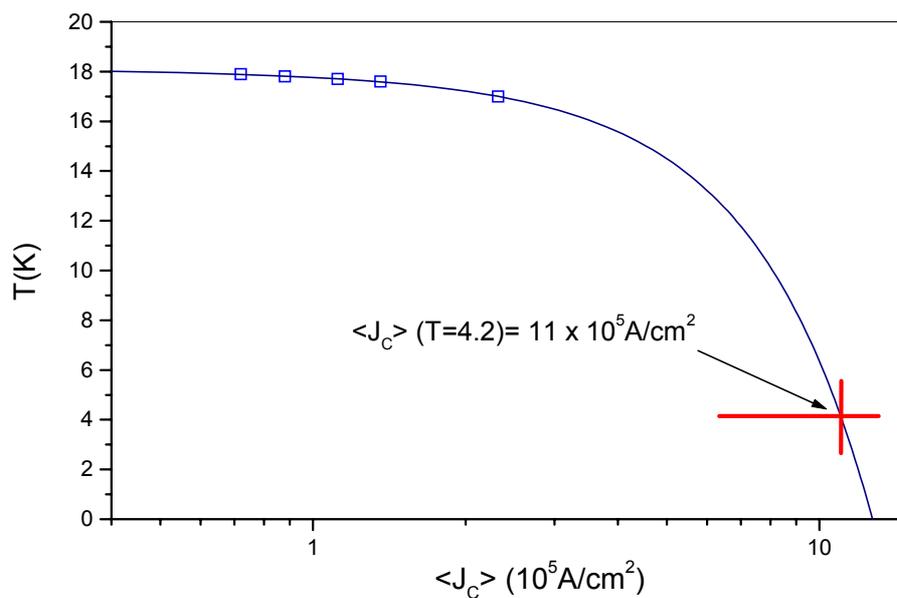


Gráfico 5.32 - Considerando variação quadrática com T , encontramos para o filme de SCCO-1 um valor para $\langle J_c \rangle$ similar ao do NCCO

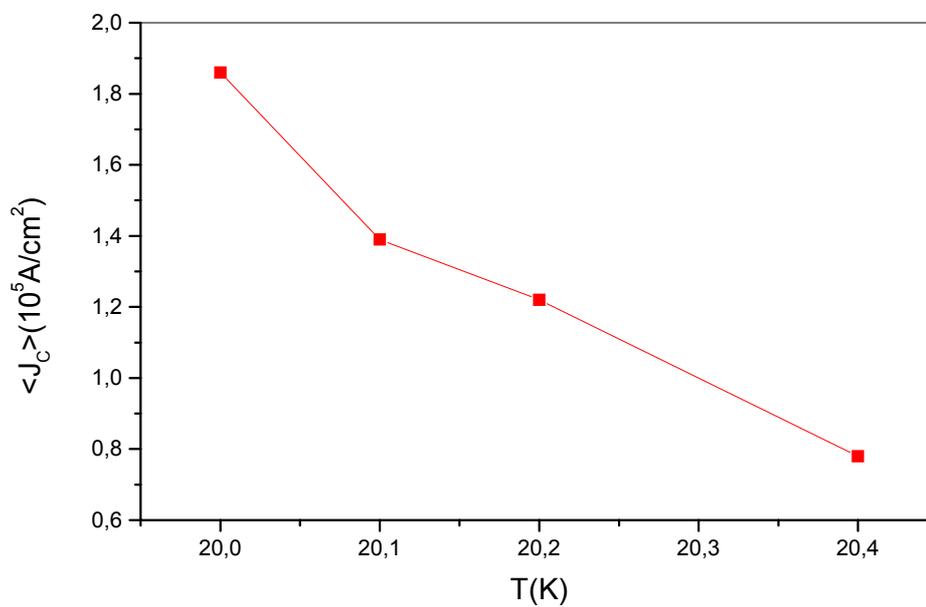


Gráfico 5.33 - Valores da densidade de corrente crítica média para o PCCO-1.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho de mestrado abordamos as caracterizações estruturais, elétricas e magnéticas de filmes finos supercondutores, *hole-doped* e *electron-doped*, crescidos pela técnica de deposição por laser pulsado (PLD). Analisamos o comportamento de 7 amostras, sendo duas de YBCO, duas de PCCO, duas de SCCO e uma de Nb. Os resultados obtidos a partir desta última (que foi crescida pela técnica de *sputtering*) foram utilizados como referência. Todas as amostras foram crescidas no *Center for Superconductivity Research*, da Universidade de Maryland, em College Park, EUA.

Para a execução de parte do projeto proposto (parte da caracterização magnética e elétrica), desenhamos e construímos o sistema experimental e a sua eletrônica associada. Também, escrevemos os programas de aquisição de dados (utilizando como plataforma o sistema HP-VEE) e de análise dos mesmos. Neste último caso, os dados obtidos de mútua-indutância foram tratados numericamente para obter o comportamento da profundidade de penetração magnética, $\lambda(T)$.

Medidas de susceptibilidade magnética AC como função do campo excitador, h_{AC} , permitiram determinar por outra técnica a caracterização magnética das amostras, assim como o valor da densidade de corrente crítica média, $\langle J_C \rangle$, para várias temperaturas. Estas medidas foram realizadas no magnetômetro *SQUID-MPMS*. Entretanto, o valor máximo possível para h_{AC} que esse equipamento permite utilizar (3.8 Oe) limitou esta análise a algumas temperaturas perto de T_C . Os valores obtidos para $\langle J_C \rangle$ são inéditos para os materiais PCCO e SCCO. Considerando a variação de $\langle J_C \rangle$ para o PCCO e considerando dependência quadrática com a temperatura encontramos que o seu valor extrapolado para $T = 4.2$ K está de acordo com aquele tabelado para o outro membro na forma de filme fino da série *electron-doped*, o NCCO. Através de medidas de χ_{ac} versus T , também realizadas no magnetômetro SQUID, foi possível verificar que as amostras apresentam transições relativamente largas o que denota a presença de *weak links*.

As medidas de transporte mostraram transições relativamente estreitas. A dependência da resistência da região normal com a temperatura confirma o tipo de dopagem dos filmes, i.e., dependência linear para amostras do tipo *hole-doped*, e dependência quadrática para *electron-doped*. Neste tipo de experimento, estamos caracterizando aquele material que se encontra no caminho da corrente de percolação e não o material de toda a amostra, pelo que a validade deste resultado é relativa. Assim, a

medida magnética é mais apropriada, já que ela dá uma resposta da amostra como um todo.

A caracterização estrutural das amostras, realizada através de medidas de difração de raios-x (DRX) e de microscopia eletrônica de varredura (MEV) associada com a técnica de EDX (análise química local), confirmaram a presença de segundas fases nas amostras e a estrutura de *weak links* evidenciada nas medidas magnéticas.

Como vimos ao longo deste trabalho, $\lambda(T)$ é uma grandeza de vital importância, já que a sua dependência com a temperatura, com o campo magnético aplicado e com o nível de dopagem, está diretamente associada com a densidade dos estados de energia dos portadores do estado supercondutor. Esta informação é essencial para a verificação dos modos de emparelhamento eletrônicos e na formulação de mecanismos que expliquem a supercondutividade. Também, $\lambda(T)$ é um parâmetro chave na determinação da resposta e das propriedades coletivas da rede de vórtices de Abrikosov, pelo que a disponibilidade desta técnica no laboratório é de fundamental importância.

O cálculo do $\lambda(T)$ foi realizado apenas para aquelas amostras que evidenciaram a melhor qualidade, tanto magnética quanto estrutural (amostras PCCO-1 e SCCO-1). Como pode ser verificada na literatura, a simetria de emparelhamento (*pairing symmetry*) nos cupratos supercondutores tem sido durante anos um assunto de intensa controvérsia. A razão fundamental disso tem sido que os resultados apontados pelas diversas técnicas (*quasi-particle tunneling*, NMR, ARPES, $\lambda(T)$) têm sido altamente dependentes do modelo adotado, tendo levado, na maioria das vezes, a resultados contraditórios, especialmente quando se referem aos HTS do tipo *electron-doped*. Dessa maneira, a simetria de emparelhamento nos HTS é ainda uma questão em aberto, e a pergunta básica é: em qual grau é universal a simetria do tipo *d-wave* do parâmetro de ordem nos cupratos supercondutores? O principal argumento, para afirmar que o tipo de emparelhamento dominante nos cupratos deve ser *d-wave*, está relacionado com os modelos de banda única dos planos CuO_2 nos quais a simetria *elétron-buraco* é uma propriedade intrínseca. Acreditamos que medidas de $\lambda(T)$ possam, quando corretamente realizadas, dar uma contribuição significativa a esta questão. O tipo de técnica que aqui utilizamos para determinar $\lambda(T)$ é simples e de baixo custo quando comparada com aquelas disponíveis, constituindo uma vantagem óbvia sobre as demais. Por outro lado, a maioria das técnicas para a determinação da simetria do parâmetro de ordem precisa

ser realizada sobre amostras monocristalinas, enquanto que no nosso caso, elas podem ser realizadas em filmes finos, mais fáceis de serem obtidos.

Técnicas sensíveis à fase do parâmetro de ordem têm permitido recentemente obter resultados conclusivos sobre a simetria de emparelhamento dos HTS. Entre estas técnicas podemos citar: interferometria de SQUID, modulação de junções Josephson e magnetometria de tri e quadricristais realizada com microscópio de varredura SQUID (*SSM-Scanning SQUID Microscopy*). Uma característica comum destes experimentos é que, em lugar de se basear na determinação quantitativa da magnitude da corrente Josephson, elas buscam uma evidência qualitativa da supercondutividade não-convencional: a mudança de sinal na corrente crítica Josephson.

Experimentos não-sensíveis à fase do parâmetro de ordem têm levado a resultados contraditórios para os HTS do tipo *electron-doped*, NCCO e PCCO. Por exemplo, a profundidade de penetração magnética *in-plane*, $\lambda_{ab}(T)$, têm sido mostrada como tendo dependência exponencial, associada à simetria *s-wave*^[43,44,45,46], mas também tem sido mostrada como tendo dependência com uma lei de potência, sugerindo linhas nodais no *gap* de energia^[47, 48]. Medidas de $\lambda(T)$ podem ser complicadas nestes materiais, pelo fato de que podem apresentar um espalhamento que vai mudar o seu comportamento, da dependência com T para T², e pelo paramagnetismo do Nd⁺³ no NCCO.

O cálculo de $\lambda(T)$ para a amostra de PCCO-1 evidenciou emparelhamento *s-wave*, o que está de acordo com resultados anteriores da literatura. Vale ressaltar que a qualidade estrutural do filme PCCO-1 é excelente, como verificado através de medidas de DRX e MEV-EDX. Isto garante a validade do nosso resultado para $\lambda(T)$. Um outro membro da família *electron-doped*, o NCCO, quando estudado através de técnicas não-sensíveis à fase do parâmetro de ordem, tem sido reportado na literatura^[44] como tendo emparelhamento do tipo *s-wave*, o que está de acordo com o nosso resultado para o PCCO. Entretanto, recentemente, a partir de técnica sensível à fase do parâmetro de ordem, denominada SSM, Tsuei *et al.*^[38] reportaram que ambos materiais, PCCO e NCCO, têm emparelhamento do tipo *d-wave*.

O nosso cálculo de $\lambda(T)$ para a amostra SCCO-1 evidenciou emparelhamento do tipo *d-wave*, o que está de acordo com a universalidade deste comportamento tanto para supercondutores *hole-doped* quanto para *electron-doped*^[8,38]. Entretanto, como mencionado anteriormente, a presença de impurezas pode ocasionar espalhamento, o

que levaria a $\lambda(T)$ a ter dependência com T^2 em lugar de T , mascarando o emparelhamento *s-wave* e mostrando um aparente emparelhamento *d-wave*. Em geral o nível de impurezas necessário para acontecer esse espalhamento deveria levar à supressão de T_C , entretanto, há informação na literatura de que em filmes finos aparece o comportamento T^2 , mas sem evidenciar supressão de T_C ^[42]. Assim, dado que a amostra SCCO-1 apresentou uma microestrutura com segundas fases, o seu comportamento *d-wave* poderia não ser intrínseco, e estaria relacionado ao fenômeno de espalhamento mencionado anteriormente.

Finalmente, e com o objetivo de verificar o correto funcionamento do sistema experimental que permite o cálculo de $\lambda(T)$, realizamos medidas em filmes de nióbio. As mesmas apontaram que este material apresenta emparelhamento do tipo *s-wave*, como esperado^[10].

Devido à presença do *background*, não realizamos o cálculo de $\lambda(T)$ para o filme de YBCO. Entretanto, sabemos como eliminá-lo através do uso de carretéis de quartzo ou safira. Esta inovação, por ser demorada e de alto custo deverá ser introduzida numa etapa posterior após a finalização deste projeto de mestrado.

Os resultados obtidos para a dependência de $\lambda(T)$, para ambos tipos de amostras de PCCO e SCCO deverão ser verificados com o estudo de novas amostras. Entretanto, o objetivo proposto neste trabalho de mestrado, quanto ao estudo estrutural, elétrico e magnético das mesmas, e quanto à montagem da técnica experimental necessária para a obtenção do $\lambda(T)$, foram plenamente atingidos.

Finalmente, gostaríamos de ressaltar que deste projeto de mestrado resultaram as seguintes publicações:

1. A. J. C. Lanfredi, J. P. Rino, and F. M. Araujo-Moreira; *Magnetic penetration depth of $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ and $Sm_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ electron-doped superconductors*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226**, 288-289 (2001).
2. F. M. Araújo-Moreira, P. N. Lisboa Filho, A. J. C. Lanfredi, S. M. Zanetti, E. R. Leite, W. A. Ortiz, E.R.Leite, A.W. Mombru, L. Ghivelder, Y.G. Zhao, and V. Venkatesan; *The Search for Superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_{7-d}$* , invited paper to the VI M²S International Conference, Houston, Texas (EUA), Physica C **341**, 413-416 (2000).
3. F. M. Araujo-Moreira, P. N. Lisboa-Filho, A. J. C. Lanfredi, W. A. Ortiz, S. M. Zanetti, E. R. Leite, A. W. Mombrú, L. Ghivelder, Y. G. Zhao, and V. Venkatesan; *Structural, thermal and magnetic properties of Pr-123 polycrystalline and thin films superconductors*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226**, 283-284 (2001).

4. A. J. C. Lanfredi, J. P. Rino, and F. M. Araujo-Moreira; *Magnetic properties of electron-doped superconductors* (em preparação, a ser submetido ao Physica C).
5. A. J. C. Lanfredi, J. P. Rino, and F. M. Araujo-Moreira; *Simetria de emparelhamento nos supercondutores de alta temperatura crítica*: (em preparação, a ser submetido à Revista Brasileira de Ensino de Física, 2001).

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Kittel, C. **Introduction to solid state physics**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- [2] Tinkham, M. **Introduction to Superconductivity**. New York: MacGraw-Hill, 1980.
- [3] Poole Jr., C. P.; Farach, H. A.; Creswick, R. J. **Superconductivity**. San Diego: Academic Press, 1995.
- [4] Araújo-Moreira, F.M., **Efeitos da Granularidade em Óxidos Supercondutores Sinterizados e Texturizados do tipo YBa₂Cu₃O_{7-δ}**, 1995. Tese (Doutorado)-Departamento de Física, Universidade de São Carlos, São Carlos, 1995.
- [5] Destefani, C.F. **Supercondutividade à baixas temperaturas**, 2000. Monografia (qualificação de doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.
- [6] Poole Jr., C.P. **Handbook of Superconductivity**. San Diego, Academic Press, 2000.
- [7] Maple, M. B. High-temperature superconductivity, **Journal of Mag. And Mag. Materials**, Amsterdam, v.177, p. 18-30, jan. 1998.
- [8] TSUEI, C.C.; KIRTHLEY, J.R. Pairing Symmetry in cuprate superconductors. **Review of Modern Physics**, College PK, v. 72, p. 969-1016, out. 2000.
- [9] MAISER, E. *et al.* Pulsed-laser deposition of Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} thin films and the effect of high-temperature post-annealing. **Physica C**, Amsterdam, v. 297, p. 15-22, mar. 1998.
- [10] PENG, J. L. et al. Concentration range for superconductivity in high-quality Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} thin films. **Physical Review B**. College PK, v. 55, p. 6145-6148, mar. 1997.
- [11] TOKURA, Y.; TAKAGI, H.; UCHIDA, S. A superconducting copper oxide compound with electrons as the charge carriers. **Nature**, London, v. 337, p.345, jan. 1989.
- [12] TAKAGI, H.; UCHIDA, S.; TOKURA, Y. Superconductivity produced by electron doping in CuO₂-layered compounds. **Physical Review Letters**, College PK, v. 62, p. 1197, mar. 1989.
- [13] JIANG, W. *et al.* Anomalous Transport Properties in Superconducting Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4±δ}. **Physical Review Letters**. College PK, v. 73, p. 1291-1294, ago. 1994.
- [14] SLEIGHT, A.W. Chemistry of high-temperature superconductors. **Science**, New York, v.242, p. 1519-1527, dez. 1988.

-
- [15] FELNER, I. *et al.* Effect of Ga substitution on the superconducting properties of the electron-doped system: Nd-Ce-Cu-O. **Physical Review B**, College PK, v. 40, p. 11366-11369, dez.1989.
- [16] AYOUB, N. Y. *et al.* A comparative compositional study of $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ electron-doped superconductors. **Physica C**, Amsterdam, v. 165, p. 469-474, fev. 1990.
- [17] MARKERT, J. T. *et al.* Two new electron cuprate superconductors, $\text{Pr}_{1.85}\text{Th}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ and $\text{Eu}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$, and properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_{4-y}$. **Physica C**, Amsterdam, v. 158, p.178-182, abr. 1989.
- [18] WHITE, R.M.. **Quantum theory of magnetism**; Berlin:Springer Verlag, 1985.
- [19] MARTON, L; **Methods of experimental physics: electrical, magnetic and optical properties**. New York: Academic Press, 1959.
- [20] VAN DUZER, T. **Principles of superconductive devices and circuits**. New York:Elsevier, 1981.
- [21] GÖMÖRY, F. Characterization of high-temperature superconductors by AC susceptibility measurements. **Superconductor Science & Technology**, Bristol, v. 10, p. 523-542, ago. 1997.
- [22] MAXWELL, E.; STRONGIN, M. Filamentary structure in superconductors. **Physical Review Letters**, College PK, v. 10, p.212, 1963.
- [23] CLEM, J.R. Granular and superconducting-glass properties of the high-temperature superconductors. **Physica C**, Amsterdam, v. 153, p. 50-55, 1988.
- [24] DREWS, A.R. *et al.* Phase segregation of cerium in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$. **Physica C**, Amsterdam, v. 200, p. 122, 1992.
- [25] SKELTON, E. F. *et al.* Direct observation of microscopic inhomogeneities with energy-dispersive diffraction of synchrotron-produced x-rays. **Science**, New York, v. 263, p. 1416-1418, mar. 1994.
- [26] FOURNIER, P. **Pulsed laser deposition system for electron-doped cuprates**. Disponível em:< [URL:http://www.csr.umd.edu/csrpage/research/](http://www.csr.umd.edu/csrpage/research/)>. Acesso em: 01 dez. 2000.
- [27] CHRISEY, D.B.; HUBLER, G.K. **Pulsed laser deposition of thin films**, NewYork: J.Wiley & Sons, 1994.
- [28] ZANNETI, S.M. Laboratório. Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), Notas internas.São Carlos:UFSCar, 2000.
- [29] Eletrônica Básica II , Escola Técnica Prof. Everardo Passos, São José dos Campos. Notas:Apostila de curso, 1992.

-
- [30] EVETTS, J. **Concise encyclopedia of magnetic & superconducting materials**, Oxford: Pergamon Press, 1992.
- [31] JEANNERET, B. *et al.* Inductive conductance measurements in two-dimensional superconducting systems. **Applied Physics Letters**, v. 55, p. 2336-2338, nov. 1989.
- [32] FIORY, A. T.; HERBARD, A.F. in *Inhomogeneous Superconductors—1979*, edited by D. U. Gubser, T. L. Francavilla, S. A. Wolf, and J. R. Leibowitz, AIP Conference Proceedings No. 58 (American Institute of Physics, New York, 1979), p. 293.
- [33] HERBARD, A. F.; FIORY, A.T. Evidence for the Kosterlitz-Thouless transition in thin superconducting aluminum films. **Physical Review Letters**, College PK, v. 44, p. 291-294, 1980.
- [34] FIORY, A. T. *et al.* Penetration depths of high-Tc films measured by 2-coil mutual inductances. **Applied Physics Letters**, v. 52, p.2165-2167, jun. 1988.
- [35] LIN, Z. H. *et al.* Temperature dependence of the penetration depth of YBa₂Cu₃O_{7-δ} films near T_c. **Europhysics Letters**, v. 32, p. 573-578, 1995.
- [36] ALFF, L. *et al.* Determination of the order parameter symmetry in hole and electron doped cuprate superconductors. **Physica B**, v. 284, p. 591-592, jul. 2000.
- [37] WU, D. H.; MAO, J.; ANLAGE, S.M. Pairing symmetry and electrodynamics of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ}, Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄, and Nb. **Journal of Superconductivity**, v. 8(6), p. 743-748, dez. 1995.
- [38] TSUEI, C. C.; KIRTHLEY, JR. Phase-sensitive evidence for d-wave pairing symmetry in electron-doped cuprate superconductors. **Physical Review Letters**, College PK, v. 85, p. 182-185, jul. 2000.
- [39] ALFF, L. *ET. Al.* Low-temperature anomalies of the superconducting properties of Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}. **Physica B**, v. 284, p. 999-1000, jul. 2000.
- [40] SCALAPINO, D. J. The case for d(X(2)-Y(2)) pairing in the cuprate superconductors. **Physics Reports**, v. 250, p. 320-365, jan. 1995.
- [41] ANLAGE, S.M. *et al.*; Measurements of the temperature dependence of the magnetic penetration depth in YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconducting thin films. **Physical Review B**, v. 44, p. 9764-9767, nov. 1991
- [42] BRANDOW, B. Characteristic Features of the Exotic Superconductors, **Physics Reports**, Amsterdam, v. 296, p. 2-63, mar. 1998.
- [43] WU, D. H. *et al.* Temperature-dependence of penetration depth and surface-resistance of Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄. **Physical Review Letters**, v. 70, p. 85, 1993.

-
- [44] ANDREONE, A. A. *et al.* Temperature-dependence of the penetration depth in Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-δ} superconducting thin-films. **Physical Review B**, College-Park, v. 49, p. 6392-6394, mar. 1994
- [45] ANLAGE, S. M. *et al.* Electrodynamic of Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄ – comparison with Nb and YBa₂Cu₃O_{7-δ}, **Physical Review B**, College-Park, v. 50, p. 523-535, jul. 1994.
- [46] ALFF, L. *et al.* Anomalous low temperature behavior of superconducting Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}. **Physical Review Letters**, College-Park, v. 83, p. 2644-2647, set. 1999.
- [47] KOKALES, J. D. *et al.* Microwave Electrodynamic of Electron-Doped Cuprate Superconductors. **e-print cond-mat/0002300** (2000). Disponível em: < [URL: http://xxx.if.usp.br/pdf/cond-mat/0002300/](http://xxx.if.usp.br/pdf/cond-mat/0002300/)>. Acesso em: dez. 2000.
- [48] PROZOROV *et al.*, Evidence for nodal quasiparticles in electron-doped cuprates from penetration depth measurements. **e-print cond-mat/0002301** (2000). Disponível em: < URL: <http://xxx.if.usp.br/pdf/cond-mat/0002301/>>. Acesso em: dez. 2000