

Universidade Federal de São Carlos

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Programa de Pós-Graduação em Física

Interação entre a *Matéria de Vórtices* e arranjos minimamente ordenados de defeitos de aspecto colunar em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Juliana Sens Nunes

Orientador: Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz

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

São Carlos

Fevereiro de 2005

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

N972im

Nunes, Juliana Sens.

Interação entre a Matéria de Vórtices e arranjos minimamente ordenados de defeitos de aspecto colunar em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / Juliana Sens Nunes. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

75 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Supercondutividade. 2. Matéria de Vórtices. 3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. I. Título.

CDD: 530.623 (20^a)

Agradecimentos

- Ao professor Dr. Wilson Aires Ortiz, por ter permitido fazer parte deste trabalho e ter zelosamente me orientado. É uma honra e um prazer fazer parte deste grupo de pesquisas, estar ao lado de pessoas tão qualificadas e tão amáveis.

- Ao professor Dr. Wagner de Assis Cangussu Passos, pela ajuda durante este trabalho, estando sempre disponível e disposto a ensinar. Um grande amigo!

- A todos os amigos no Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, alunos, técnicos e professores. Agradeço especialmente o Rogers, por ter cedido as excelentes amostras de YBCO.

- Aos amigos, técnicos e professores Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas, pela ajuda na deposição de ouro por "sputtering" usado nos contatos elétricos das minhas amostras.

- À minha família aqui em São Carlos, queridos líderes e irmãos da Igreja Batista da Lagoinha, pelo carinho, pelas orações, clamores e jejuns. Sem vocês não teria conseguido. Obrigada por tudo, amo vocês!

- Ao meu pai e minha mãe, por terem investido tanto em mim sempre. Obrigada por serem um colo para onde posso correr a qualquer hora, sempre que precisar sei que estarão aí pra mim, agüentado firme a saudade. Dani, obrigada pelas orações e enorme amizade. Sei que tenho a melhor família que Deus poderia me dar!

- Ao Mario, meu amigo, meu querido, meu companheiro, meu futuro esposo. Crescemos juntos nestes dois anos, agradeço a Deus por cada segundo ao seu lado. Obrigada também a todos da família Kapp, nossos queridos intercessores.

- Ao amor maior e dono da minha vida: Jesus Cristo. Toda honra, todo louvor e toda glória sejam dadas a Ele, meu melhor amigo. Faço minhas as palavras do apóstolo Paulo:

“Ó profundidade da riqueza, tanto da sabedoria como do conhecimento de Deus! Quão insondáveis são os seus juízos e quão inescrutáveis, os seus caminhos! Quem, pois, conheceu a mente do Senhor? Quem foi seu conselheiro? Ou quem primeiro deu a ele para que lhe venha a ser restituído? Porque dele, por meio dele, e para ele são todas as coisas. A ele, pois, a glória eternamente. Amém!”

(Romanos 11:33-36)

...obrigada, Pai!

“Eu é que sei os pensamentos que tenho a vosso respeito, diz o Senhor; pensamentos de paz e não de mal, para vos dar o fim que desejais. Então me invocareis e passareis a orar a mim e eu vos ouvirei. Buscar-me-eis e me achareis quando me buscardes de todo vosso coração. Serei achado de vós, diz o Senhor, e farei mudar a vossa sorte;”

(Jeremias 29:11-14)

Resumo

Neste trabalho estudamos a interação da *Matéria de Vórtices* com defeitos colunares em amostras supercondutoras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nestas amostras, preparadas por rota química *Sol-gel*, a granularidade é delicadamente controlada de forma que a secção reta média dos grãos é razoavelmente constante, e a penetração das linhas de fluxo magnético tenha aspecto colunar.

Através de medidas magnéticas e de transporte elétrico, construímos o diagrama de fases magnéticas da amostra estudada, determinando campo crítico superior, linha de irreversibilidade, e linha em que os vórtices alojados nas colunas intergranulares perdem coerência longitudinal, à qual chamamos de $H^*(T)$.

Medidas de suscetibilidade magnética-AC e de resistência elétrica através da técnica de 6 terminais, permitiram a determinação de $H^*(T)$. Os resultados confirmam que acima de T^* há uma quebra de coerência e os vórtices se comportam como “panquecas”, segundo o *modelo de Clem*, e abaixo de T^* , a respeito do movimento viscoso, a coerência longitudinal é mantida. A linha experimental $H^*(T)$ também foi ajustada teoricamente, confirmando que se trata de uma linha de mudança de coerência tridimensional dos vórtices, para quase bi-dimensional das “panquecas”.

Devido à existência de diversos sistemas supercondutores com defeitos de aspecto colunar que também apresentam a linha $H^*(T)$, como por exemplo o MgB_2 deficiente em Mg , cujos resultados motivaram este trabalho, é útil compará-los na expectativa de observar algum tipo de comportamento universal. Assim, normalizamos o diagrama de fases magnético com dados de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e de MgB_2 , e pudemos

constatar que realmente há uma grande semelhança entre os dois sistemas estudados, o que se deve às similaridades microestruturais entre ambos, mas não à qualquer característica intrínseca dos materiais supercondutores, que são muito diferentes entre si.

Abstract

In this work we have studied the interaction of *Vortex Matter* with columnar defects in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconducting samples. In these samples prepared by a *Sol-gel* chemical route, the granularity is delicately controlled so that the average cross section of grains is reasonably constant and the penetration of magnetic flux lines is columnar-like.

Using magnetic and transport measurements we have constructed the phase diagram of the studied sample, determining the higher critical field, the irreversibility line, and the line where the pinned vortices lose longitudinal coherence which we call $H^*(T)$.

AC-susceptibility and 6-terminal transport measurements were used to determine $H^*(T)$. The results confirm that, above T^* there is a break of longitudinal coherence and the vortices behave like "pancakes" according to *Clem's model*, whereas below T^* the longitudinal coherence is maintained. The experimental line $H^*(T)$ was theoretically adjusted, confirming that it is a line of change from the three-dimensional coherence of the vortices, to an almost two-dimensional of the "pancakes".

Due to the existence of a variety of superconducting systems with columnar-like defects that also present the line $H^*(T)$, as for example Mg-deficient MgB_2 , it is useful to compare them with the hope that some type of universal behavior can be observed. The normalized magnetic phase diagram with data of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and MgB_2 revealed the expected similarity between the two systems studied, due to microstructural

similarities between both and not to any intrinsic characteristic of the superconducting materials, that are very different among themselves.

Sumário

INTRODUÇÃO

1 SUPERCONDUTIVIDADE DO TIPO II

1.1 Estado Misto

1.2 Quantização do Fluxo

1.3 Modelo de Bean

1.4 Modelo de Clem

1.5 Granularidade e *Weak-Links*

1.6 Linha de Irreversibilidade

1.7 Sistemas Supercondutores com Estreita Distribuição de Correntes

Críticas Intergranulares

2 MÉTODOS E MEDIDAS

2.1 Medidas Magnéticas

2.1.1 Medidas de Magnetização

2.1.2 Medidas de Suscetibilidade

2.1.3 Medidas de Relaxação

2.2 Medidas de Transporte

2.3 Difração de Raios-X

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

3 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 Método *Sol-Gel*

3.2 Método dos Precursores Poliméricos

3.3 Composição do Pó Precursor

3.4 Calcinação e Sinterização

3.5 Microestrutura das Amostras

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito Meissner Paramagnético

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

4.3 Normalização da Linha $H^*(T)$

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Referências Bibliográficas

INTRODUÇÃO

No estado misto de um supercondutor tipo II, as linhas de fluxo magnético quantizado penetram no material coexistindo com o estado supercondutor, formando estruturas cujas propriedades elásticas, térmicas, elétricas e magnéticas assemelham-se às da matéria condensada, justificando-se assim o termo *Matéria de Vórtices (MV)* para denominar o objeto de investigação que caracteriza esse estado. O estudo dessas estruturas, de sua dinâmica própria e das propriedades termodinâmicas que apresentam, é muito atual, estando na essência do trabalho de *Alexei Abrikosov*¹, um dos três laureados com o Prêmio Nobel de 2003, a quem se deve o nome dado à “rede” formada pela *MV* em determinadas condições e vista na Figura 1.

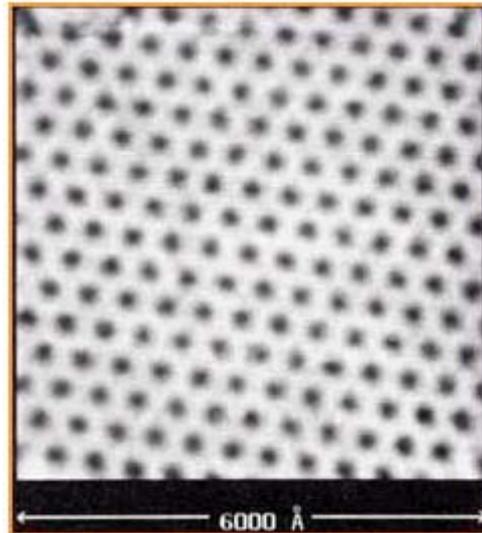


Figura 1: Rede de Abrikosov, isto é, rede hexagonal formada por linhas de fluxo magnético de $H = 1 \text{ T}$, penetrado no material NbSe_2 , com $T = 1.8 \text{ K}$ (microscopia de tunelamento)².

A descoberta, em meados da década de 80, dos supercondutores de altas temperaturas críticas³ (HTS), renovou o interesse pela *MV*. Suas propriedades são fortemente afetadas pela interação com o meio inerentemente complexo dos materiais cerâmicos. Não só por essa complexidade, mas também pela ocorrência do estado supercondutor em temperaturas mais altas do que nos supercondutores convencionais, o diagrama de fases $H \times T$ se revela muito mais rico e intrincado. Por isso mesmo, sua compreensão mais plena tem se constituído em longo e interessante desafio.

Uma limitação importante ao emprego de supercondutores decorre de sua capacidade limitada de transportar correntes no estado misto. Para a produção de dispositivos supercondutores, é interessante que a densidade de corrente crítica J_C suportada pelo material seja da ordem de 10^4 a 10^6 A/cm^2 , especialmente em presença de intensos campos magnéticos⁴. J_C não é uma propriedade intrínseca do supercondutor, mas é fortemente dependente de sua microestrutura. Por sua vez, o movimento de

fluxóides na presença de correntes de transporte é viscoso, e a conseqüente dissipação de energia tende a destruir localmente a supercondutividade⁴, o que pode causar uma rápida passagem de regiões macroscópicas ao estado normal. A maneira mais eficiente de evitar essa passagem catastrófica ao estado resistivo é prevenir a movimentação viscosa dos vórtices, mantendo-os ancorados em poços de potencial. O estudo dos efeitos da interação entre a MV e centros de aprisionamento existentes em uma amostra é tema fartamente desenvolvido, tendo revelado, ao longo da história da supercondutividade aplicada, rotas sistemáticas que têm possibilitado aumentos substanciais na corrente crítica de determinados materiais.

De um modo geral, centros de aprisionamento constituem-se em defeitos no material – tipicamente estruturais ou estequiométricos – que podem ser naturais ou inseridos artificialmente. Dentre os casos mais freqüentes estão a inserção de impurezas ou átomos substitucionais na estrutura; a cristalização imperfeita durante o resfriamento do material produzido; a criação de regiões de acomodação de tensões decorrentes de transições estruturais (e.g., maclas em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$); o excesso ou a deficiência de oxigênio nos cupratos supercondutores. Pode-se descrever o material dotado de centros de aprisionamento como sendo um compósito, formado pela mistura física de dois ou mais materiais, um dos quais seria a matriz supercondutora, na qual se intercalam inclusões, sejam estas de material normal (i.e., não-supercondutor), sejam de materiais com propriedades supercondutoras inferiores às da matriz. A melhora nas propriedades do estado misto de um material dotado de centros de aprisionamento depende de um balanço delicado, que envolve os ganhos pelo ancoramento dos vórtices - que deixam de circular pela matriz supercondutora - mas também os danos causados às propriedades da própria matriz pelas alterações estruturais e/ou estequiométricas associadas à inserção dos defeitos.

Uma maneira eficaz de criar arranjos de centros de aprisionamento em materiais supercondutores, é sua exposição ao fluxo de nêutrons, de íons pesados ou mesmo de elétrons, que deixam um rastro de *defeitos colunares (DCs)* após sua passagem. Exemplos mais recentes⁵⁻⁹ incluem a irradiação por feixes de partículas, e até mesmo a fragmentação de isótopos radiativos previamente implantados na amostra. Todas as alternativas citadas, entretanto, tratam de estruturas de *DCs* tipicamente amorfas. Em alguns casos há falta acentuada de paralelismo das colunas, seja porque o feixe usado na irradiação tem uma abertura angular natural ou, nos casos mais extremos, porque os *DCs* são originados a partir de fragmentação nuclear no interior da amostra, gerando rastros radiais. Além disso, o controle que se possa ter sobre a intensidade do feixe não garante que a separação lateral entre as partículas seja homogênea. Atualmente já estão sendo estudadas estruturas regulares de *DCs* produzidas pela técnica de nanoindentação¹⁰ em filmes finos de diferentes materiais supercondutores. As redes de *DCs* assim formadas podem ser controladas quanto ao “diâmetro” da coluna, o tipo de estrutura (retangular, quadrada, hexagonal) e aos espaçamentos entre colunas vizinhas, com vantagem de terem maior paralelismo entre os *DCs*.

Estudos recentes em nosso grupo de pesquisas nos forneceram resultados muito interessantes da interação da *MV* com o material MgB_2 deficiente em *Mg*. Através de medidas de suscetibilidade magnética-AC foi possível construir uma nova linha de fronteira no diagrama de fases magnéticas do material, a qual chamamos de $H^*(T)$, e que é extrínseca ao material. Acima ou abaixo de $H^*(T)$ a relaxação temporal da magnetização é bastante diferente, o que nos indica que a *MV* tem comportamento distinto nestas duas regiões do diagrama. Semelhanças entre estes resultados, que são apresentados apenas por materiais com *DCs*, e resultados obtidos em *YBCO*, nos

sugerem um comportamento universal da MV através de $H^*(T)$ em materiais com este tipo de defeitos, e foram a motivação deste trabalho de pesquisa.

Nesta dissertação de mestrado, vamos estudar a interação da MV com uma rede de defeitos de aspecto colunar, formados pela sinterização de material granular $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) especialmente selecionado. Assim, o *Capítulo 1* faz uma revisão sobre alguns tópicos em supercondutividade tipo II¹¹, conceitos e modelos relevantes para este trabalho, contextualizando o problema.

O *Capítulo 2* apresenta os métodos e medidas utilizados para caracterizar as amostras, descrevendo brevemente cada técnica.

As qualidades microestruturais do material, já mencionadas anteriormente, são de extrema importância na obtenção de DCs e estudo da interação da MV com estes. Portanto, no *Capítulo 3* descrevemos o processo de produção das amostras estudadas.

No *Capítulo 4* apresentamos e discutimos os resultados obtidos, comparando com resultados e modelos já existentes na literatura. Construímos o diagrama $H \times T$ e discutimos como a interação da MV com os DCs dá origem, nas amostras estudadas, a uma linha de fronteira, $H^*(T)$, cujo significado físico é também tratado no capítulo.

As conclusões e considerações finais a cerca das pesquisas realizadas e descritas nesta dissertação de mestrado estão no *Capítulo 5*.

Capítulo 1

SUPERCONDUTIVIDADE DO TIPO II

Conceitos e modelos

1.1 Estado Misto

A resposta dos materiais supercondutores à aplicação de um campo magnético nos leva a classificá-los em dois tipos: os supercondutores do tipo I e os supercondutores do tipo II, cujas características magnéticas encontram-se ilustradas na Figura 2. Os supercondutores do tipo I somente podem estar no *estado Meissner* ou no estado normal. No *estado Meissner* não há penetração de linhas de fluxo magnético dentro do material supercondutor, que blinda seu interior gerando *supercorrentes*. Existe um determinado valor de campo magnético H , acima do qual a supercondutividade é destruída. Este valor

limiar é denominado campo magnético crítico H_C . A maior parte dos supercondutores metálicos (elementos puros e ligas) é classificado como tipo I.

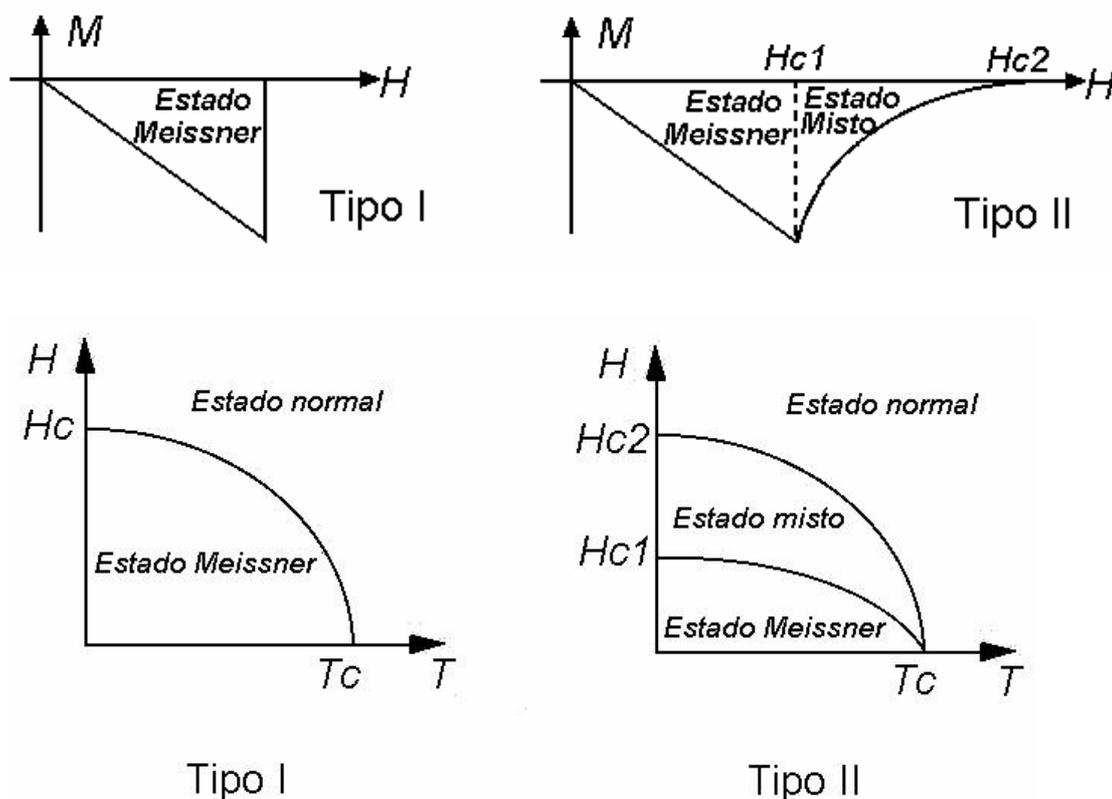


Figura 2: Efeito da aplicação de campo magnético a supercondutores do tipo I e II.

Os supercondutores do tipo II apresentam dois valores de campos magnéticos críticos. A exclusão total do fluxo magnético do interior da amostra, o *estado Meissner*, se dá até um campo H_{C1} (geralmente baixo). Para $H > H_{C1}$ começa a haver penetração de linhas de fluxo magnético no interior da amostra, originando o chamado *estado misto*. Nesta situação haverá, no interior da amostra, regiões supercondutoras e regiões normais. Esta situação persiste até um segundo campo crítico H_{C2} , em geral muito maior que H_{C1} . Para $H > H_{C2}$ o material transita para o estado normal. Os óxidos supercondutores são em geral do tipo II.

Os valores dos campos magnéticos críticos dependem da temperatura. O módulo da magnetização M é máximo em H_{C1} , pois este é o valor máximo de campo magnético que a amostra suporta sem que o campo H aplicado comece a penetrá-la. M volta a ser nula em H_{C2} , acima do qual a amostra está no estado normal.

1.2 Quantização do Fluxo

Em 1950, *V. L. Ginzburg* e *L. D. Landau* propuseram um modo de descrever fenomenologicamente o estado supercondutor através de um parâmetro de ordem complexo $\bar{\psi}(x)$, que sabemos hoje representar a função de onda quântica que descreve o centro de massa de um par de Cooper¹¹, que é o par de elétrons supercondutores e portador de carga num supercondutor. Consideramos que a posição dos elétrons em relação ao centro de massa do par, isto é, o comprimento de coerência ξ , não se altera significativamente. A corrente supercondutora pode ser descrita quanticamente pela equação:

$$\vec{J} = -\frac{iQ\hbar}{2m}[\psi^* \nabla \psi - (\nabla \psi^*)\psi] - \frac{Q^2}{m} \vec{A} |\psi|^2 \quad (1)$$

onde $Q=-2e$, $m=2m_e$, sendo Q a carga, m a massa de um par de Cooper, m_e a massa de cada elétron, e \vec{A} o potencial vetor magnético agindo sobre o supercondutor.

Considerando $\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\phi}$, onde ϕ é a fase de ψ , e substituindo em (1), então podemos reescrever:

$$\vec{J} = -\left[\frac{e\hbar}{m_e} \nabla \phi + \frac{2e^2}{m_e} \vec{A} \right] |\psi|^2 \quad (2)$$

Considerando uma coroa cilíndrica supercondutora, de raios $R_<$ e $R_>$ como na Figura 3, podemos calcular a integral de linha da equação (2), considerando uma curva C bem dentro do supercondutor, como mostra a figura.

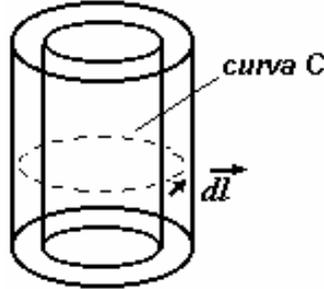


Figura 3: Coroa cilíndrica supercondutora.

Assim, usando $\vec{J} = 0$ em C:

$$\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = -\frac{\hbar}{2e} \oint_C \nabla\phi \cdot d\vec{l} \quad (3)$$

Sabendo que $d\phi = \nabla\phi \cdot d\vec{l}$, e que $\int_S \vec{B} \cdot \hat{n} dA = \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l}$, então temos:

$$\int_S \vec{B} \cdot \hat{n} dA = -\frac{\hbar}{2e} \oint_C d\phi \quad (4)$$

O lado esquerdo da equação (4) corresponde ao fluxo magnético através da linha C, e assim o fluxo magnético Φ_B pode ser escrito como:

$$\Phi_B = -\frac{\hbar}{2e} \Delta\phi \quad (5)$$

A função $\psi(\vec{r})$ deve ser unívoca, cada volta completa em C altera a fase ϕ em 2π , e para apenas uma volta temos:

$$\Phi_0 = -\frac{\hbar}{2e} 2\pi = \frac{h}{2e} \quad (6)$$

que é a definição de um quantum de fluxo magnético ou fluxóide Φ_0 .

Portanto esta descrição da supercondutividade através de um parâmetro de ordem quântico leva à quantização do fluxo magnético, isto é, cada vórtice contém apenas um fluxóide, fato que é comprovado experimentalmente e ilustrado na Figura 4.

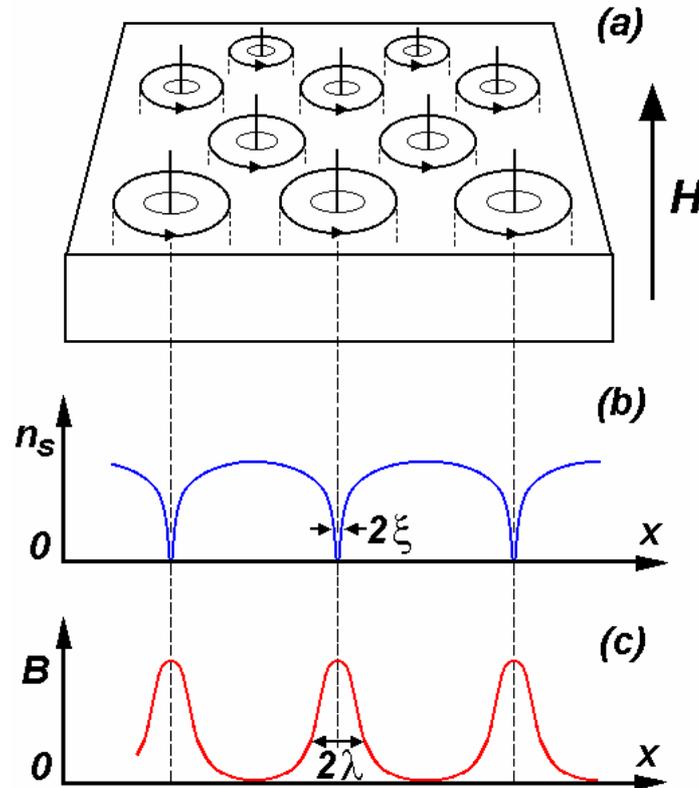


Figura 4: Ilustração da rede de Abrikosov, que consiste em linhas de fluxo quantizadas organizadas em uma rede hexagonal. H é o campo aplicado, B é a indução magnética ($B = \mu_o(H + M)$), n_s é densidade de superelétrons, λ é o comprimento de penetração de London e ξ é o comprimento de coerência.¹²

1.3 Modelo de Bean

A *teoria de London*¹¹ propõe que a exclusão do campo magnético no estado supercondutor se comporta segundo a equação

$$\nabla^2 H = \frac{1}{\lambda_L^2} H \quad (7)$$

conhecida como *equação de London*. O parâmetro λ_L , chamado profundidade de penetração de London, é dado por

$$\lambda_L = \left[\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

onde m é a massa dos superelétrons e n_s é sua densidade. Ao aplicar-se um campo magnético paralelo à superfície da amostra, a intensidade do fluxo penetrado decai exponencialmente com a distância dentro da amostra, como ilustrado na Figura 5. Mas o tamanho e a pureza da amostra, que na verdade influenciam a penetração do campo magnético dentro do supercondutor, não são levados em conta pela a teoria de London.

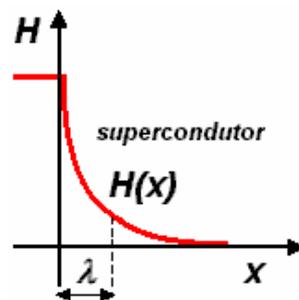


Figura 5: Penetração do campo em uma amostra semi-infinita.

Medidas de magnetização têm um papel importante no desenvolvimento e compreensão dos supercondutores e penetração de fluxo nos mesmos. No estado misto, de um supercondutor tipo II, o campo magnético que penetra na amostra em perfeito equilíbrio termodinâmico resulta em uma magnetização completamente reversível. Mas

a partir de 1930 começaram a ser estudados alguns tipos de supercondutores que apresentavam uma histerese, um efeito irreversível na magnetização, nos quais o efeito Meissner não ocorria completamente. Hoje sabe-se que defeitos na rede cristalina do material provocam a irreversibilidade na magnetização, ancorando linhas de vórtices, prendendo parte do campo magnético dentro do material. A geometria da amostra também tem influência na desmagnetização e irreversibilidade do fluxo magnético.

O *modelo de Bean*¹³ é o modelo de estado crítico mais largamente utilizado no estudo da penetração de fluxo magnético em materiais supercondutores. Modelos de estado crítico assumem, por simplicidade, que a supercorrente presente no material tem sempre seu valor máximo - densidade de corrente crítica $J_C(H)$, e que não há movimentação de vórtices. No modelo de Bean, considera-se J_C independente do campo aplicado. Numa amostra cilíndrica de espessura D , a penetração de um campo aplicado paralelamente à sua superfície decresce linearmente com a distância à superfície devido à lei de Ampère, como é visto na Figura 6.

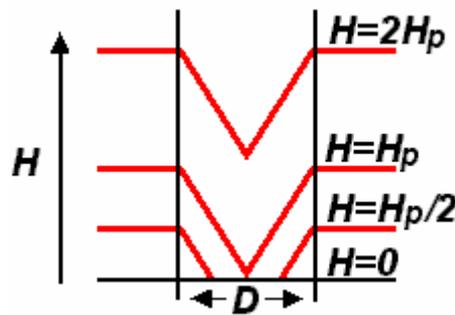


Figura 6: O movimento da frente de fluxo para o modelo de Bean.¹³

A profundidade de penetração Δ , no início do processo de magnetização, é dependente do campo segundo

$$\Delta = \frac{10H}{4\pi J_c}, \quad (9)$$

por isso as curvas de magnetização serão dependentes do tamanho e formato da amostra. Se o menor campo que atinge o centro da amostra é $H=H_p$ e $\Delta=D/2$, então a intensidade do campo a partir do qual em todo o volume da amostra circulam correntes é

$$H_p = \frac{\pi J_c D}{5} \quad (10)$$

A Figura 7, além da magnetização, ilustra a desmagnetização de uma amostra cilíndrica, segundo o *modelo de Bean*^{11,13}. Parte-se de um campo aplicado nulo, elevando-o de $0.5H_p$ para $2.5H_p$, em seguida retirando completamente o campo e seguindo para um valor negativo $-2.5H_p$, então aumentando o campo novamente, associando cada situação com sua respectiva densidade de corrente crítica.

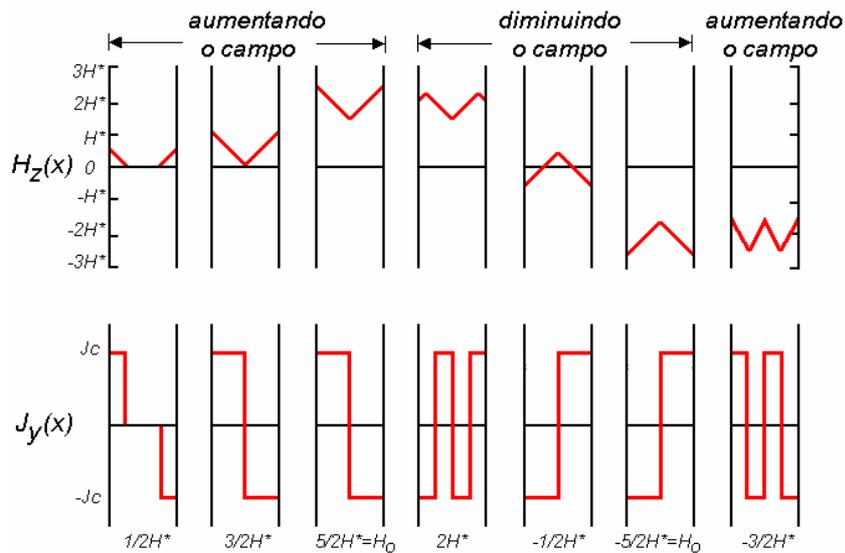


Figura 7: Frente de fluxo e densidade de corrente crítica durante a magnetização e desmagnetização de uma amostra supercondutora cilíndrica, segundo o modelo de Bean^{11,13}. Nos dois gráficos, H_p é representado por H^* .

Observa-se, na desmagnetização, que no momento em que o campo aplicado for $H_z(x)=0$, ainda haverá campo dentro do material, isto é, a magnetização não é nula. Os parâmetros geométricos da amostra influenciam diretamente na magnetização determinada pela história magnética do material.

As curvas de magnetização são obtidas do cálculo da média volumétrica do campo local, dada por

$$\mathbf{B} = \frac{\int \mathbf{H} dv}{\int dv} \quad (11)$$

de onde obtém-se a expressão para o ciclo de histerese, levando em conta a geometria da amostra. Medidas de histerese na magnetização de supercondutores são também utilizadas para calcular J_C . O *modelo de Bean* nos permite fazê-lo, uma vez que considera J_C proporcional a ΔM do *loop* de histerese segundo a relação

$$J_C = \Delta M / d \quad (12)$$

onde d é um parâmetro geométrico característico da amostra e ΔM a diferença entre a magnetização na descida do campo e a correspondente na subida, em unidades eletromagnéticas por volume da amostra.

Para a amostra retangular de lados $2w/\alpha$ e $2w$ (onde α é um parâmetro adimensional) ilustrada na Figura 8, a equação (12) pode ser escrita como

$$J_C = \frac{15\Delta M}{w \left(1 - \frac{\alpha}{3}\right)} \quad (13)$$

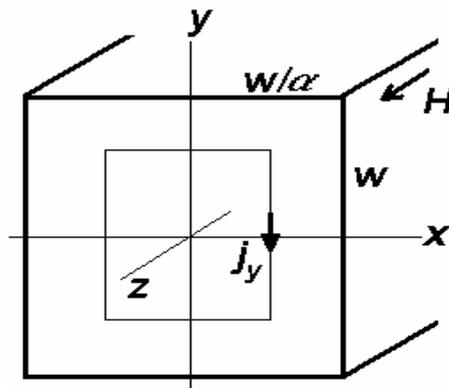


Figura 8: Supercondutor tipo II retangular¹⁴.

1.4 Modelo de Clem

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, muita atenção tem sido dada à anisotropia destes materiais, em especial aos cupratos, nos quais a condutividade elétrica é significativamente maior nos planos de CuO_2 . Na Figura 9 vemos a estrutura cristalina do material $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma cerâmica com estrutura *perovskita*¹¹.

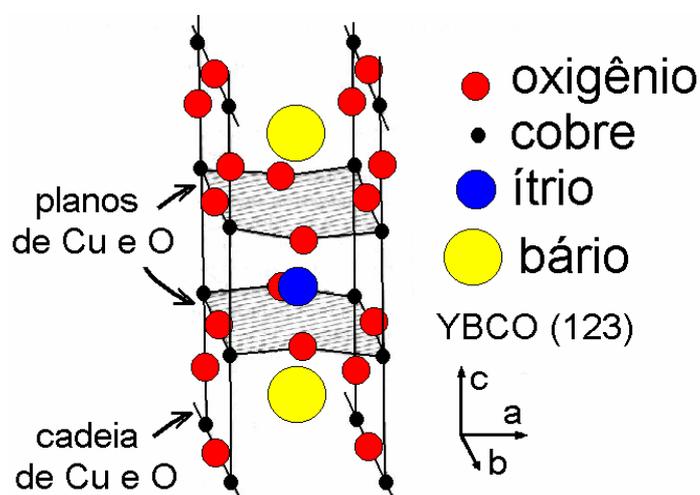


Figura 9: Estrutura cristalina do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

A supercorrente flui preferencialmente nos planos de CuO_2 , e podemos tratar-los como que separados por “planos isolantes”. Diante disso surgiu um modelo que assume que, para dois planos supercondutores separados por um “plano isolante”, o fluxo penetrado pode se comportar como “panquecas” de vórtice. Esta descrição é conhecida como *modelo de Clem*¹⁵, e é ilustrada na Figura 10.

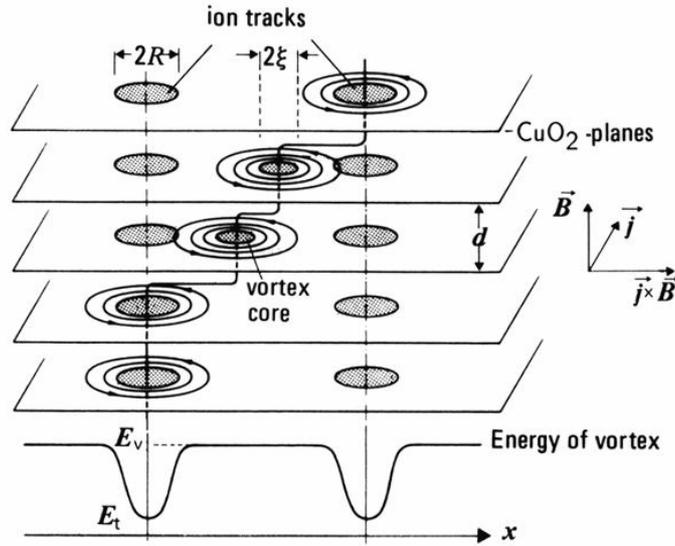


Figura 10: Fluxo penetrado em “panquecas” em um cuprato supercondutor¹⁶.

Segundo o *modelo de Clem* a energia E_v de uma panqueca de vórtice é a soma da energia no centro do fluxóide E_c e da energia E_e do campo magnético e supercorrentes, segundo a equação¹⁶.

$$E_v = E_c + E_e = \frac{\mu_o}{2} H_c^2 \pi \xi_{ab}^2 d + \frac{\Phi_o^2}{\mu_o 4\pi \lambda_{ab}^2} \ln \frac{\lambda_{ab}}{\xi_{ab}} \quad (21)$$

onde d é a separação entre as camadas de CuO_2 , H_c é o campo crítico termodinâmico, ξ_{ab} é o comprimento de coerência e λ_{ab} é o comprimento de penetração de London (ambos no plano de CuO_2 , que coincide com o plano ab).

Na Figura 10 vemos que o campo, na presença de uma corrente, sofre a ação de uma força perpendicular a estas duas últimas. Se o campo está aplicado paralelamente aos *DCs*, que nesta figura são defeitos locais na rede cristalina bombardeada com íons pesados, e perpendicularmente às camadas de CuO_2 , o ancoramento de vórtices é energeticamente mais vantajoso que em qualquer outra situação. Isso ocorre tanto pelo paralelismo dos fluxóides com defeitos, onde o vórtice se acomoda mais facilmente,

como pelo fato das supercorrentes estarem no plano cristalino de maior condutividade do cuprato supercondutor. Mas o *modelo de Clem* também prevê que as panquecas de fluxo podem ser desacopladas, ficando relativamente independentes umas das outras e movendo-se no seu plano, o que faz o vórtice perder coerência tridimensional, o que também está ilustrado na Figura 10. O modelo tem sido largamente utilizado para estudar a *MV* e efeitos de magnetização em materiais supercondutores anisotrópicos com *DCs*, como $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, por exemplo¹⁶⁻¹⁸.

1.5 Linha de Irreversibilidade

Grande parte dos supercondutores do tipo II apresenta efeitos de irreversibilidade e histereses nas curvas de magnetização, relacionados à natureza não homogênea da supercondutividade, decorrente da alta densidade de defeitos de rede e impurezas, afetando a entrada e saída dos vórtices no material. A estes efeitos está associada a chamada de *linha de irreversibilidade*, que é uma linha do diagrama de fases magnéticas $H \times T$, ilustrado na Figura 11.

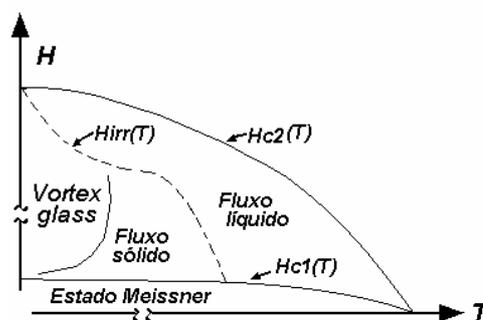


Figura 11: Destaque à linha de irreversibilidade $H_{irr}(T)$, em um esboço do diagrama simplificado de $H \times T$ da *MV* em um supercondutor tipo II.¹¹

No estado misto, as linhas de fluxo magnético penetrado no material se comportam de forma complexa. Por exemplo, a matéria de vórtice pode estar totalmente estática e ordenada (“sólida”), ou se movendo na amostra (“líquida”, “fundida”)¹⁹⁻²¹, como vemos na Figura 12.

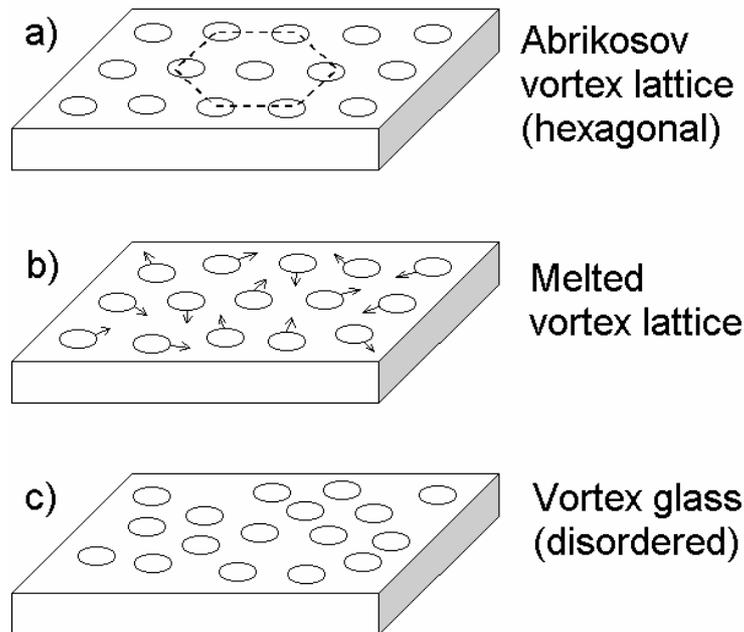


Figura 12: a) vórtices de uma rede hexagonal de densidade uniforme e em equilíbrio, b) rede de vórtices fundida, c) vidro de vórtices (vortex glass).²¹

A literatura existente inclui tratamentos teóricos que propõe ajustes para a linha de irreversibilidade. O reconhecimento da “dimensionalidade” da equação que melhor ajusta a curva de pontos experimentais, identifica a fusão como *quase bidimensional* ($q2D$) ou *tridimensional* ($3D$)²²⁻²⁷.

O ajuste $q2D$ é usado quando há perda de coerência tridimensional nas linhas de fluxo magnético, isto é, o fluxo passa a penetrar no material em forma de “panquecas”, segundo o *modelo de Clem*, e é feito com a equação:

$$H = \alpha \exp(-\beta t) \quad (22)$$

onde H é o campo magnético, α e β são constantes, e $t=T(H)/T(0)$.

Quando não há mudança na dimensionalidade, isto é, o fluxo tende a penetrar no material altamente coerente, e vence a barreira de potencial simultaneamente ao longo de todo o vórtice, usamos o ajuste $3D$. Este é feito segundo a equação:

$$H = \alpha \left(\frac{1-t}{t} \right)^2 \quad (23)$$

onde H é o campo magnético, α é uma constante, e $t=T(H)/T(0)$.

Deste modo, o ajuste da curva experimental da linha de irreversibilidade é de grande interesse no estudo da MV .

1.6 Granularidade e *Weak-links*

Uma das características das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ estudadas neste trabalho, é a estreita distribuição de tamanhos de grãos, que faz com que as regiões intergranulares, que permeiam a amostra de uma face à outra, assemelhem-se a colunas recurvadas de seção reta razoavelmente constante, como ilustrado na Figura 13. Essa característica tem repercussões de grande interesse para a compreensão de mecanismos determinantes para a resposta magnética e a capacidade de transporte de supercorrentes em sistemas permeados por centros de aprisionamento de vórtices.

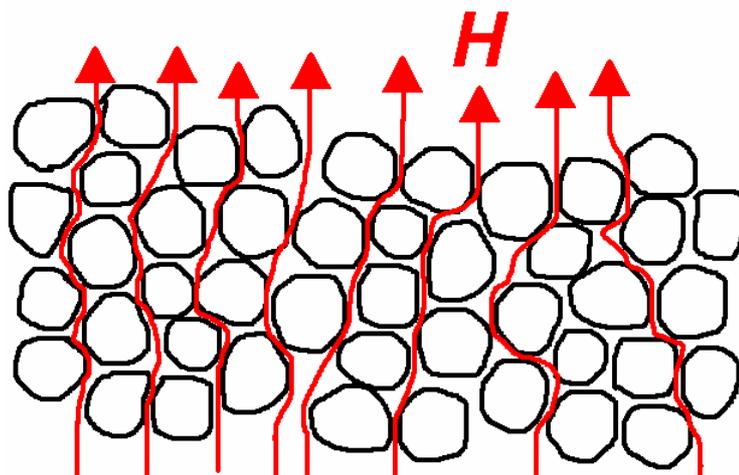


Figura 13: Ilustração de grãos supercondutores, e região intergranular não supercondutora de secção reta razoavelmente constante, penetrada por campo magnético H .

Supercondutores granulares podem ser vistos, de uma maneira simples, como um conjunto de grãos supercondutores colocados em uma matriz não supercondutora (ou fracamente supercondutora), de modo que possamos caracterizar seu comportamento como uma superposição de duas contribuições. Associa-se a contribuição intragranular às propriedades supercondutoras ordinárias, como *efeito Meissner*, resistividade nula etc. O material intergranular apresenta propriedades que também podem ser devidas à supercondutividade do mesmo e/ou às características das ligações fracas (isto é, *weak-links*) entre os grãos supercondutores. Pode-se dizer então, que as propriedades intragranulares são intrínsecas, enquanto as intergranulares são extrínsecas, e dependem das condições de processamento do material.

Em uma escala nanométrica, defeitos localizados como deficiência de oxigênio, impurezas, vacâncias, substituições atômicas, criam essa granularidade. Na escala micrométrica, as propriedades granulares podem surgir a partir de defeitos extensos, como contornos de grãos ou planos de maclas. As ligações fracas entre os grãos podem

ser controladas de forma que a amostra venha a exibir o *efeito Josephson*^{11,26}. Dizemos que os *weak links* são *junções Josephson* se estas obedecerem as *equações de Josephson*.

As *equações de Josephson*^{11,26} relacionam a densidade de corrente J que atravessa a *junção Josephson* e a queda de tensão V nas junções, e são:

$$J = J_c \text{sen } \gamma \quad (24)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{4\pi e V}{h} \quad (25)$$

sendo J_c a corrente crítica da junção, isto é, o máximo valor de corrente transportado através do dispositivo sem queda de tensão correspondente, e γ é a variação, longo da junção, da fase da função de onda que descreve o estado supercondutor.

1.7 Sistemas Supercondutores com Distribuição Estreita de Correntes Críticas Intergranulares

A aplicação de um campo magnético perpendicular à corrente que percorre uma *junção Josephson* afeta sua resposta $I \times V$. É usual definir a frustração f como a razão entre o fluxo aplicado (Φ) e o quantum de fluxo (Φ_0), segundo a equação (26).

$$f = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (26)$$

A dependência da corrente crítica da *junção Josephson*, J_c , com campo magnético aplicado, através da junção é dada pela relação:

$$J = J_c \left(\frac{\text{sen } \pi f}{\pi f} \right) \text{sen } \gamma_0 \quad (27)$$

A dependência que vemos em (26) é conhecida como *Padrão de Fraunhofer*²⁸, e é análoga a relação que rege a difração por fenda extensa, exibida pela intensidade da luz em função da posição do anteparo. A Figura 14 mostra a ocorrência do *Padrão de Fraunhofer* para a corrente crítica de uma amostra granular de Nb, produzida a partir da prensagem de pó selecionado. O comportamento observado está associado à existência de *weak-links* que satisfazem as *equações de Josephson*, e que têm uma estreita distribuição de correntes críticas.

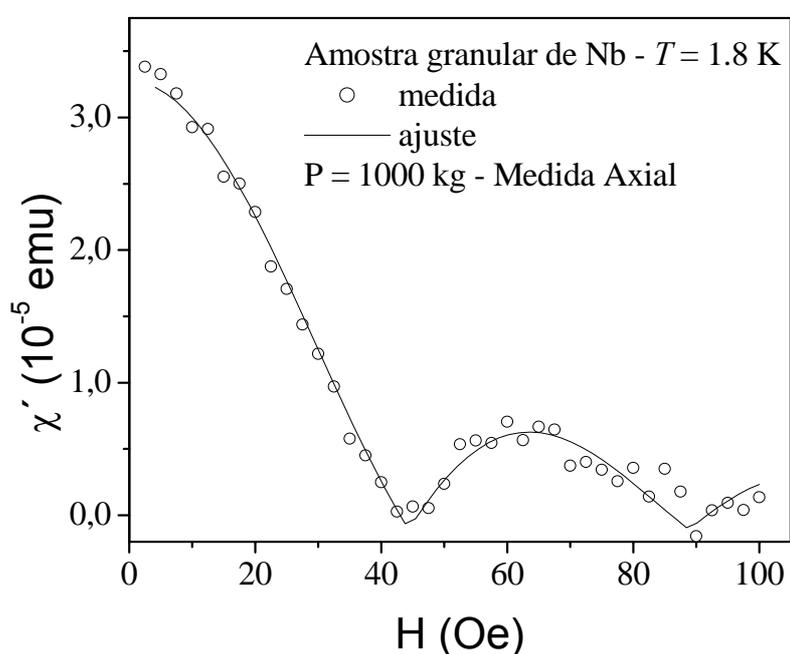


Figura 14: Amostra de Nb, prensada com $P = 1000$ kg, exibindo um padrão típico de Fraunhofer em uma medida axial da susceptibilidade em função do campo magnético²⁸. Medidas de $\chi'(H)$ são interpretadas como medidas indiretas de $J(H)$.

Ainda há outros efeitos interessantes que são observados em sistemas com distribuições estreitas de correntes críticas, como por exemplo o *efeito Meissner Paramagnético*²⁸. Podemos observar este efeito em baixas temperaturas, sob ação de um campo magnético de pequena amplitude, tal que a corrente crítica intragranular não é

ultrapassada. Nesta situação, a suscetibilidade apresenta comportamentos bastante característicos e distintos, dependendo do procedimento realizado para medi-la: *ZFC* (“zero field cooled”) ou *FC* (“field cooled”).

Os procedimentos *ZFC* e *FC* são ilustrados na Figura 15.

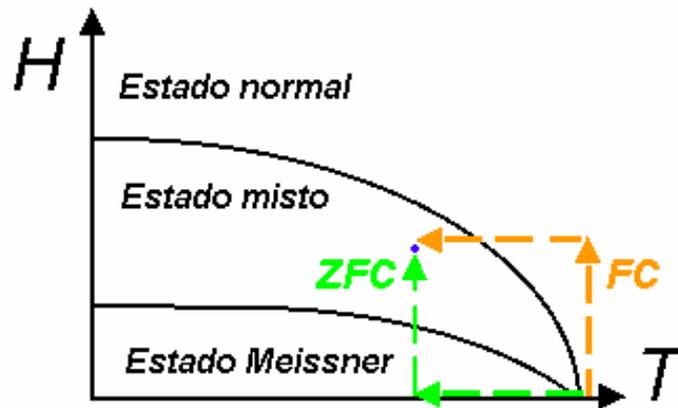


Figura 15: Procedimentos *FC* e *ZFC*.

No procedimento *ZFC* a amostra (no estado normal, sem campo magnético aplicado, e com história magnética “apagada”) é resfriada ao estado supercondutor e só aí é submetida à presença de um campo magnético. Já no procedimento *FC*, a amostra no estado normal é submetida à presença de um campo magnético e então levada ao estado supercondutor ou misto.

As 16 e 17 ilustram a resposta magnética *ZFC* e *FC* de uma amostra cujas contribuições inter e intragranular para a suscetibilidade sejam tais que o *efeito Meissner Paramagnético* possa ser observado. Vemos que a suscetibilidade *ZFC* tem os dois patamares característicos de uma amostra granular. A resposta *FC*, entretanto, é reentrante, comportamento característico do *efeito Meissner Paramagnético*.

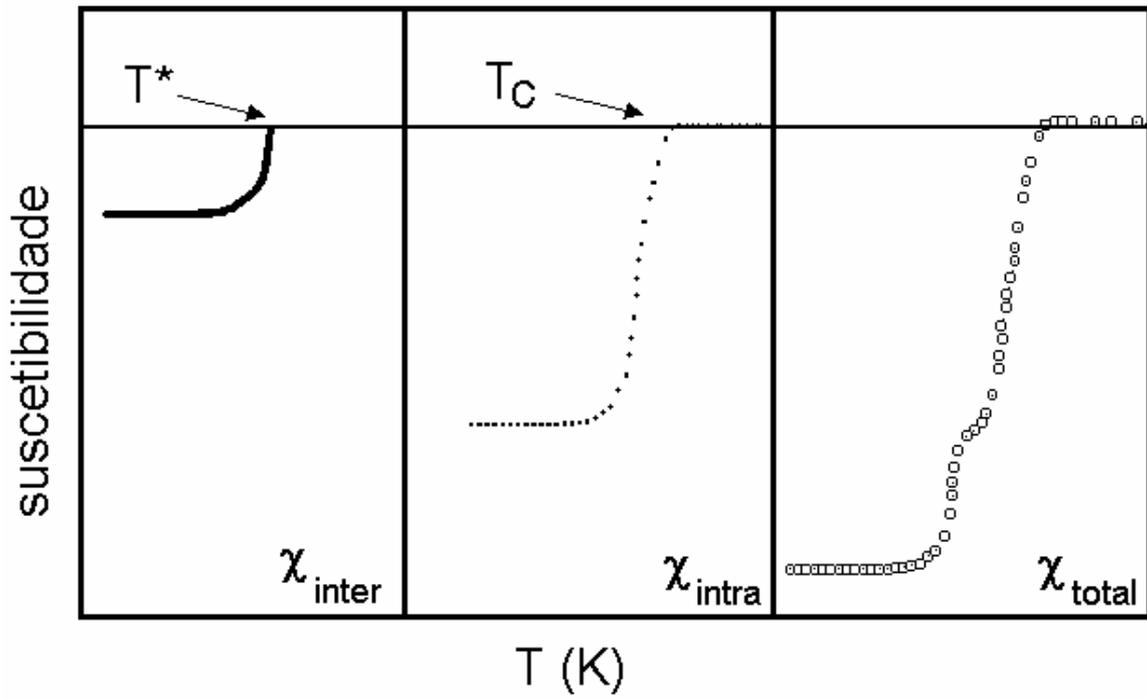


Figura 16: Suscetibilidade de um supercondutor granular - procedimento ZFC.

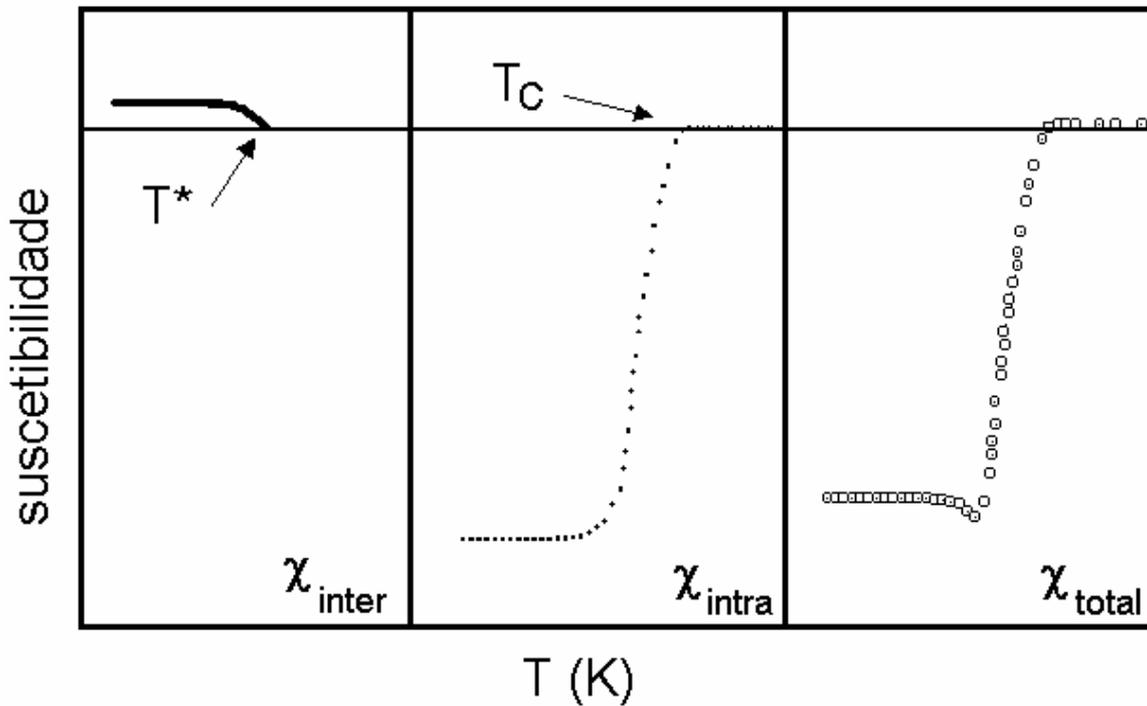


Figura 17: Suscetibilidade de um supercondutor granular - procedimento FC.

A discussão que se segue tem o objetivo de detalhar o que se passa em cada um dos casos.

Em amostras granulares, os grãos são conectados entre si por material não supercondutor (ou supercondutor de “pior qualidade”), de forma que a suscetibilidade total da amostra pode ser entendida como uma soma da resposta do grão (intra) com a contribuição intergranular. Por isso na Figura 16, que ilustra o procedimento *ZFC*, vemos uma resposta diamagnética menor na parte intergranular, supondo se tratar de uma fase “menos supercondutora”, isto é, de T_C mais baixo, que neste caso chamamos de T^* . Isso provoca o aparecimento do segundo patamar na resposta da suscetibilidade total da amostra.

Já na Figura 17, referente ao procedimento *FC*, ao contrário da anterior, os grãos do material, de T_C mais alto, chegam ao estado supercondutor antes do material intergranular. O campo magnético previamente aplicado é expulso do grão para a sua vizinhança imediata e fica aprisionado naquelas regiões da amostra. Assim a resposta total da amostra será a soma do comportamento diamagnético dos grãos com o paramagnético do material intergranular. É possível encontrarmos materiais cuja resposta paramagnética intergranular seja maior que a resposta diamagnética dos grãos (em módulo). Nestes casos, além da reentrância, há uma troca de sinal da suscetibilidade, que se torna positiva para temperaturas inferiores a T^* .

Capítulo 2

MÉTODOS E MEDIDAS

2.1 Medidas Magnéticas

Para a caracterização magnética e medidas de transporte foram utilizadas estações experimentais MPMS (“*Magnetic Properties Measurements System*”, modelo 5S da *Quantum Design*) e PPMS (“*Physical Properties Measurements System*”, modelo 6000, também da *Quantum Design*), vistos na Figura 18. O equipamento MPMS permite atingir campos magnéticos de até 5 Tesla e temperaturas entre 1.8 K e 800 K, e o PPMS atinge até 9 Tesla e opera em temperaturas entre 1.8 e 400K.



Figura 18: À esquerda um equipamento PPMS e à direita um MPMS.²⁹

As medidas magnéticas foram feitas com magnetômetro tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*), que é constituído de um anel supercondutor interrompido por uma ou duas *junções Josephson*. Vemos na Figura 19 uma ilustração esquemática de um sistema dotado de um SQUID. Uma característica das *junções Josephson* é que possuem uma corrente crítica máxima que, sendo ultrapassada, passam a conduzir supercorrentes, ocasionando queda de tensão.

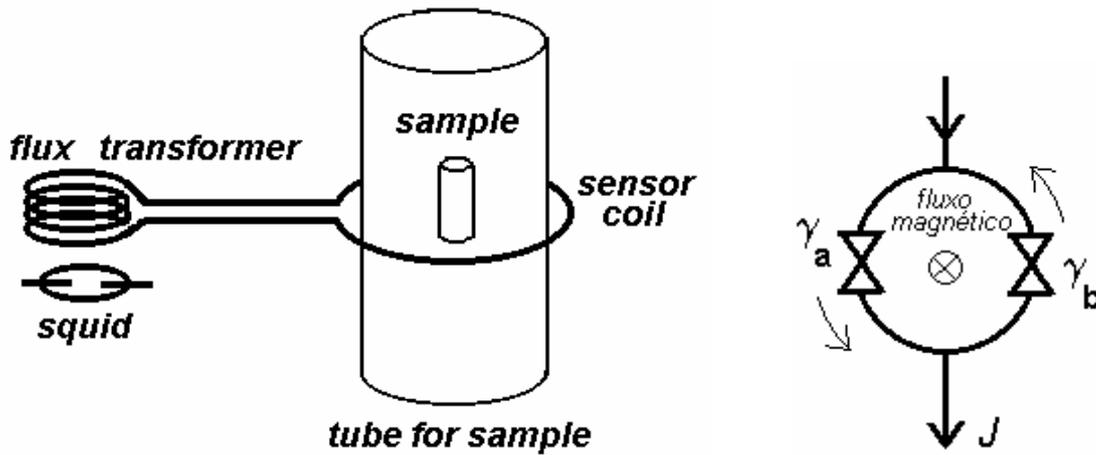


Figura 19: Ilustração esquemática de um sistema dotado de um SQUID¹¹ (à esquerda), e um SQUID com duas junções em paralelo (à direita)³⁰.

Para um SQUID com duas junções podemos descrever a diferença de fase ao longo do anel como

$$\gamma_a - \gamma_b = \frac{2e}{\hbar c} \Phi \quad (27)$$

onde γ_a e γ_b são as diferenças de fase através das junções, e $\gamma_o = \gamma_a + \gamma_b$. A corrente total será dada pela soma das correntes através das junções a e b , o que permite escrever:

$$J = 2J_c \sin \gamma_o \cos \left(\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (28)$$

Assim podemos ver que a corrente varia com o fluxo magnético Φ e sua magnitude será máxima cada vez que a razão Φ/Φ_0 for um número inteiro. Portanto este dispositivo pode ser usado para medir campos magnéticos muito fracos e o fará com muita sensibilidade.

2.1.1 Medidas de Magnetização

Mantendo a temperatura T fixa e variando o campo magnético H , obtemos um diagrama $M \times H$, que além de informações sobre o tipo de material caracterizado – ferromagnético, antiferromagnético, diamagnético – também pode nos fornecer informações importantes como H_{C2} e H_{irr} , conforme vemos na Figura 20.

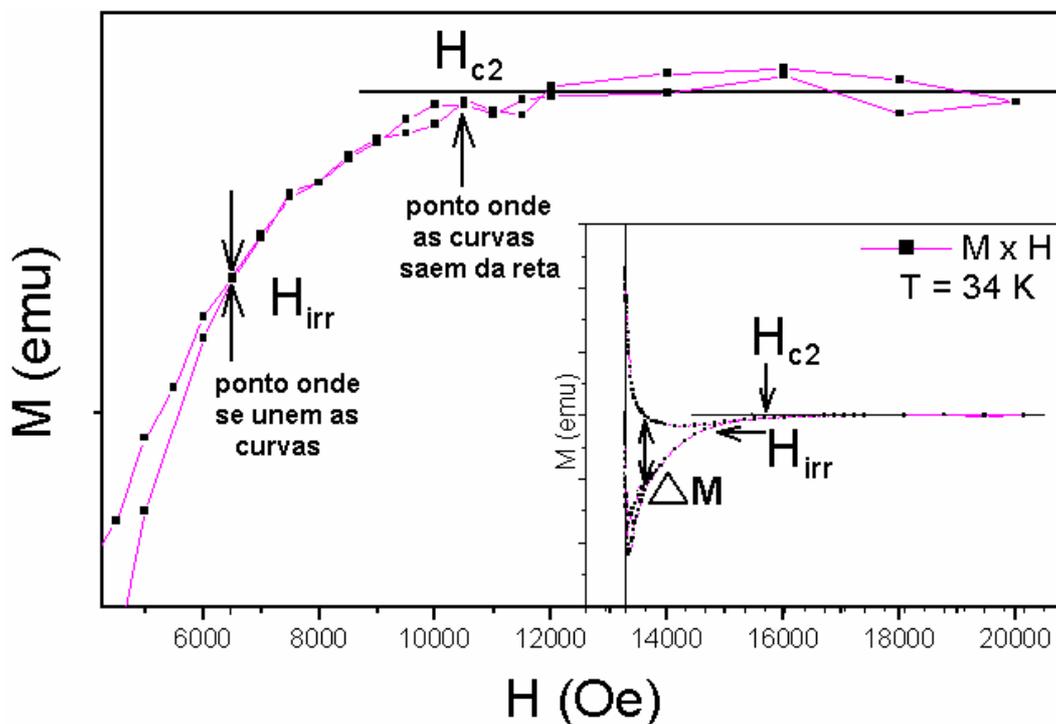


Figura 20: Diagrama $M \times H$ de um supercondutor tipo II.

Também é relevante ressaltar que, através do ΔM do *loop* de histerese, visto na Figura 20, é possível calcular as densidades de correntes críticas intergranulares no respectivo campo de interesse (usando a equação 13; Capítulo 1), lembrando que a temperatura é fixa em cada medida deste tipo.

Medidas $M \times T$, de magnetização em função da temperatura, são muito importantes para caracterização de um material supercondutor. De curvas $M \times T$ feitas pelos procedimentos *ZFC* e *FC*, já descritos anteriormente, podemos obter a temperatura crítica do material T_C e a temperatura de irreversibilidade T_{irr} , conforme ilustra a Figura 21.

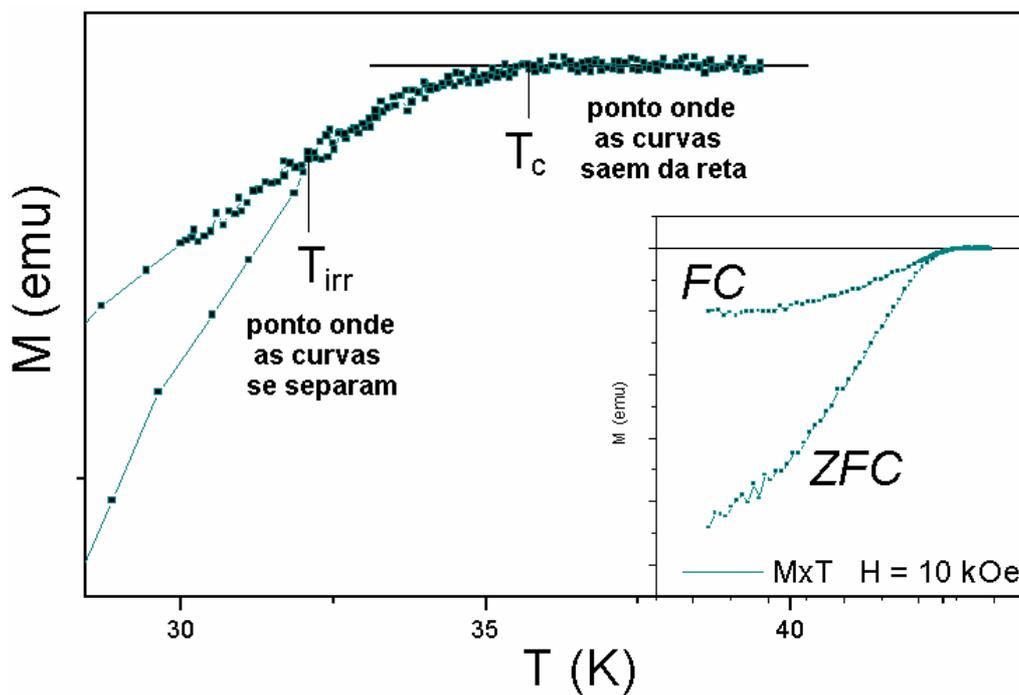


Figura 21: Diagrama $M \times T$ de um supercondutor tipo II.

2.1.2 Medidas de Suscetibilidade

As medidas de suscetibilidade-AC, $\chi_{AC}(T)$, são de grande importância dentro deste trabalho, pois destas podemos obter T^* e H_{C2} do diagrama de fases magnéticas. A linha $H^*(T)$ do diagrama de fases magnéticas $H \times T$ é determinada de modo simples, como descrevemos a seguir. Na presença de um campo externo H , que no MPMS utilizado neste trabalho pode assumir valores de até 5 Tesla, curvas de $\chi_{AC}(T)$ são medidas em função da temperatura, para diferentes valores do campo de excitação h . Sabe-se que a componente real χ' está associada à resposta dos momentos magnéticos excitados por h , enquanto χ'' está associada às perdas de energia durante o processo dinâmico de excitação dos momentos, cujo pico mais estreito significa uma distribuição mais estreita de correntes críticas.

Para sistemas com defeitos colunares há uma temperatura T^* , abaixo da qual as curvas de $\chi_{AC}(T)$ são distintas para diferentes valores de h , mantendo H fixo. Acima de T^* as curvas se superpõem, como está mostrado na Figura 22 para uma amostra de $Mg_{0.975}B_2$. Abaixo de T^* , aumentando h , em uma mesma T , vemos uma tendência de diminuição da suscetibilidade, indicando a blindagem de um volume menor em decorrência de uma demanda por correntes maiores do que a corrente crítica intergranular. Assim, aumentando h há um aumento de vórtices penetrados no material, em uma mesma temperatura, e por isso aparece um “leque de valores” de χ_{AC} para cada T abaixo de T^* . Acima de T^* temos a mesma resposta para qualquer valor de excitação h , pois a esta temperatura não há blindagem de regiões intergranulares, e o campo já começou a penetrar na matriz supercondutora. Este efeito visto na suscetibilidade-AC do material depende, portanto, da interação da MV com o material. No caso do MgB_2

deficiente em Mg , o fluxo inicialmente penetra nos DCs não-supercondutores, para progressivamente entrar na amostra, conforme aumenta-se h .

Para cada H aplicado temos um diferente gráfico de suscetibilidade-AC semelhante ao da Figura 22, e, portanto, valores diferentes de T^* associados a esse H .

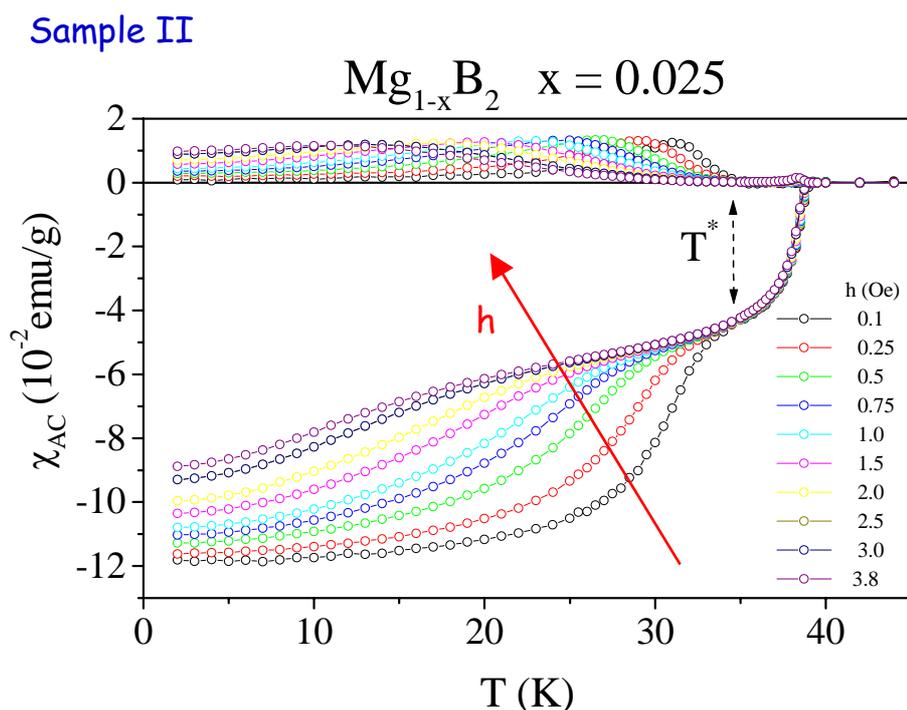


Figura 22: Dependência com a temperatura das componentes real e imaginária da suscetibilidade AC de uma amostra de $Mg_{0.975}B_2$, tomada para diversos valores do campo de excitação h^{31} .

Portanto T^* tem relação com a capacidade do sistema de blindar campos oscilantes, evidenciando-se assim a percepção de que a linha $H^*(T)$, obtida pela determinação de T^* para diferentes valores do campo aplicado, delimitando uma

mudança na interação da matéria de vórtices na matriz supercondutora com os defeitos à sua volta.

2.1.3 Medidas de Relaxação

As medidas de relaxação temporal da magnetização foram feitas abaixo e acima da linha $H^*(T)$ obtida, pelos procedimentos *ZFC* e *FC*. Então, para cada T^* teremos 4 curvas de relaxação, que nos permitem observar o comportamento da resposta magnética da amostra ao longo do tempo após desligarmos o campo magnético presente no início do procedimento. Esta é uma ferramenta poderosa no estudo da *MV* e sua dinâmica.

2.2 Medidas de Transporte

No estado Meissner é possível manter correntes supercondutoras de transporte sem dissipação de energia. Na presença de vórtices, a corrente aplicada exerce uma força de Lorentz sobre as linhas de fluxo¹¹. Se esta supera a de ancoramento, os vórtices se movem e aparece uma voltagem na direção da corrente. Assim as medidas de transporte também se tornam interessante instrumento no estudo da interação da *MV* com os *DCs*.

Para medir propriedades de transporte utilizamos a *técnica de seis terminais*^{32,33}. Consiste em injetar tensão por dois eletrodos e conectar um voltímetro a outros dois terminais colocados em linha com os contatos da corrente, na mesma face da amostra, e

também outro voltímetro na face oposta da amostra, conforme vemos ilustrado na Figura 23. A amostra é preparada da seguinte forma: depois de cortada no formato desejado e limpa com acetona, deposita-se uma camada de ouro com *sputtering* nas tiras onde irão ser colocados os fios. Em seguida fios de cobre lixados e limpos são fixos com cola *EPOXI*, conforme a figura.

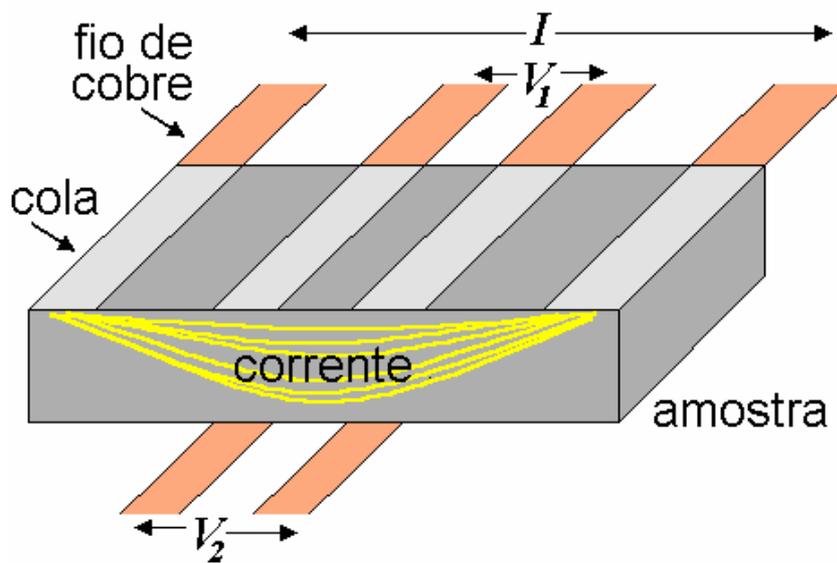


Figura 23: Técnica de 6 terminais.

Comparando medidas de $R \times T$ dos terminais de ambas as faces, sendo a resistência $R_1 = V_1.i$ e $R_2 = V_2.i$, também foi possível obter $T^*(H)$ e H_{C2} . Estes resultados enriquecem ainda mais o diagrama $H \times T$ construído ao longo deste trabalho, bem como as conclusões a respeito do comportamento da MV ao longo da linha $H^*(T)$. Assim foi possível estudar a coerência das linhas de fluxo magnético, aplicado perpendicularmente às faces dos terminais, o que é uma grande vantagem em relação às medidas com apenas quatro terminais.

Das medidas de $R \times T$ também obtivemos T_C , determinado como o pico mais alto da primeira derivada da curva. Medidas de T_C a diferentes valores de H permitiram incluir uma curva H_{C2} no diagrama de fases $H \times T$.

2.3 Difração de Raios-X

Para amostras produzidas durante este trabalho de mestrado foi utilizada a técnica de difração de raios-X para a certificação de que o material é predominantemente formado pela fase 123, além da detecção de fases espúrias eventualmente presentes.

A difração de raios-X (DRX)³⁴ resulta da interação desta radiação com átomos em um sólido, e do fato que as distâncias entre átomos em uma estrutura cristalina são comparáveis ao comprimento da radiação incidente. O difratograma de uma amostra é um gráfico da intensidade de reflexão observada contra o ângulo de Bragg (θ)³⁴. Dependendo das condições de interferência, cada família de planos de átomos produz uma série de reflexões e, a partir desses padrões pode-se determinar, os espaçamentos interplanares (d_{hkl}). Cada composto tem seu conjunto característico de valores d e relações de intensidades, os quais podem ser usados para a identificação do material.

Os difratogramas são obtidos usando difratômetros e podem ser ajustados para a obtenção da posição, da largura e da intensidade de cada linha de reflexão. A partir desses 3 parâmetros, informações podem ser obtidas sobre a natureza do material, sua quantidade (em uma mistura), parâmetros da célula unitária ou cristalinidade.

Os elementos que basicamente fazem parte da técnica DRX são um feixe incidente, a amostra que servirá como rede de difração, e os feixes difratados, como ilustra a Figura 24. Além, é claro de detectores, fendas, motores de rotação, sistemas de contagem. A idéia básica da difração está ligada às relações de fase das ondas difratadas. Se essas estão em fase, um pico difratado é gerado naquela posição de contagem do aparato experimental.

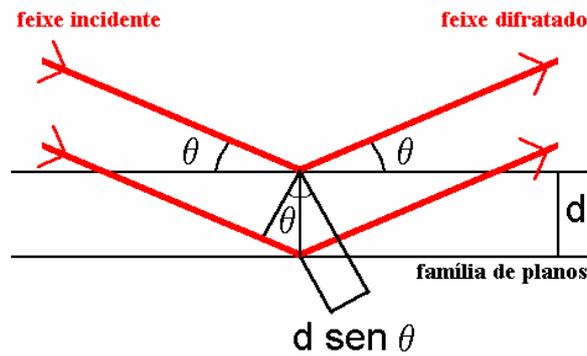


Figura 24: Representação esquemática da DRX.

O ângulo θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra. Os planos de uma família, formados pelos átomos da amostra, são todos paralelos e possuem uma distância interplanar d constante. As ondas difratadas estarão em fase se a diferença de caminho percorrido por um feixe em relação a outro for um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Essa condição é descrita pela lei de Bragg³⁴

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (29)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente e n é a ordem de difração. As reflexões de ordem superior a 1 são de baixa intensidade, contribuindo essencialmente para a elevação da linha base, de modo que a forma usual e prática da lei de Bragg é

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad (30)$$

Cada material, caracterizado por um determinado grupo espacial (que define os conjuntos de planos hkl existentes neste material), apresenta uma família de reflexões centradas nos ângulos θ_{hkl} , mais conhecidos como ângulos de Bragg.

O grupo espacial, por outro lado, define as ausências sistemáticas nos índices hkl do material. Falta ainda a relação entre as distâncias interplanares e os parâmetros de rede, que definem as posições das reflexões no difratograma. Para um sistema cúbico, ($a = b = c$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), por exemplo, a relação entre a distância interplanar d da

família de planos hkl e o parâmetro de rede a é

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (31)$$

Assim, as posições das reflexões de Bragg dependem unicamente de parâmetros estruturais: grupo espacial (que define as famílias hkl) e parâmetros de rede (que definem as distâncias interplanares).

Para as medidas realizadas durante este trabalho foi utilizado um difratômetro Siemens D 5000, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmicas (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um instrumento utilizado para caracterizar superfícies sólidas, orientação cristalina, composição química, granularidade, etc. Neste trabalho utilizamos a técnica *MEV* para observar o tamanho dos grãos e o aspecto do material intergranular.

A técnica consiste em focalizar um feixe de elétrons de alta energia em um ponto da amostra. Os elétrons que, por sua vez, são emitidos em uma larga faixa de energia, são coletados e convertidos em sinais elétricos. Assim que o feixe de elétrons emitido varre a superfície estudada, pode-se gerar uma imagem completa da região da amostra.

O equipamento de *MEV* utilizado neste trabalho pertence ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmicas (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Capítulo 3

PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1 Método *Sol-Gel*

Os supercondutores do tipo II são, em sua maioria, materiais cerâmicos e sua microestrutura é altamente dependente do processo de produção. A rota mais comum para a produção de amostras cerâmicas é conhecida como *Reação em Estado Sólido*³⁵, na qual óxidos metálicos ou carbonatos são estequiometricamente misturados e posteriormente aquecidos até altas temperaturas para a difusão dos cátions. Comumente estas amostras são inhomogêneas, apresentam fases cristalográficas indesejáveis e grãos grandes, portanto pouco reativos.

As amostras escolhidas para este trabalho possuem distribuição estreita de tamanhos de grãos, que faz com que as regiões intergranulares, que permeiam a amostra de uma face à outra, assemelhem-se a colunas recurvadas de seção reta razoavelmente

constante, e não podem ser obtidas por *Reação em Estado Sólido*. Este material especialmente selecionado deve ter seu pó precursor bastante reativo, obtido por métodos químicos, que permitem obter homogeneidade em escala atômica através das chamadas rotas *Sol-Gel*³⁶.

No termo *Sol-Gel*, o *Sol* se refere à solução, que é definida como a dispersão de partículas sólidas em um líquido, sendo que estas partículas devem ser suficientemente pequenas para se moverem indefinidamente em movimento Browniano. Por sua vez, um *Gel* pode ser definido como um sólido que tem um líquido como componente em sua estrutura. Em uma visão simplificada, uma síntese *Sol-Gel* de materiais óxidos é um processo em várias etapas que envolvem a conversão de uma solução precursora em um *Gel* e subseqüentemente deste para um composto óxido. A solução é condensada lenta e controladamente em temperaturas elevadas até o estágio final, onde o *pH* da solução deve ser ácido, próximo de três. Então, com a redução da água e o aumento do *pH* começam a ser retiradas as barreiras que impediam a formação de estados ligados entre as partículas, dando início ao processo de obtenção do *Gel*.

A homogeneidade química com respeito à distribuição de cátions neste *Gel* freqüentemente determina a homogeneidade na composição do pó óxido resultante. Assim sendo, é fundamental preparar o precursor adequado que dará origem ao *Gel* homogêneo, onde não ocorre precipitação ou formação de fases segregadas, e este por sua vez resultará no pó óxido desejado.

3.2 Método dos Precursores Poliméricos

As amostras estudadas neste trabalho foram obtidas de uma variação dos métodos *Sol-Gel*, que reconhecidamente leva às características microestruturais por nós desejadas. Tal procedimento, conhecido como *método Pechini (MP)* ou *Método dos Precursores Poliméricos (MPP)*³⁷, produz um pó cerâmico extremamente homogêneo, bastante fino, livre de aglomerados, reativo em temperaturas até 30% mais baixas que os pós obtidos pelas tradicionais rotas cerâmicas.

Existem duas reações químicas básicas envolvidas no *MP*:

1) A primeira é a reação de *quelatação*³⁸ entre o complexo de cátions e o ácido cítrico, vista na Figura 24. Para tal dissolve-se em HNO_3 quantidades estequiométricas dos sais metálicos para posterior mistura com uma solução aquosa de ácido cítrico em proporção ácido cítrico/metálico de 1/3.

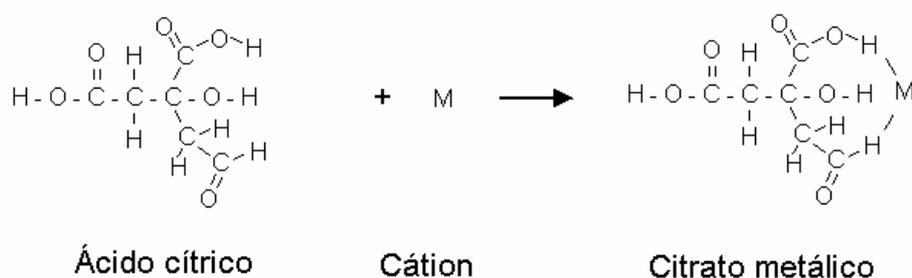


Figura 24: Reação de quelatação.

2) Posteriormente, etileno glicol é adicionado na razão ácido cítrico/etileno glicol de 60/40 provocando a reação de *poliesterificação*³⁹ do ácido carboxílico com o etileno glicol, que vemos na Figura 25.

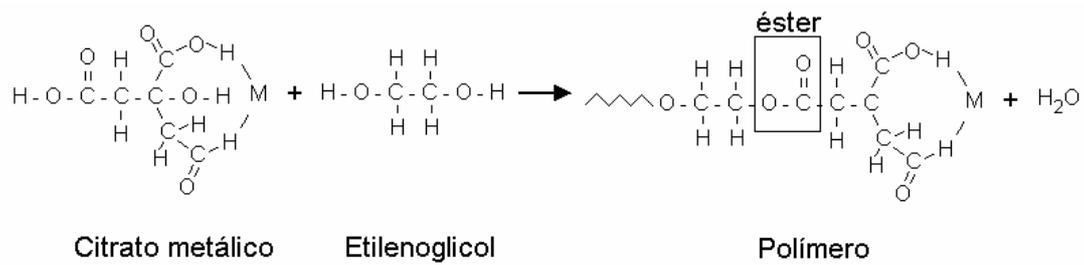


Figura 25: Reação de poliesterificação.

Posteriormente ao controle do *pH* e da estabilização da solução, esta é vagarosamente transformada em um *Gel* e subseqüentemente decomposta em um sólido; promove-se a pirólise deste polímero, por aquecimento lento de 100 a 400 °C, resultando em um pó cerâmico óxido multicomponente com estequiometria absolutamente homogênea, conhecido como carvão. Um diagrama esquemático do processo aqui descrito pode ser visto na Figura 26.

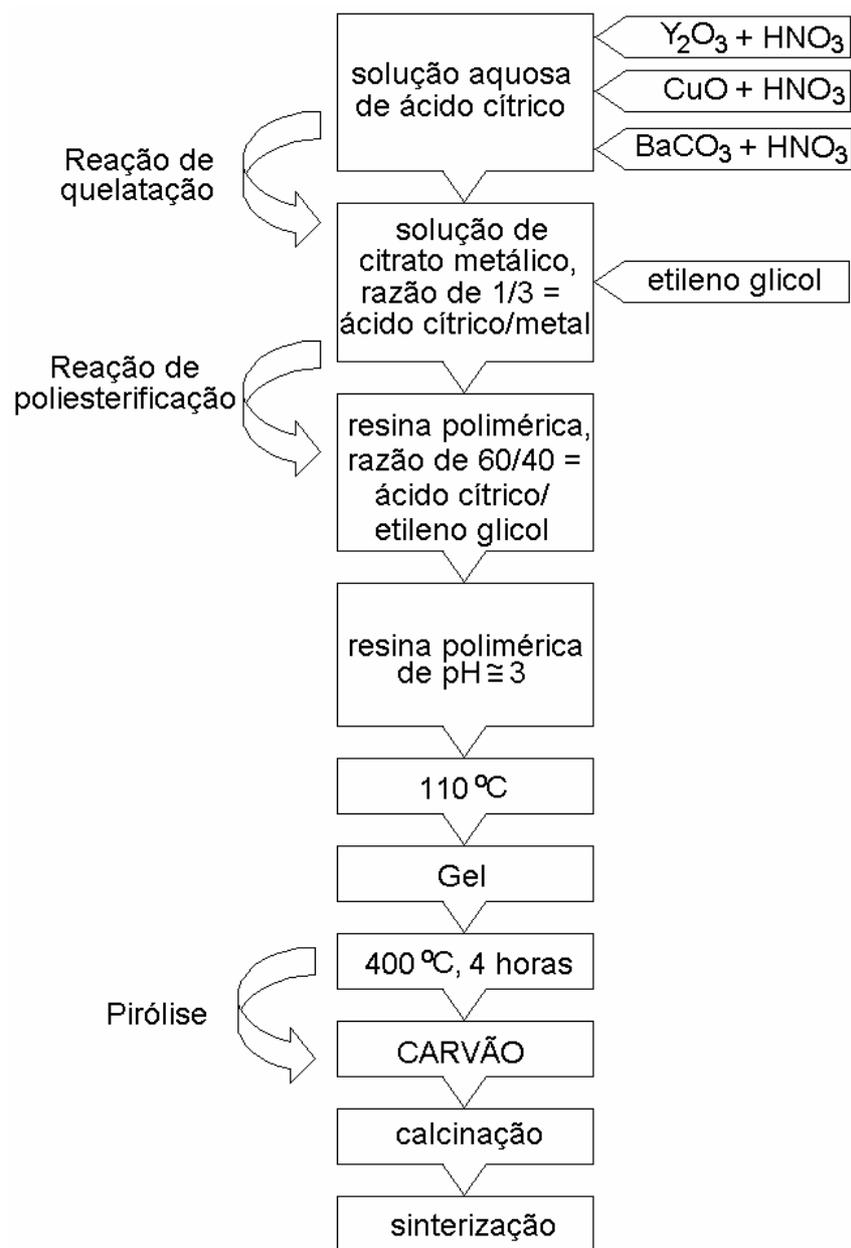


Figura 26: Diagrama de blocos do método Pechini, ou Método dos Precursores Poliméricos³⁷.

3.3 Composição do Pó Precursor

Para nos certificarmos de que a fase desejada foi obtida pela rota química realmente é a desejada, este foi analisado por difração de raios-X. Os picos presentes no difratograma mostraram que o pó obtido realmente é composto majoritariamente de *YBCO 123* na estequiometria desejada, com uma mínima formação de fases secundárias, conforme vemos na Figura 27.

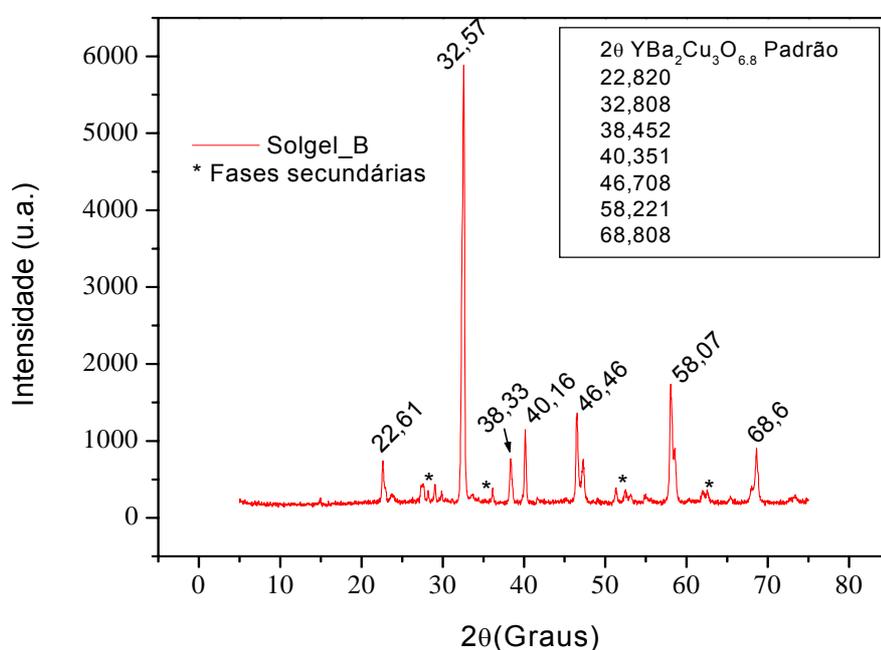


Figura 27: Difratograma do pó obtido pelo método sol-gel e utilizado na obtenção das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Entre as fases secundárias presentes estão $BaCO_3$, $BaCuO_2$, Y_2O_3 , $BaCuO_2$, $BaCuO_{2.5}$, mas majoritariamente encontramos a fase *YBCO 211*.

3.4 Calcinação e Sinterização

O pó precursor, obtido por rota química, passa então pelo processo de calcinação a 850 °C com várias moagens intermediárias. Durante a calcinação são retirados os carbonatos e outras impurezas, evitando assim a formação de fases secundárias, preparando o pó para a sinterização.

Posteriormente à calcinação, o pó é então prensado isostaticamente em pastilhas e sinterizado conforme mostra a Figura 28. A etapa de sinterização traz alterações significativas ao produto cerâmico: grãos pequenos se juntam formando grãos maiores, com conseqüente redução do material intergranular; compactação e aumento na resistência mecânica da amostra.

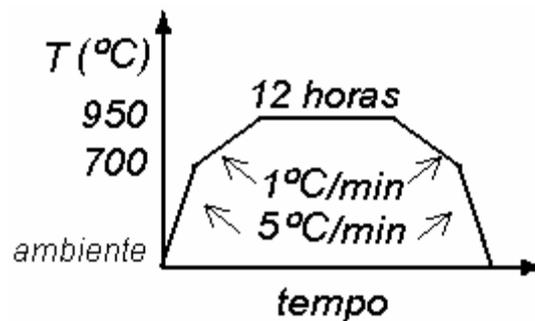


Figura 28: Tratamento térmico feito na sinterização das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Após a sinterização, as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foram mantidas por 4 dias a 500°C em fluxo de oxigênio, procedimento que visa maximizar o T_C do material.⁴⁰

3.5 Microestrutura das Amostras

A técnica de microscopia eletrônica de varredura nos ajuda a analisar a morfologia das amostras estudadas, garantindo que podemos tratar o material como tendo *DCs*. A análise da microestrutura da amostra por *MEV* nos indica uma distribuição homogênea de grãos, que tem formato esférico e tamanho que varia entre 1 e 10 μm , como vemos na Figura 29.

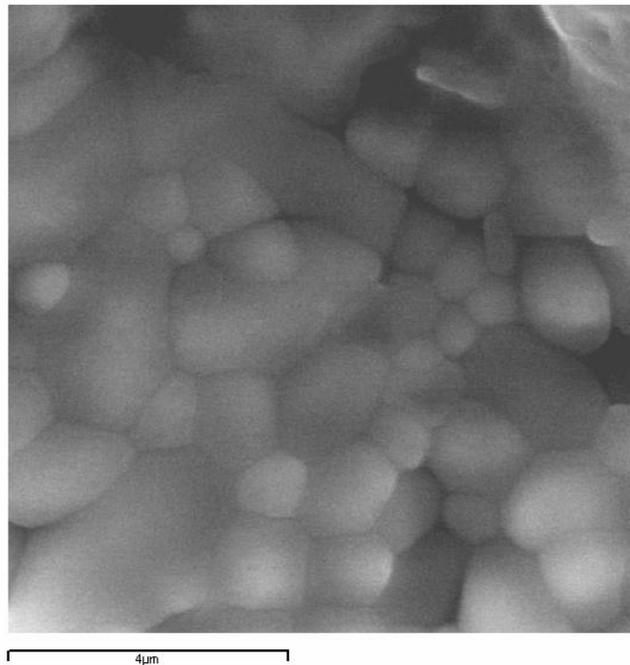


Figura 29: Microscopia eletrônica de varredura da microestrutura da amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ investigada neste trabalho.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Efeito Meissner Paramagnético

Medidas de suscetibilidade ou magnetização em baixos campos são interessantes para verificar a ocorrência do *efeito Meissner Paramagnético*, uma evidência de que o sistema granular tem estreita distribuição de correntes críticas. A amostra de *YBCO* estudada apresenta este efeito, que pode ser visto nas Figuras 30 e 31. Na Figura 30, foi aplicado um campo magnético de $H = 10 \text{ Oe}$. Imediatamente após realizar o procedimento *ZFC*, resfriamos a amostra sem desligar o campo aplicado (*field-cooled cooling, FCC*), e em seguida aquecendo-a novamente (*field-cooled warming, FCW*). Nos três procedimentos é possível notar a presença de uma componente paramagnética característica do efeito mencionado, confirmando que se trata de um sistema granular de estreita distribuição de correntes críticas.

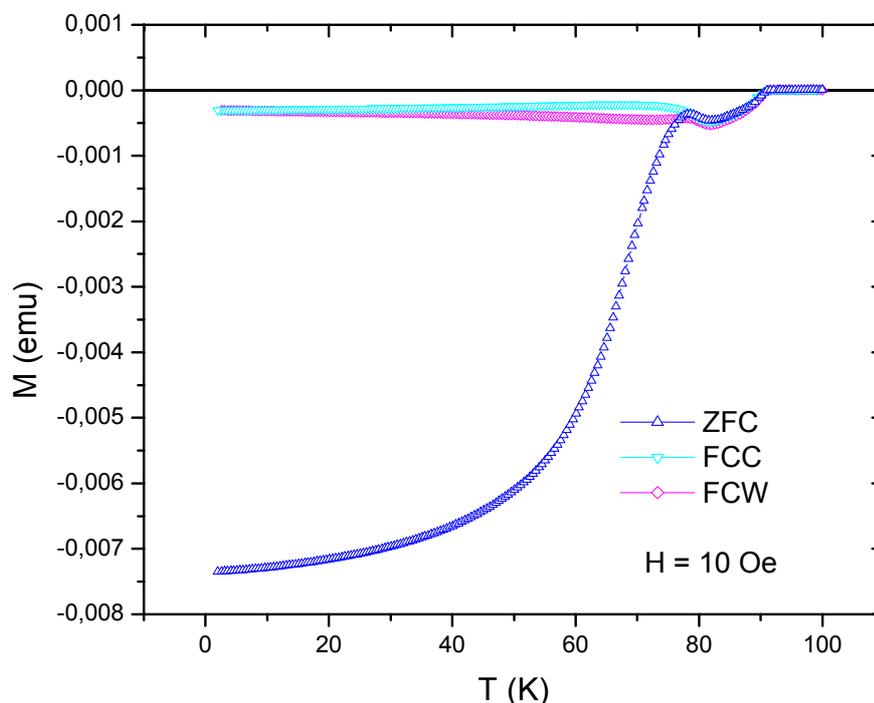


Figura 30: Efeito Meissner Paramagnético, $H = 10$ Oe.

Sem campo magnético aplicado, isto é, apenas na presença do campo residual da bobina do equipamento *MPMS*, podemos observar algo semelhante, apenas variando taxas de temperatura, como pode ser visto no gráfico da Figura 31. A observação do *efeito Meissner Paramagnético* desta forma tem finalidade apenas demonstrativa, e não houve preocupação de nossa parte em mensurar o pequeno campo magnético ao qual a amostra está exposta.

Seguindo a legenda da Figura 31, (1) é a primeira subida da temperatura, (2) é a descida que se segue a esta, e (3) é a segunda subida da temperatura. Vemos que o efeito é um pouco mais pronunciado em (1), quando a amostra foi resfriada mais rapidamente do que em (3).

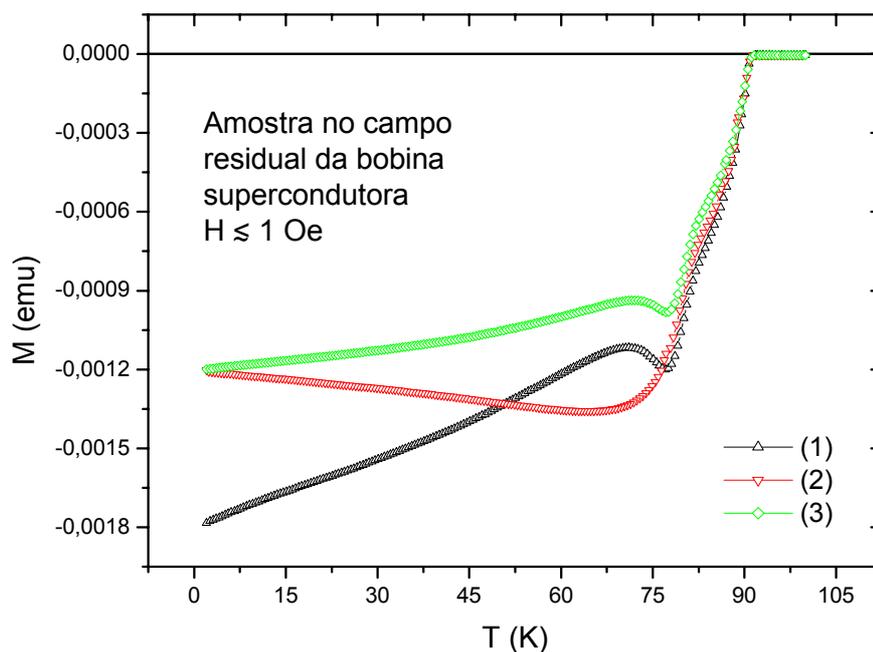


Figura 31: Efeito Meissner Paramagnético observado quando a amostra foi submetida ao campo residual da bobina do equipamento MPMS.

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

A construção do diagrama de fases magnéticas $H \times T$ é de grande auxílio no estudo da MV . Para tal, durante este trabalho, determinamos a linha de irreversibilidade H_{irr} , a linha de campo crítico superior H_{C2} e a linha que chamamos de $H^*(T)$.

A linha de irreversibilidade H_{irr} foi obtida através de medidas $M \times H$ e $M \times T$, conforme mostrado no Capítulo 2. É importante obter H_{irr} para diferenciá-la de $H^*(T)$, de modo que não restem dúvidas de que se tratam de regiões diferentes no diagrama de fases magnéticas.

Vamos agora discutir brevemente alguns aspectos que, a princípio, parecem limitantes nos processos de determinação das linhas de fronteira do diagrama. Com um pouco de lógica e bom senso, concluímos que as dificuldades aparentes eram, na verdade, evidências adicionais da presença de *YBCO 211* nas regiões intergranulares.

Magnetização dependente de H e T na fase normal

As medidas de $M \times H$ e $M \times T$ evidenciaram a presença de material paramagnético nas amostras. Nos gráficos $M \times H$ não vemos uma saturação da magnetização à medida que aumentamos campo magnético aplicado, de forma que a amostra não se desmagnetiza completamente para nenhuma temperatura fixa nas quais medimos, como mostra a Figura 32.

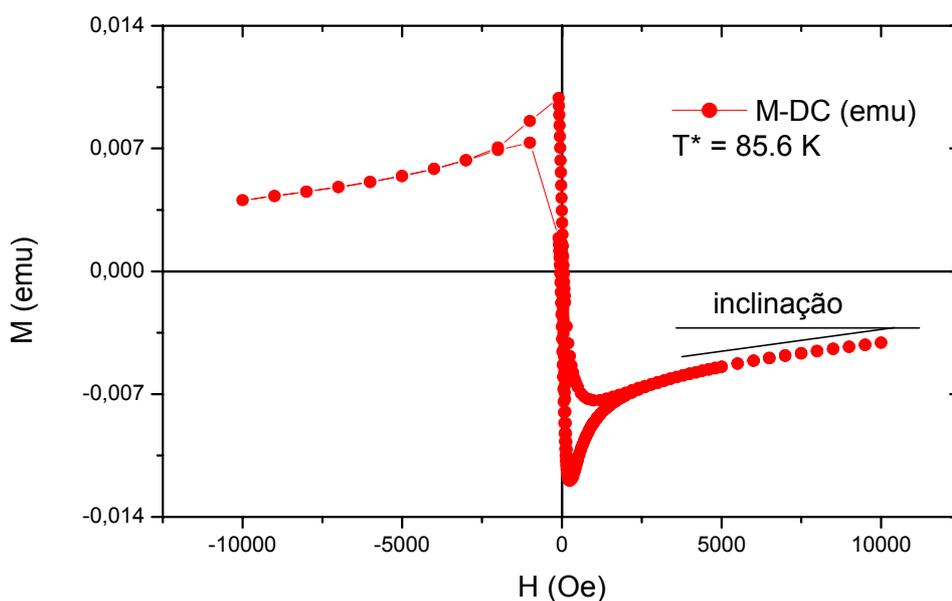


Figura 32: Curvas de histerese $M \times H$ para $T^ = 85.6$ K.*

Em dados de $M \times T$, como visto na Figura 33, partindo de 100 K e diminuindo a temperatura, há um aumento na magnetização, também denunciando uma componente

de comportamento paramagnético. Para campos magnéticos maiores, como na Figura 34, vemos que a componente paramagnética se estende para o resto das curvas, tanto *ZFC* quanto *FC*, que chega a mudar de sentido.

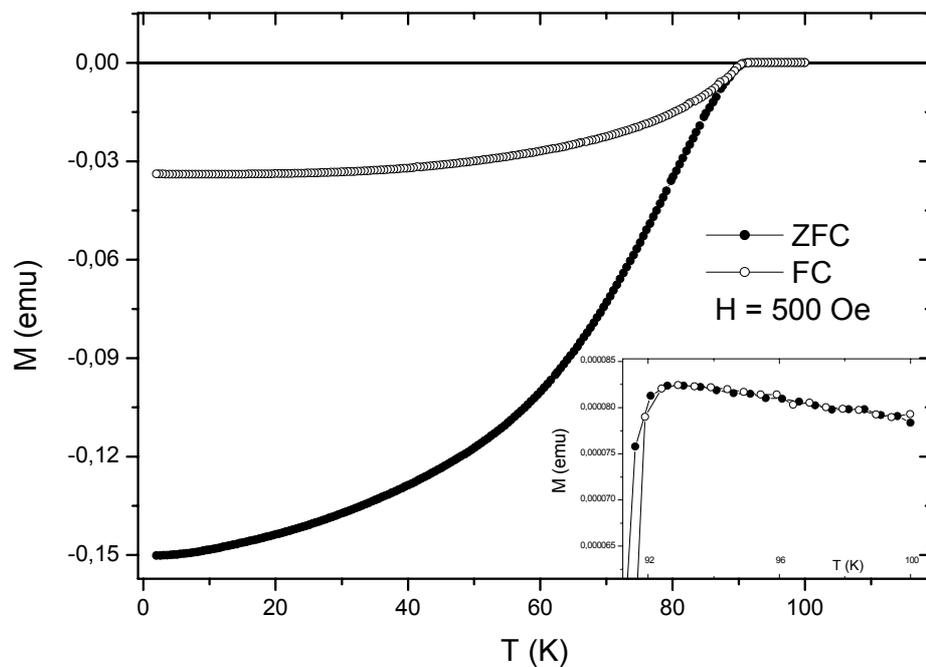


Figura 33: Curvas ZFC e FC para $H = 500$ Oe.

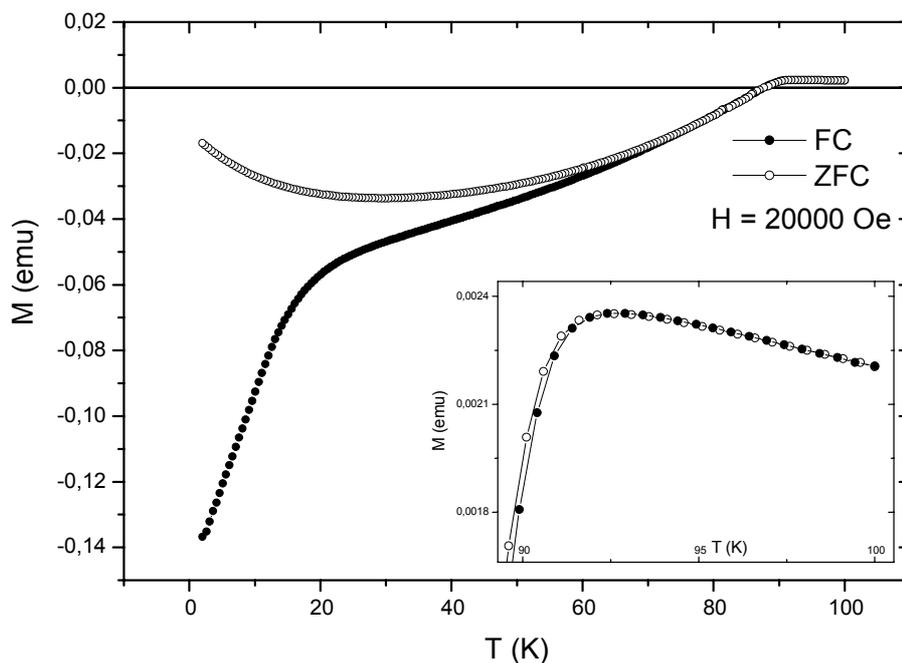


Figura 34: Curvas ZFC e FC para $H = 20000$ Oe.

Acreditamos que ambos os efeitos mencionados, vistos em $M \times H$ e $M \times T$, se devem a uma presença significativa da fase paramagnética *YBCO 211* na região intergranular. Portanto, devido a estas características em $M \times H$ e $M \times T$, optamos por obter H_{C2} através de dados de curvas $\chi \times T$ e de $R \times T$. No entanto há diferenças significativas entre obter H_{C2} através de magnetotransporte ou por medidas magnéticas. As propriedades de resistência zero e de diamagnetismo perfeito são duas formas clássicas de definir a supercondutividade, e em um material ideal homogêneo ambas as definições nos levam a uma mesma temperatura de transição.

$H_{C2}(T)$ - magnetotransporte e resposta magnética

É comum encontrarmos defeitos e fases não supercondutoras no material cerâmico, regiões através das quais é energeticamente menos favorável que a supercorrente flua. Quando começa a transição do estado supercondutor para o estado normal, algumas regiões do material mudam de fase, deixando de ser supercondutoras, passando a não transportar mais supercorrente, até um ponto que esta não encontra mais um “caminho supercondutor” para percorrer a amostra. No entanto ainda há partes supercondutoras no material, isto é, a transição não foi completa ainda.

Por isso, para materiais inhomogêneos, T_C obtida a partir de medidas de transporte é mais baixa que aquela observada através de medidas magnéticas. Estas, por sua vez, se referem à soma das respostas das diferentes fases do material, por isso quando $\chi = 0$, por exemplo, é porque todo o material já está no estado normal. Isto pode ser observado na Figura 35, que mostra o diagrama de fase magnéticas da amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nele incluimos duas curvas de H_{C2} , uma para os dados originados de $\chi \times T$ e outra para dados de $R \times T$.

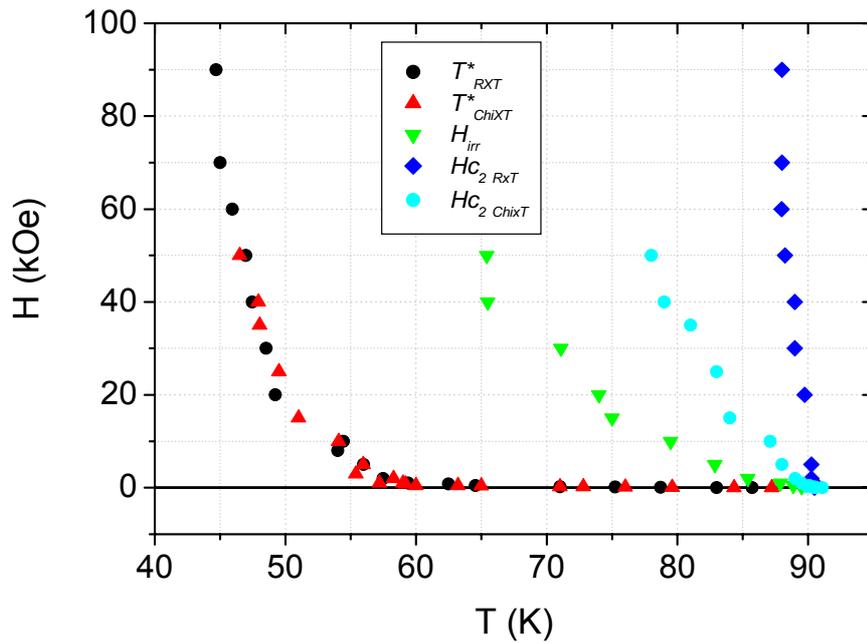


Figura 35: Diagrama de fases magnéticas da amostra $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Diferentemente, da linha $H_{irr}(T)$, que é característica do material, $H^*(T)$ é extrínseca, sendo sua existência fortemente dependente da preparação da amostra de uma estrutura intergranular bem definida. Nas Figuras 36 e 37 vemos os dados de suscetibilidade-AC, tomados em dois equipamentos diferentes, que nos permitiram obter T^* . Nas medidas de suscetibilidade, T^* é a temperatura onde as curvas obtidas com diferentes campos de excitação h se encontram (o campo magnético H é fixo), e sabidamente é onde as supercorrentes intergranulares se tornam nulas. Determinamos que seria tomado o último valor de T igual para as duas curvas, sendo este o valor de T^* plotado na Figura 35.

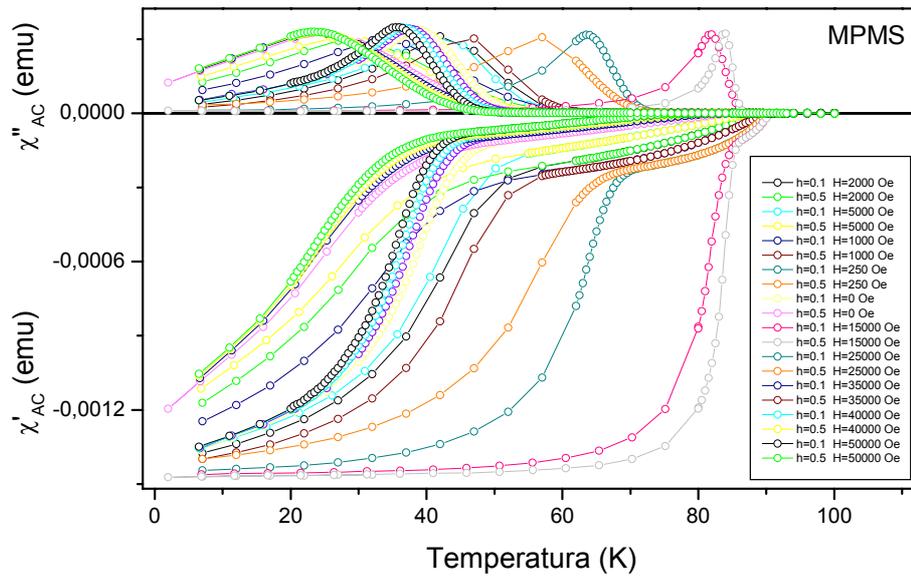


Figura 36: Medidas χ_{AC} x T, equipamento MPMS.

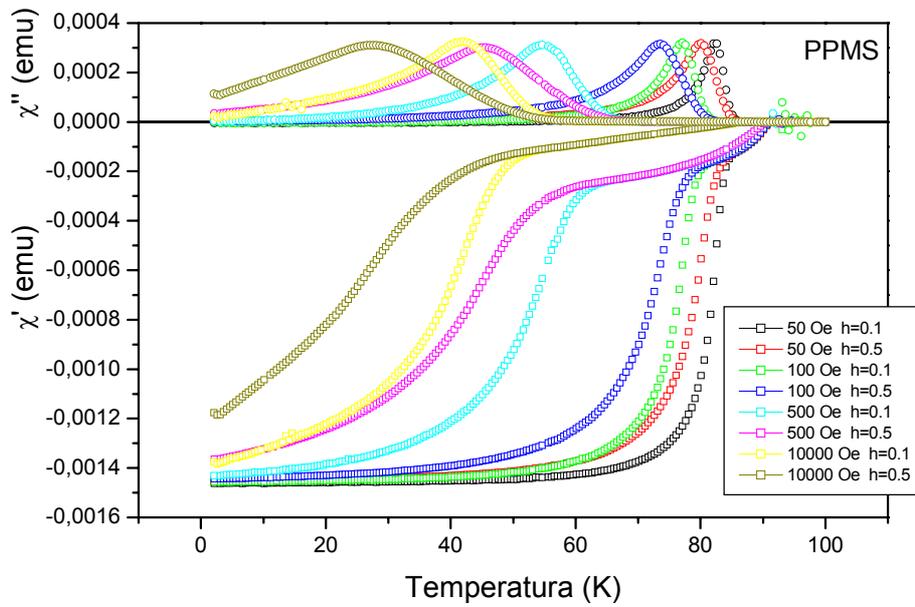


Figura 37: Medidas χ_{AC} x T, equipamento PPMS.

Há amostras que apresentam T^* em medidas $R \times T$ de quatro terminais, com o campo H fixo e diferentes correntes de transporte, de forma semelhante com as medidas de suscetibilidade, nas quais H é fixo e se varia a amplitude de excitação h . Neste caso seriam esperados valores diferentes de resistividade abaixo de T^* onde as curvas voltariam a se encontrar. Não foi possível verificar esse efeito nas amostras estudadas aqui, uma vez que o máximo de corrente oferecida pelo equipamento não foi suficiente para separar as curvas de resistividade e revelar T^* , mesmo para os mais altos campos. Na Figura 38, que inclui resultados para quatro valores de campo magnético externo, podemos observar a superposição das curvas, duas a duas, mesmo para um fator 5 entre as diferentes correntes de transporte utilizadas.

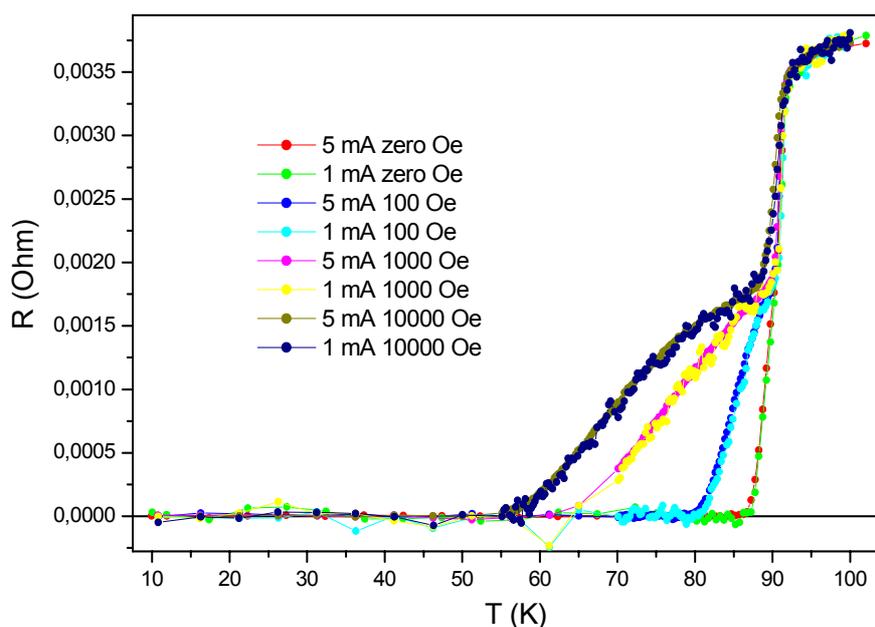


Figura 38: $R \times T$ de quatro terminais (em uma mesma face da amostra), variando a corrente I para quatro valores de campo aplicado. Seriam necessárias correntes mais altas para revelar T^* .

No entanto é possível obter T^* através da *técnica de seis terminais*, ilustrada na Figura 39 descrita a seguir. Como em uma configuração padrão, quatro terminais são ligados a uma das faces da amostra, sendo dois para a injeção de corrente e dois para medidas de tensão (V_3 na Figura 39). Na face oposta, dois contatos para medidas de voltagem (V_2 na Figura 39) são alinhados com o par V_3 . O campo magnético é perpendicular à corrente injetada. Vemos, na Figura 39, que são medidas tensões diferentes nas duas faces da amostra, e os valores de resistividade tornam-se diferentes a partir de uma temperatura que, não por acaso, é a mesma $T^*(H)$ determinado por medidas magnéticas. É interessante notar que a Figura 39 mostra resultado similar ao encontrado por H. Safar *et al.*³³ para amostras monocristalinas de *YBCO*. Naquele caso, entretanto, a temperatura em que as curvas se separam é intrínseca ao material e se refere à fusão da rede de vórtices em *YBCO*.

Tal qual nas medidas de suscetibilidade, plotamos no diagrama de fases magnéticas os valores definidos como referentes ao primeiro ponto diferente de zero quando subtraímos uma curva de resistência da outra.

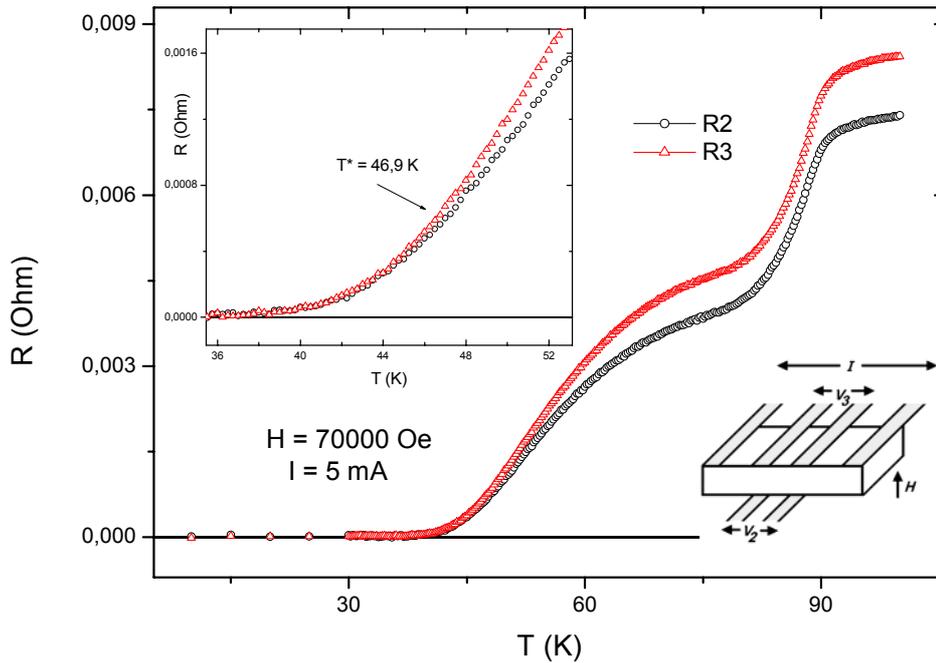


Figura 39: Medidas de $R \times T$ com seis terminais. O ponto em que as curvas se separam corresponde ao valor de T^* .

Se o campo magnético aplicado é perpendicular à amostra, mas $V_2 \neq V_3$ a partir de uma determinada temperatura, então isto indica que neste ponto há uma significativa perda de coerência longitudinal das linhas de fluxo magnético ao longo da amostra, que passam a se comportar como “panquecas”, segundo o *modelo de Clem*. Uma análise qualitativa dos dados de suscetibilidade imaginária, cujo pico é associado à dissipação de energia, ajuda a reforçar esta hipótese. Observando a Figura 40, que mostra a parte imaginária de χ_{AC} , $\chi''(T)$, e conferindo com os valores de T^* já obtidos, vemos que o início do processo dissipação corresponde a pontos no entorno de T^* . Assim a movimentação viscosa de fluxo é mais dissipativa nas circunstâncias em que é mais difícil aprisionar os vórtices quando eles estão mais "quebradiços", para $T > T^*$. Vemos

então que, tanto medidas magnéticas quanto medidas de transporte, nos levam a enxergar $H^*(T)$ como uma linha de perda de coerência longitudinal das linhas de fluxo magnético no material.

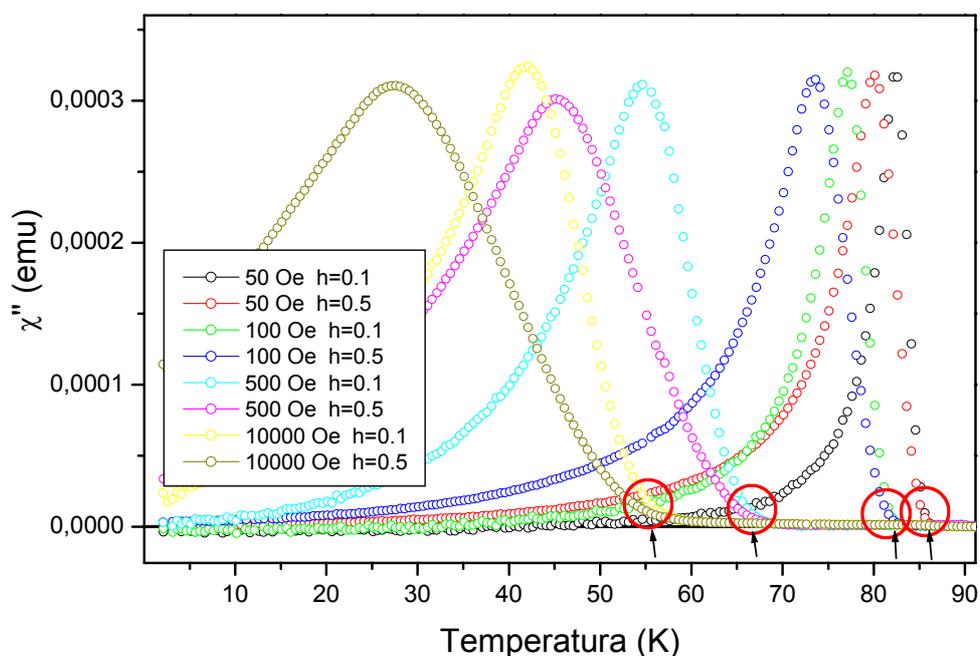


Figura 40: Detalhes da suscetibilidade imaginária; as setas mostram o início de um aumento substancial do processo dissipativo no material, para diferentes valores de H .

Comparando os valores de T^* encontrados através das medidas magnéticas e de transporte aqui descritas, vemos também que realmente correspondem a uma única linha de transição no diagrama de fases magnéticas $H \times T$, mostrado na Figuras 35 e 41. Nesta última o eixo vertical é apresentado em escala logarítmica para melhor visualização do comportamento da curva $H^*(T)$ em todo o intervalo de temperaturas.

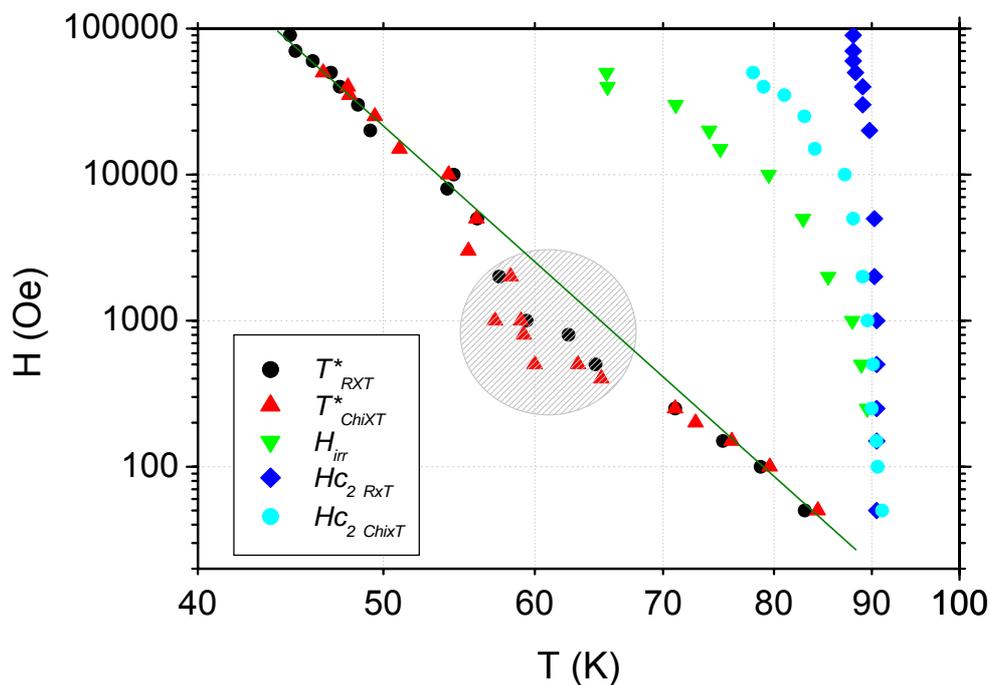


Figura 41: Diagrama de fases magnéticas em escala logarítmica.

Neste formato do diagrama $H \times T$, parece possível fazer um ajuste linear de $H^*(T)$, com exceção de uma região hachurada, destacada na Figura 41. Esse ajuste sugere que a curva tenha um comportamento exponencial, o que de fato comprovamos ser muito bom, mesmo considerando todos os pontos. Ajustando $H^*(T)$ com a equação exponencial $q2D$ (22), obtemos um melhor resultado que com a equação $3D$ (23). Na Figura 42 vemos o ajuste da curva segundo a equação (22).

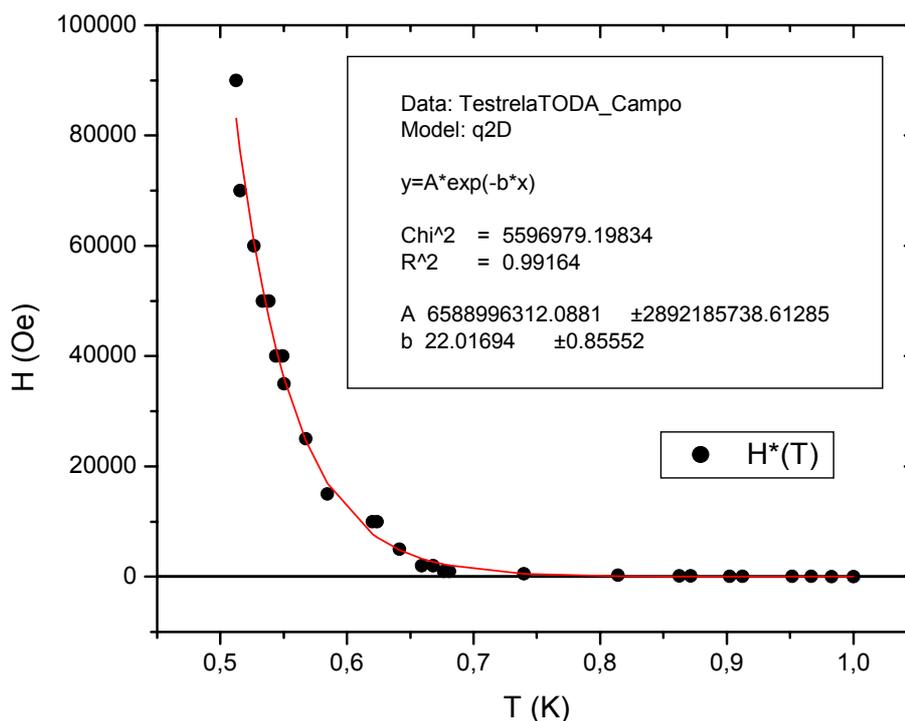


Figura 42: Ajuste $q2D$ para todos os pontos de H^* .

O bom ajuste teórico da curva através da equação (22) já era por nós esperado e constitui-se em evidência adicional de que $H^*(T)$ é uma linha do diagrama de fases magnéticas, através da qual as linhas de vórtice perdem coerência longitudinal, o que implica em uma mudança na sua dimensionalidade.

Medidas de relaxação temporal da magnetização de amostras de MgB_2 deficiente em Mg , feitas anteriormente em nosso grupo, nos motivaram a realizar medidas similares nas amostras granulares de $YBCO$. No entanto, ao contrário do trabalho com MgB_2 , as amostras estudadas neste trabalho de mestrado têm material intergranular, cuja contribuição para a resposta magnética é fortemente dependente do campo e da temperatura. Por essa razão as medidas de $M(t)$ não são tão reveladoras da mudança de

dimensionalidade dos fluxóides quanto as já citadas relaxações em MgB_2 . Vemos nas Figuras 43, 44 e 45, medidas $M \times t$ para temperaturas logo abaixo e logo acima de $H^*(T)$. As curvas foram normalizadas para tornar unitário o valor inicial (o sinal foi preservado). Essa normalização facilita comparações de curvas tomadas a diferentes temperaturas, para as quais varia muito a contribuição intragranular para a resposta total da amostra. Curvas FC foram tomadas depois de um resfriamento da amostra na presença de campo, que foi então desligado. A evolução temporal corresponde à saída de fluxo. Por outro lado, curvas de ZFC correspondem ao registro da entrada de fluxo na amostra, resfriada sem campo, que foi então aplicado.

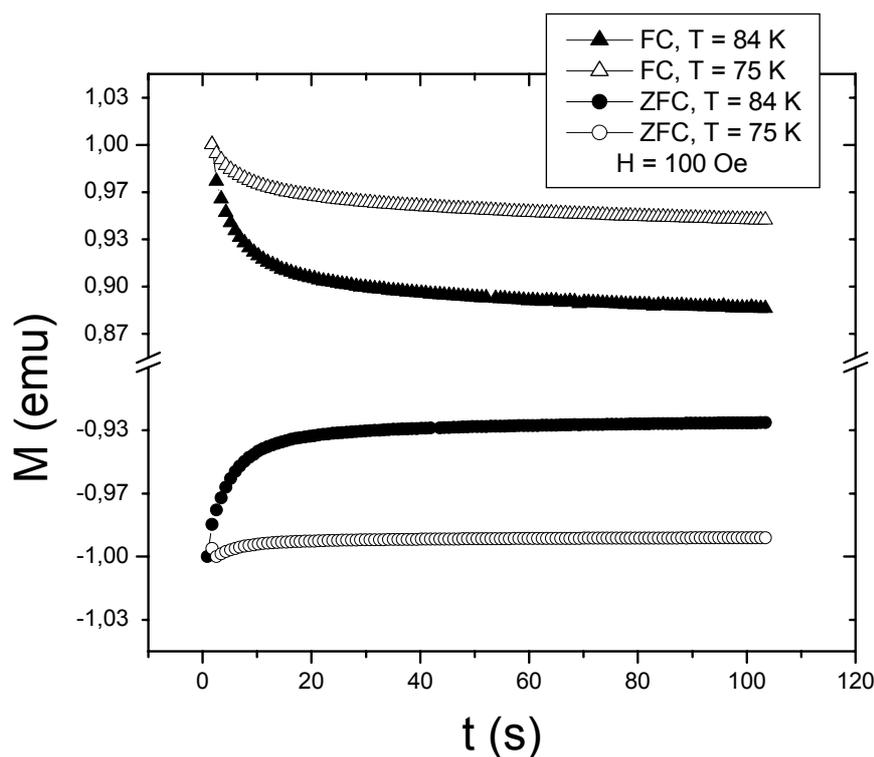


Figura 43: Relaxação temporal da magnetização, $H = 100$ Oe.

Na Figura 43 podemos ver que a magnetização praticamente não relaxa para $T = 75\text{ K}$ (abaixo de T^*): é menor do que 1% em protocolo *ZFC* e de cerca de 7% para *FC*. É interessante notar que, aumentando o valor do campo magnético aplicado, a tendência é que as relaxações *ZFC*, uma abaixo e outra acima de $H^*(T)$, se tornem cada vez mais parecidas entre si. O mesmo vale para as curvas *FC*, como vemos nas Figuras 44 e 45.

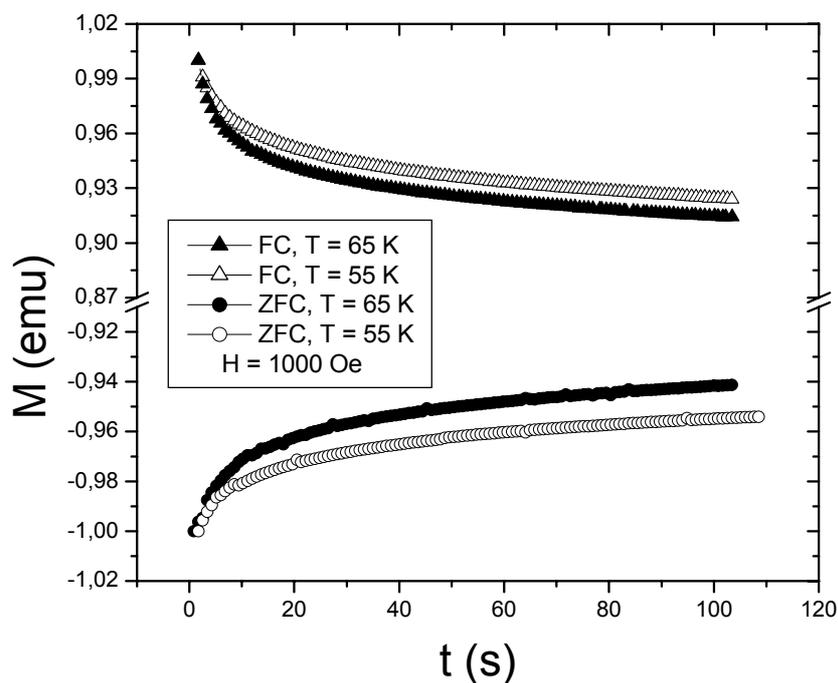


Figura 44: Relaxação temporal da magnetização, $H = 1000\text{ Oe}$.

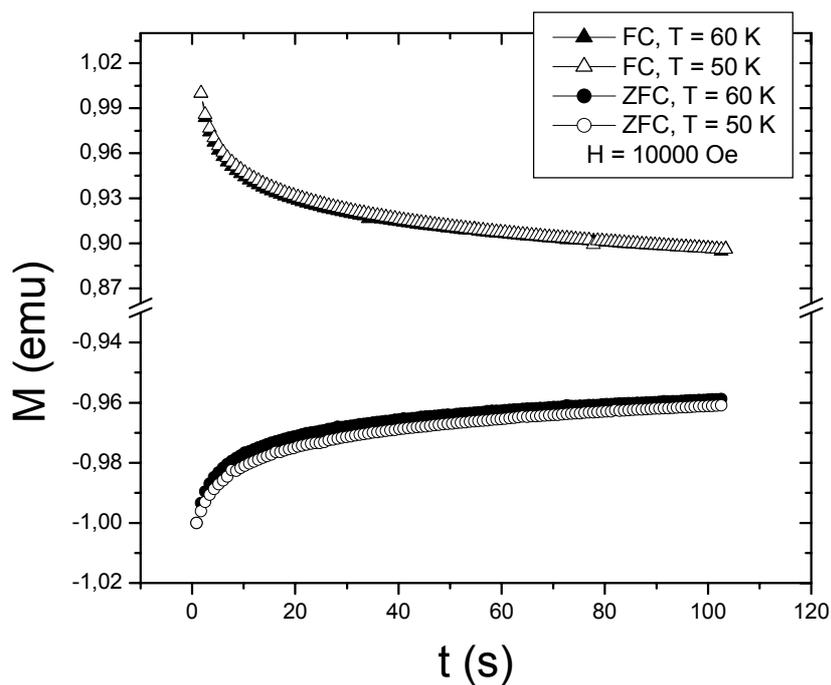


Figura 45: Relaxação temporal da magnetização, $H = 10000$ Oe.

É sabido que, exceto nos primeiros instantes, boa parte dos processos de relaxação temporal tendem a um comportamento exponencial em função do tempo. É possível verificar isso tomando as mesmas curvas com o eixo horizontal em escala logarítmica, como visto nas Figuras 46, 47 e 48.

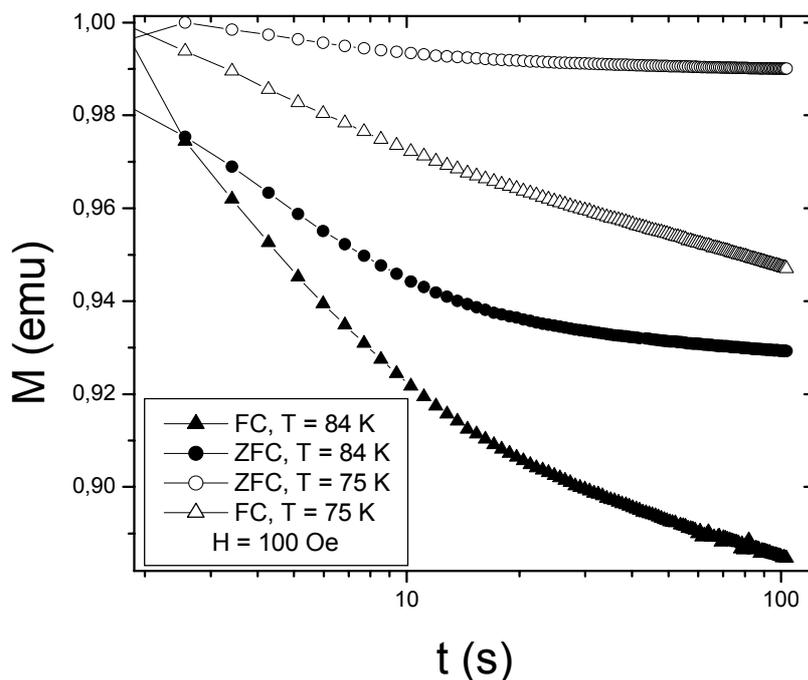


Figura 46: Relaxação temporal da magnetização em escala monolog, $H = 100$ Oe.

Vemos na Figura 46 que as relaxações *ZFC*, para $H = 100$ Oe, decaem de forma bastante diferente das relaxações *FC*, e em ambos os casos não parecem saturadas, completas (excetuando-se a curva *ZFC* com $T < T^*$).

Já para $H = 1000$ Oe, os decaimentos se tornam bastante parecidos e a taxa de variação (derivada logarítmica) tende a se estabilizar durante todo o processo, como é visto na Figura 47. E para $H = 10000$ Oe, *ZFC* e *FC* se tornam mais definidos, praticamente iguais abaixo ou acima de H^* , como mostra a Figura 48. Essa evolução de comportamento de $M(t)$ para valores crescentes de H parece refletir uma importância relativa decrescente da barreira superficial de *Bean-Livingston*, que dificulta de forma marcante a entrada de fluxo a campos baixos.

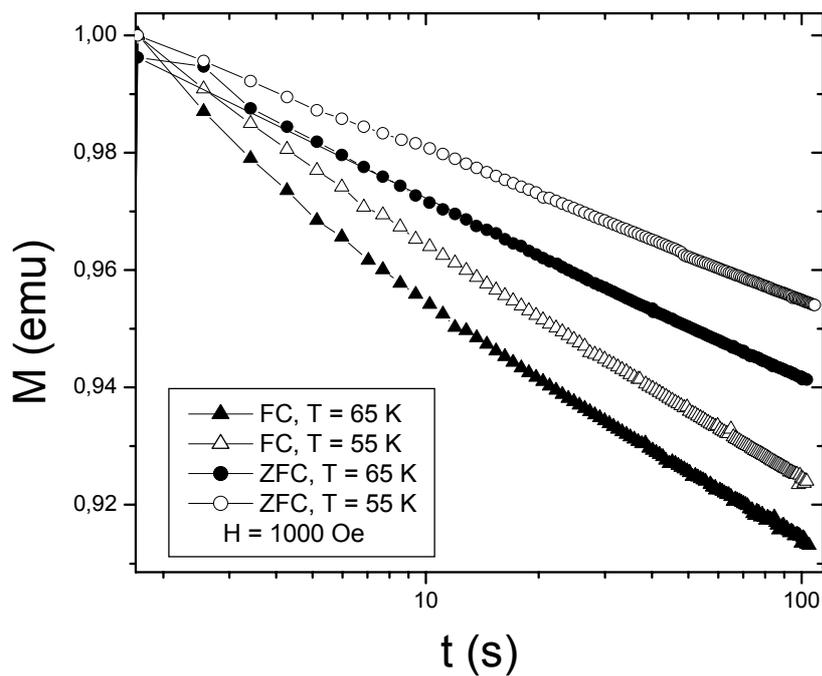


Figura 47: Relaxação temporal da magnetização em escala monolog, $H = 1000$ Oe.

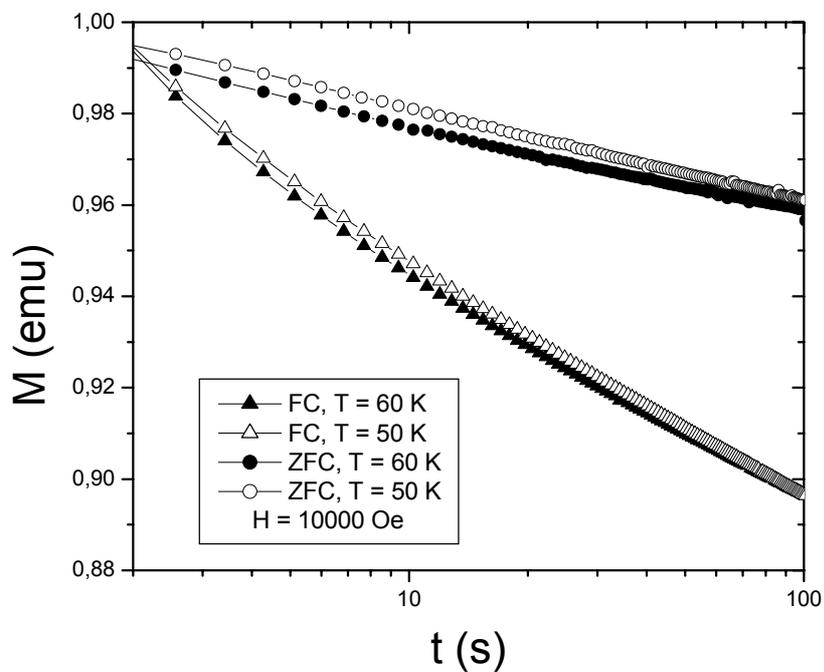


Figura 48: Relaxação temporal da magnetização em escala monolog, $H = 10000$ Oe.

4.3 Normalização da Linha $H^*(T)$

A idéia de normalizar a curva $H^*(T)$ surge da hipótese de que linha expressa um comportamento padrão para os materiais que apresentam DCs . De posse dos dados para MgB_2 , seria desejável compará-los com os de $YBCO$. Assim escolhemos a densidade de corrente crítica intragranular J_C^{intra} para normalizar o eixo vertical, e $T^*(0)$ para o eixo horizontal. Se $H^*(T)$, como já mencionamos, é também a linha do diagrama de fases magnéticas na qual as supercorrentes intergranulares se anulam, isto é, cessa o funcionamento dos *weak-links*, então J_C^{inter} não poderia ser utilizada na normalização do gráfico, mas somente a corrente intragranular. A corrente intragranular "blinda" o grão tentando mantê-lo supercondutor. Então J_C^{intra} tem significativa participação no processo de entrada e saída de vórtices dos grãos e, portanto, é relevante também no processo de aprisionamento de vórtices nos DCs , para onde expulsa o fluxo. E, de fato, sem utilizar J_C^{intra} para normalizar as curvas de $H^*(T)$, as linhas para MgB_2 e $YBCO$ têm formatos completamente diferentes, o que reforça a importância desta grandeza na universalidade do processo de interação da MV com os DCs .

Para a normalização do diagrama de fases magnéticas utilizamos a equação (13), mencionada no Capítulo 1. Vemos na Figura 49 o diagrama de fases magnéticas normalizado, para MgB_2 e $YBCO$. Note que cada uma das curvas tem as escalas próprias (horizontais e verticais), e esta forma de apresentação foi escolhida exatamente para realçar o caráter universal da linha. Ainda podemos compará-las apenas qualitativamente, em relação às semelhanças nos formatos das curvas, mas já estão em curso estudos adicionais para permitir que essa universalidade seja expressa também em termos quantitativos.

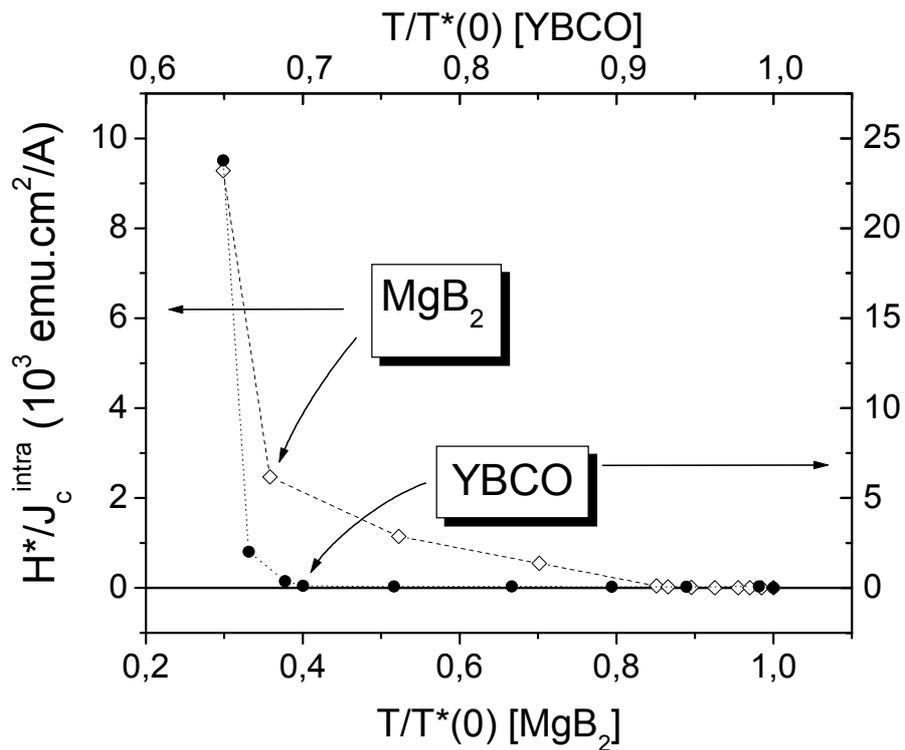


Figura 49: Linha $H^*(T)$ de YBCO e MgB_2 normalizadas, cada qual com suas próprias escalas. Note os formatos semelhantes das curvas.

Portanto há indícios de que a linha extrínseca $H^*(T)$ deve, na verdade, corresponder a um comportamento padrão para materiais dotados de DCs.

Também já estão em curso em nosso grupo de pesquisas um conjunto de trabalhos visando estudos similares a este para diferentes materiais com estas características especiais⁴¹⁻⁴³.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir da recente descoberta da linha $H^*(T)$ em amostras de $Mg_{0.975}B_2$, e já comprovadamente presentes no diagrama de fases de amostras especiais de $YBCO$, abriu-se uma perspectiva para a investigação mais ampla do fenômeno, que parece ter caráter universal quando um espécime supercondutor de boa qualidade é dotado de uma rede de defeitos colunares. Assim, a coexistência entre colunas isolantes preenchidas com fluxo magnético e a matéria de vórtices, presente quando a matriz supercondutora encontra-se no estado misto, cria um cenário rico, que merece ser cuidadosamente estudado.

É interessante notar que tanto medidas magnéticas quanto de transporte elétrico, realizadas neste trabalho, nos permitiram construir a linha $H^*(T)$ e interpreta-la fisicamente

de acordo com uma mesma hipótese: nesta região do diagrama de fases magnéticas os vórtices sofrem uma mudança de dimensionalidade. Acima de $H^*(T)$ o fluxo é quebradiço, isto é, se comporta segundo o *modelo de Clem* como "panquecas", quase bi-dimensionalmente ($q2D$). Abaixo da linha $H^*(T)$ o fluxo é coerente, chamado $3D$, e neste caso, a ação dos centros de aprisionamento torna-se mais efetiva, uma vez que cada vórtice se move por inteiro.

Experimentos recentes realizados em nosso grupo¹⁰, com filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dotados de uma rede de nanoidentificações, isto é, colunas vazias, mostram a inexistência de $H^*(T)$ em sistemas com tais características. Isso se explica pelo fato de que os fluxóides são aprisionados de forma absoluta nos "vazios", e não é energeticamente vantajoso perderem a coerência longitudinal.

Acima de $H^*(T)$, diferentes medidas de tensão nas duas faces da amostra medidas por transporte elétrico usando a técnica de seis terminais mostraram a perda de coerência dos vórtices. Também foi possível obter a linha $H^*(T)$ por medidas de suscetibilidade magnética. É notável que, embora não seja possível encontrar a linha $H^*(T)$ em $YBCO$ produzido por *Reação de Estado Sólido*, controlando-se adequadamente a microestrutura da amostra para gerar uma rede de *weak-links* com distribuição estreita de correntes críticas passamos a observá-la. Os diversos aspectos abordados aqui confirmam que $H^*(T)$, no caso dos materiais granulares, é uma característica deste sistema de rede de *weak-links*, ou seja, não é uma característica do material supercondutor, mas da microestrutura da amostra, que só se manifesta para espécimes produzidos de forma adequada.

Os resultados deste estudo reforçam a importância de investigar as semelhanças das respostas magnéticas de outros materiais granulares com distribuições estreitas de

correntes críticas, o que já está em curso em nosso grupo, que conduz atualmente estudos semelhantes em amostras filamentosas de *BSCCO-2223*⁴¹ e em redes tridimensionais desordenadas de *junções Josephson* feitas a partir de *Nb* granular⁴².

Referências Bibliográficas

[1] Detalhes no site: nobelprize.org/physics/laureates/2003/abrikosov-lecture.pdf

[2] H. F. Hess et al, *Physical Review Letters*, 62 (1989) 214.

[3] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, 64 (1986) 189-193.

[4] L. F. Schneemayer, J. V. Waszczak, T. Siegrist, *Nature* 328 (1987) 13.

[5] A. Ruyter, L. Ammor, B. Pignon, J. Plain, D. Plessis, P. Topart, A. Maignan, C. Simon, *Materials Science and Engineering B*, 104 (2003) 113-117.

- [6] D. H. Galvan, S. Li, W. M. Yuhasz, J. Kim, M. B. Maple, E. Adem, *Physica C*, 398 (2003) 147-151.
- [7] T. Haugan, P. N. Barnes, I. Maartense, C. B. Cobb, E. J. Lee, M. Sumption, *Journal of Materials Research* 18 (2003) 2618-2623.
- [8] Y. Nonomura, X. Hu, *International Journal of Modern Physics B*, 17 (2003) 3427-3429.
- [9] D. G. Marinaro, J Horvat, S. X. Dou, R. Weinstein, A. Gandini, *Physica Review B*, 68 (2003).
- [10] Projeto de doutorado de Rafael Zadorosny, Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, PPG-FIS/UFSCar, janeiro de 2004.
- [11] C. P. Poole Jr, H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, Academic Press, 1995.
- [12] D. R. Tilley, J. Tilley, *Superfluidity and Superconductivity*, Second Edition, pg 189.
- [13] C. P. Bean, *Reviews of Modern Physics*, (1964) 31.
- [14] T. H. Johansen, H. Bratsberg, *Journal of Applied Physics*, 77 (1995) 3845.

- [15] J. R. Clem, *Physical Review B*, 43 (1991) 7837.
- [16] W. Gerhäuser, G. Ries, H. W. Neumüller, W. Schmidt, O. Eibl, G. Saemann-Ischenko, S. Klaumünzer, *Physical Review Letters*, 68 (1992) 879.
- [17] M. P. Maley, *Journal of Applied Physics*, 70 (1991) 6189.
- [18] P. L. Gammel, L. F. Schneemeyer, J. V. Waszczak, D. J. Bishop, *Physical Review Letters*, 61 (1988) 1666.
- [19] D. R. Nelson, H. S. Seung, *Physical Review B*, 39 (1989) 9153.
- [20] M. F. Tai, W. H. Lee, *Chinese Journal of Physics*, 35 (1998), 262.
- [21] Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, A. Shaulov, *Reviews of Modern Physics*, 68 (1996) 911.
- [22] L. Burlachkov, A. E. Koshelev, V. M. Vinokur, *Physical Review B*, 54 (1996) 6750.
- [23] D. H. Kim, C. W. Lee, T. W. Lee, , *Journal of Korean Physics Society* 43 (2003) 391.
- [24] L. I. Glazmann, A. E. Koshelev, *Physical Review B*, 43 (1991) 2835.

- [25] L. Krusin-Elbaum, L. Civale, V. M. Vinokur, F. Holtzberg, *Physical Review Letters*, 69 (1992) 2280.
- [26] R. de Andrade Jr, A. J. C. Lanfredi, E. R. Leite, W. A. Ortiz, *Physica C*, (2001).
- [27] R. de Andrade Jr, E. R. Leite, A. J. C. Lanfredi, W. A. Ortiz, *Physica C*, 282-287 (1997) 2051.
- [28] W. A. C. Passos, P. N. Lisboa-Filho, R. Caparroz, C. C. de Faria, P. C. Venturini, F.M. Araujo-Moreira, S. Sergeenkov, W.A. Ortiz, *Physica C*, 354 (2001) 189.
- [29] Fotos retiradas do site: www.qdusa.com
- [30] P. Pureur, *Supercondutividade e Supercondutores de Alta Temperatura Crítica*, notas de aula da disciplina de Tópicos Atuais da Ciência dos Materiais PPG-IF/UFRGS, revisão e edição final por C. M. Haetinger e R. M. Costa, 1990.
- [31] W. A. C. passos, P. A. Sharma, N. Hur, S. Guha, S-W. Cheong, W. A. Ortiz, *Physica C*, (2004)
- [32] R. Bush, G. Ries, H. Werthner, G. Kreiselmeier, G.Saemann-Ischenko, *Physical Review Letters*, 69 (1992) 522.
- [33] H. Safar, P.L. Gammel, D. A. Huse, S.N. Majumdar, L.F. Schneemeyer, D.J. Bishop, *Physical Review Letters*, 72 (1994) 1272.

- [34] W. D. Calister Jr, *Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução*, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro.
- [35] C. N. R. Rao, R. Nagarajan and R. Vijayaraghavan, *Superconductor Science & Technology*, 6 (1993) 1.
- [36] C. W. Turner, *Ceramic Bulletin*, 70 (1991) 1487.
- [37] M. P. Pechini, *U.S. Patent* 3 330 697(1967).
- [38] M. Kakihana, *Journal of Sol-Gel Technology*, 6 (1996) 7.
- [39] Lone-Wen Tai, P. Lessing, *J. Mater. Sci*, 7 (1992) 502.
- [40] X. F. Sun, X. F. Rui, F. Wang, L. Zahang, H. Zahang, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (2004) 2065-2070.
- [41] C. V. Deimling, F. M. Costa, W. A. Ortiz, Longitudinal coherence os flux lines in filamentary BSCCO-2223, em preparação.
- [42] W. A. C. Passos, A. J. M. Vieira, W. A. Ortiz, Interaction os vortex matter with a mesh of columnar-like defects in granular superconductors, em preparação.

[43] W. A. Ortiz, W. A. C. Passos, J. S. Nunes, C. V. Deimling, A. J. M. Vieira, Vortex matter in the presence of a minimally ordered mesh of defects: crossover in vortex dynamics, em preparação.