

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA

**O EFEITO MEISSNER PARAMAGNÉTICO DE ALTO CAMPO
EM MONOCRISTAIS DE $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

Augusto Ludtke Falck

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Valdemar das Neves Vieira apresentada ao Instituto de Física e Matemática da UFPEL, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Pelotas
2011.

Para minha Noiva, Bruna,
e em memória da minha
inesquecível Mãe,
Cleia Ludtke Falck.

Agradecimentos

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram na realização desta Dissertação. Em especial gostaria de agradecer:

Ao Professor Dr. Valdemar das Neves Vieira, pela competência, seriedade, dedicação e companheirismo na orientação deste trabalho;

Aos Professores Dr. Paulo Pureur, Dr. Fábio Teixeira Dias, Dra. Letície Mendonça e Dr. Douglas Langie da Silva;

Aos demais Professores do Departamento de Física da UFPEL;

Aos colegas, em especial à Anelise, ao Moisés e ao Rován.

Resumo

Neste trabalho relatamos resultados experimentais de magnetização DC em uma série de monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.0025, 0.01$ e 0.1), com o objetivo de estudar o papel do “flux pinning”, devido à substituição química do Y por Ca, para o efeito Meissner paramagnético de alto campo (HFPME). Os monocristais foram crescidos com o emprego da técnica de alto fluxo. A microestrutura das amostras apresenta grandes concentrações de maclas. As medidas de magnetização DC em função da temperatura e do tempo (relaxação magnética) foram feitas utilizando um magnetômetro SQUID MPMS-XL da Quantum Design. As medidas foram realizadas quando campos magnéticos de até 50 kOe foram aplicados paralelamente ao eixo c dos monocristais ($H // c$). A magnetização em função da temperatura foi medida segundo os procedimentos “zero field cooled”, $M_{ZFC}(T)$ e “field cooled”, $M_{FC}(T)$, ao passo que a relaxação temporal da magnetização “field cooled”, $M_{FC}(t)$, foi determinada até 50000 s. O comportamento da linha de irreversibilidade magnética das amostras foi interpretado por meio da aplicação do modelo de “flux creep” gigante. A $M_{FC}(T)$ dos monocristais foi caracterizada pela observação de uma resposta diamagnética usual para $H \leq 1$ kOe. Por outro lado, foi observado uma redução sistemática desta resposta a medida em que o campo magnético aplicado foi sendo intensificado até que para $H \geq 10$ kOe esta resposta tornou-se preponderantemente paramagnética passando a aumentar significativamente sem tendência a saturação a medida em que $H \geq 10$ kOe foram aplicados. O comportamento de $M_{FC}(T)$ observado para $H \geq 10$ kOe em nossas amostras é a assinatura do HFPME na magnetização de supercondutores. Esta assinatura também é verificada na relaxação magnética $M_{FC}(t)$ dos nossos monocristais quando $H \geq 10$ kOe foram aplicados. Ela é caracterizada pela observação de um momento magnético positivo por parte de $M_{FC}(t)$ o qual aumenta significativamente em função do tempo não demonstrando indício a saturação. O HFPME observado nos monocristais dopados mostra algumas diferenças significativas em relação ao observado no sistema puro. Por exemplo, a resposta paramagnética de $M_{FC}(T)$ para $T \leq 30$ K continua aumentando, não apresentando tendência a saturação enquanto campos magnéticos maiores que 10 kOe são aplicados e a irreversibilidade $M_{FCC}(T)-M_{FCW}(T)$ é suprimida para a mesma faixa de campos magnéticos aplicados. Essas diferenças podem estar associadas a natureza da ativação dos mecanismos de “flux pinning” em nossas amostras a qual é modificada pela dopagem com Ca. A intensidade do HFPME em função da quantidade de Ca apresenta seu melhor desempenho quando $x = 0.0025$. Na ausência de uma teoria que se aplique a compreensão do HFPME nos HTSC sugerimos que o HFPME observado na magnetização “field cooled” de nossas amostras é originado a partir da compressão de fluxo magnético promovida pela interação dos diferentes mecanismos de “flux pinning” atuantes em nossas amostras com os vórtices termicamente ativados pelos mecanismos de “flux creep” gigante.

ABSTRACT

We report on DC magnetization of a series of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.0025, 0.05, 0.1$) single crystals with the goal to study the role of flux pinning, introduced by the chemical substitution of the Y for Ca, on the high field paramagnetic Meissner effect (HFPME). The single crystals were grown by self flux technique. The samples microstructure is densely twinned. The DC magnetization measurements as a function of the temperature and time (magnetic relaxation) were done using a SQUID MPMS-XL magnetometer from Quantum Design. The measurements were performed with magnetic field up to 50 kOe applied parallel to the c axis of the single crystals ($H \parallel c$). The magnetization as a function of the temperature was recorded adopting the zero field cooled, $M_{ZFC}(T)$, and field-cooled, $M_{FC}(T)$, procedures whereas field cooled magnetization time relaxation, $M_{FC}(t)$ was recorded up to 50.000 s. The magnetic irreversibility line behavior of our samples was interpreted by giant flux creep application. The $M_{FC}(T)$ data of our single crystals was characterized by usual diamagnetic behavior for $H \leq 1$ kOe. However, it was observed a systematic diamagnetic $M_{FC}(T)$ intensity reduction as long as applied magnetic field was intensified. On the other hand, to $H \geq 10$ kOe it was observed that $M_{FC}(T)$ response became predominantly paramagnetic. The $M_{FC}(T)$ paramagnetic response increased as a function of the applied magnetic field showing no saturation tendency. The $M_{FC}(T)$ behavior of our samples observed to $H \geq 10$ kOe is the HFPME signature on the superconductor magnetization. The HFPME signature is verified in the $M_{FC}(t)$ magnetic relaxation of our samples when $H \geq 10$ kOe were applied. It is characterized by a positive $M_{FC}(t)$ response that improves significantly as a function of the time showing no saturation tendency. The HFPME observed in Ca doped single crystals shows some particular differences when compared to the one observed in the undoped sample. For instance, the paramagnetic $M_{FC}(T)$ signal to $T \leq 30$ K continue increasing, showing no tendency to saturation as the magnetic field large than 10 kOe are applied and the $M_{FC}(T) - M_{FCW}(T)$ irreversibility is suppressed to the same range of the applied magnetic fields. These differences can be associated to the nature of the flux pinning mechanism activation of our samples that is modified by Ca doping. The HFPME intensity as a function of the Ca doping amount displays its best performance when $x = 0.0025$. In the absence of a theory that explains the HFPME in HTSC we suggest that the observed HFPME in the field cooled magnetization of our samples is possible originated by a magnetic flux compression that is promoted by the interaction of the different flux pinning mechanism of our samples with the thermally activated vortices from giant flux creep mechanism.

Índice

Introdução

1 – Aspectos Gerais do Composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

1.1 – Propriedades Estruturais, 2

1.2 – O Mecanismo de Supressão de T_C , 6

1.3 – Efeito da Dopagem com Ca na Microestrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, 10

2 – Efeito Meissner Paramagnético: Caracterização Experimental e Fundamentação Teórica

2.1 – O Comportamento Magnético dos HTSC: Propriedades Fundamentais, 15

2.1.1 – Diagrama $B-T$, 15

2.1.2 – Estrutura do Vórtice, 17

2.1.3 – Defeitos Estruturais e o “Flux Pinning”, 18

2.1.4 – Rede de Vórtices, 20

2.1.5 – Magnetização ZFC, FCC e FCW, 24

2.1.6 – Irreversibilidade Magnética, 25

2.1.7 – Relaxação Magnética, 28

- 2.2 – O Efeito Meissner Paramagnético (PME), 31
- 2.3 – Fundamentação Teórica, 36
 - 2.3.1 – O LFPME, 36
 - 2.3.1.1 – O Modelo de Junções π , 36
 - 2.3.1.2 – O Modelo de Compressão do Fluxo Magnético, 38
 - 2.3.1.3 – O Modelo de Estado de Vórtice Gigante, 39
 - 2.3.2 – O HFPME, 41

3 – Preparação e Caracterização Estrutural de Amostras, Aparato e Procedimentos Experimentais

- 3.1 – Preparação dos Monocristais, 48
 - 3.1.1 – A Técnica de Auto-Fluxo, 48
 - 3.1.2 – Preparação de Amostras Monocristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 49
 - 3.1.2.1 – Processo de Preparação Estequiométrica e Maceração, 49
 - 3.1.2.2 – Tratamento Térmico, 50
 - 3.1.2.3 – Processo de Oxigenação, 52
 - 3.2 – Caracterização dos Monocristais, 53
 - 3.2.1 – Microscopia Ótica, 54
 - 3.2.2 – Difractogramas de Raios X, 55
 - 3.3 – A Técnica de Magnetização DC, 57
 - 3.3.1 – O Magnetômetro de SQUID, 57
 - 3.3.2 – Montagem das Amostras, 60
 - 3.3.3 – Procedimento Operacional das Medidas, 61
 - 3.3.3.1 – Medidas da Magnetização em Função da Temperatura, 61
 - 3.3.3.2 – Medidas da Magnetização em Função do Campo Magnético (Histerese), 62
 - 3.3.3.3 – Medidas de Relaxação Temporal da Magnetização, 62

4 – Resultados Experimentais: Caracterização Experimental e Discussão

- 4.1 – Caracterização das Amostras, 64
- 4.2 – Caracterização da Temperatura Crítica de Transição, T_C , 65
- 4.3 – Temperatura e Linha de Irreversibilidade Magnética, 66

4.4 – Histerese Magnética e Densidade de Corrente Crítica,	68
4.5 – Magnetização e Relaxação Magnética FC: Efeito Meissner Paramagnético,	71
4.5.1 – Procedimentos Adotados para a Análise dos Resultados Experimentais,	72
4.5.2 – Magnetização ZFC: Efeito de Blindagem,	74
4.5.3 – Magnetização FC: Expulsão de Fluxo magnético e HFPME,	78
4.5.4 – Relaxação Magnética: Evolução Temporal do HFPME,	89
4.5.4.1 – Dependência da Taxa de Resfriamento,	89
4.6 – Discussão dos Resultados,	98
4.6.1 – Caracterização Estrutural, Transição Supercondutora, Irreversibilidade Magnética e Densidade de Corrente Crítica,	98
4.6.2 – Magnetização FC e Relaxação Magnética: HFPME,	100
4.6.2.1 – Magnetização FC,	100
4.6.2.2 – Relaxação Magnética,	105

Conclusões

Referencias Bibliográficas

Introdução

O efeito Meissner paramagnético (PME) tem se mostrado um efeito bastante intrigante na dinâmica de vórtices dos materiais supercondutores. Este efeito vem sendo estudado na literatura em duas linhas: o efeito Meissner paramagnético de baixo campo (LFPME) e o de alto campo (HFPME). O LFPME apresenta uma caracterização experimental bem definida e é compreendido em termos de três propostas teóricas: o arranjo de junções π , compressão de fluxo magnético e estado de vórtice gigante. Por outro lado, o HFPME apresenta uma caracterização diversificada e uma completa ausência de concepções teóricas que possam justificar o seu comportamento. Os escassos trabalhos experimentais encontrados na literatura direcionados ao estudo do HFPME revelam que este efeito encontra-se diretamente associado a um mecanismo de compressão de fluxo ativado a partir da interação da dinâmica de vórtices com os mecanismos de “pinning”, distinto, portanto daquele referente ao LFPME, o qual se fundamenta principalmente em termos de fatores geométricos frente a aplicação de campo magnético e gradientes térmicos.

Com o objetivo de obter mais informações sobre a caracterização experimental deste efeito e explorar a hipótese de que este está diretamente vinculado as condições acima descritas é que propomos a realização de um estudo experimental de magnetometria DC empregando as técnicas ZFC, FCC e FCW e relaxação temporal da magnetização FCC para estudar a manifestação do HFPME na magnetização de amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Neste sistema o Ca atua como uma ferramenta potencial para a promoção da modificação dos mecanismos responsáveis pelo “flux pinning” .

Motivados por estes objetivos, dividimos a estrutura deste trabalho em quatro capítulos acrescidos de um sumário das principais conclusões obtidas, sendo esta estrutura dividida da seguinte maneira:

No capítulo 1 faz-se uma descrição a respeito dos efeitos devido a dopagem com Ca nas propriedades estruturais, no comportamento da temperatura crítica de transição, T_C e na microestrutura do sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Neste capítulo ainda apresentaremos alguns resultados constantes na literatura sobre as propriedades magnéticas e de transporte elétrico desse composto.

No capítulo 2 é resumida a caracterização experimental do LFPME e do HFPME obtida por meio de medidas de magnetização DC nas quais foram empregados os procedimentos FCC e FCW e relaxação magnética FCC em função da aplicação de campo magnético. No fechamento desse capítulo serão apresentadas as interpretações teóricas encontradas na literatura para a compreensão do LFPME e do HFPME.

O capítulo 3 é dedicado a descrição da preparação e da caracterização estrutural dos monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, bem como da descrição do aparato e dos procedimentos experimentais empregados nas medidas de magnetização DC. Particularmente, serão destacados a técnica de auto-fluxo, utilizada no crescimento dos monocristais, as técnicas de difração de raios X e microscopia de luz polarizada, ambas empregadas na caracterização estrutural das amostras. Por fim, será realizada uma descrição do magnetômetro SQUID e dos procedimentos experimentais adotados nas medidas da magnetização ZFC, FCC e FCW e de relaxação temporal da magnetização FCC.

No Capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais referentes às magnetizações ZFC, FCC e FCW e a relaxação magnética da magnetização FCC, onde especial atenção será dada a caracterização experimental e a evolução comportamental por parte do HFPME frente a aplicação de campo magnético. Na sequência, será realizada a discussão dos resultados segundo às propostas existentes na literatura.

Finalizando o trabalho, serão apresentadas as principais conclusões obtidas.

Capítulo 1

Aspectos Gerais do Composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Os supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), na sua grande maioria são óxidos metálicos caracterizados por uma estrutura cristalina complexa. Nas últimas duas décadas, inúmeros estudos experimentais vêm sendo realizados com o propósito de esclarecer o papel desempenhado pelas propriedades físicas e químicas para o estabelecimento da supercondutividade nestes sistemas.^[1-6]

A realização de substituições químicas na estrutura dos HTSC tem se mostrado uma das maneiras eficazes de se alcançar o propósito do parágrafo anterior. Entretanto, ao longo da última década, o emprego destas substituições também se mostrou relevante para a elucidação dos mecanismos responsáveis pelo transporte não dissipativo de elevados valores de corrente elétrica por esses materiais.^[7-9]

No supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, em particular, essa premissa foi verificada quando o ítrio foi parcialmente substituído por átomos de cálcio em amostras policristalinas texturizadas e sinterizadas.^[9-13]

Além do efeito anterior, a substituição parcial do ítrio por cálcio promove a dopagem eletrônica por lacunas, fato que proporciona a ocorrência de supercondutividade neste composto em um estado subdopados (“underdoping”) de oxigênio.^[5,6,13-16] As próximas seções deste capítulo serão dedicados ao tratamento, em especial, de aspectos gerais do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ no que se refere a parâmetros estruturais, temperatura crítica de transição e microestrutura.

1.1 – Propriedades Estruturais

Antes de tratarmos dos efeitos provenientes da substituição parcial do ítrio por cálcio na estrutura cristalina do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nos deteremos na caracterização dos aspectos gerais da estrutura deste material.

O $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi o primeiro material a exibir supercondutividade a temperatura de 93K, ou seja, a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77K).^[17] A composição inicialmente identificada como responsável pela supercondutividade nesse sistema foi a $Y_{1.2}Ba_{0.9}Cu_3O_{4-\delta}$.^[17] Entretanto, esta apresentava o inconveniente de ser multifásica, o que incentivou a estabilização da atual composição $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde δ (vacância de oxigênio) representa o desvio da estequiometria ideal para o oxigênio.^[18]

A estrutura do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é caracterizada pela ocorrência de duas simetrias estruturais, sendo essas dependentes de δ .^[19,20] Quando $\delta > 0.65$ a estrutura é tetragonal e o material não exibe supercondutividade ao passo que quando $\delta < 0.65$ a estrutura é ortorrômbica e o material é supercondutor. Na figura 1.1 está ilustrada a estrutura ortorrômbica supercondutora do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[21]

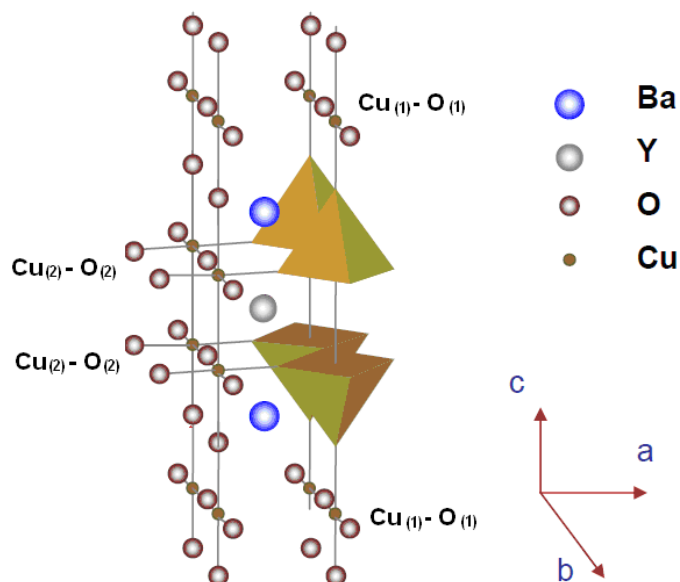


Figura 1.1 – Estrutura cristalográfica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[21]

De acordo com a figura 1.1, a estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é constituída por dois planos de $Cu(2)-O(2)$ adjacentes situados ao longo do plano formado pelos eixos

crystalográficos a e b separados por átomos de Y. As camadas que separam estes planos duplos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ contêm o sítio do Ba e as cadeias lineares de $Cu_{(1)}-O_{(1)}$. Esta estrutura é ordenada e justaposta ao longo do eixo cristalográfico c. Os átomos de cobre desempenham papéis distintos na cela unitária deste sistema, dois deles encontram-se nos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$. Estes átomos, identificado como $Cu_{(2)}$ na figura 1.1, tem coordenação 5 e estão fortemente ligados a cinco átomos de oxigênio, formando um poliedro de base planar quadrada. Um terceiro átomo de cobre, identificado por $Cu_{(1)}$, está ligado a outros quatro átomos de oxigênio, constituindo, desta forma, as cadeias unidimensionais de $Cu_{(1)}-O_{(1)}$ as quais encontram-se dispostas ao longo do eixo b da figura 1.1. A separação entre dois planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ é de aproximadamente 3.4 Å.^[21,22] A estrutura de duplos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ está separada da estrutura seguinte por uma distância de aproximadamente 8 Å.^[21,22]

Os valores típicos para os parâmetros de rede neste sistema, a pressão ambiente, são $a = 3.82$ Å, $b = 3.89$ Å e $c = 11.68$ Å.^[23,24]

Além da estrutura, a temperatura crítica de transição, T_C , para o estado supercondutor também se mostra fortemente dependente de δ .^[19,20] Por exemplo, quando $T_C \approx 93$ K (máximo), $\delta = 0.07$, ao passo que quando $T_C = 0$ K, $\delta \approx 0.65$.

No que tange ao composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a literatura observa que os átomos de ítrio são parcialmente substituídos por átomos de cálcio sem provocar distorções relevantes a estrutura ortorrômbica do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desde que o limite de solubilidade destes no sítio do ítrio seja respeitado.^[6,16,25-27] Neste cenário o íon divalente de cálcio assume número de coordenação igual a seis e raio iônico igual a 1.00 Å, valor compatível ao do raio iônico do ítrio (1.02 Å) o qual é trivalente e apresenta número de coordenação igual a oito.^[6,16,26]

Portanto a substituição parcial do Y por Ca proporciona a criação de vacâncias de oxigênio junto aos planos adjacentes de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$, peculiaridade que proporciona a diminuição do conteúdo de oxigênio na estrutura do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando comparado do ao sistema puro.^[5,14-16,26-28] Além disso, esta substituição não fixa a concentração de portadores junto a esses planos, uma vez que o átomo de Ca apresenta valência menor que a do átomo de ítrio, particularidade que promove a transferência de lacunas para o interior dos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ com o objetivo de balancear a carga total no sítio do ítrio.^[6,26-28]

A figura 1.2 ilustra o difratograma de raios X para amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0; 0.10; 0.20; 0.30$ e 0.50). Essencialmente, no difratograma da amostra com $x = 0.50$, marcado por asteriscos, é verificada a ocorrência de linhas de baixa intensidade não usuais a estrutura ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Segundo os autores, esta particularidade permite estipular o limite de solubilidade do Ca no sítio do Y, em sistemas policristalinos, como sendo igual a 30%, valor esse corroborado por outros trabalhos listados na literatura.^[28-30]

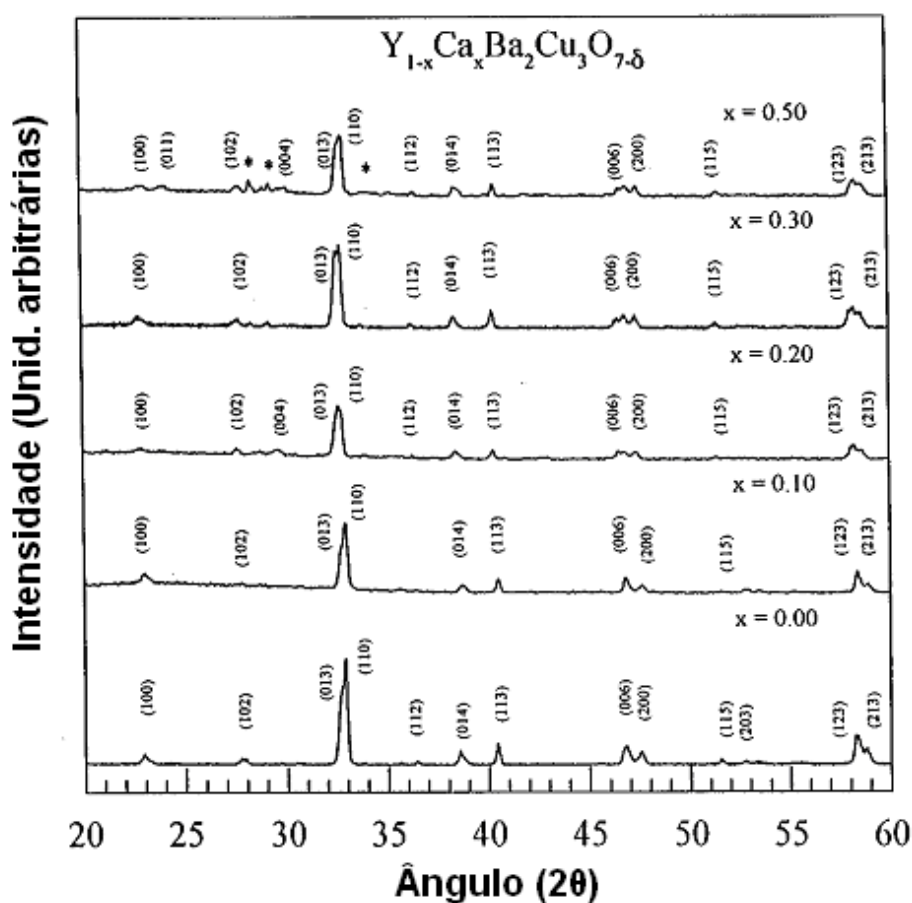


Figura 1.2 – Difratograma e raios X para uma amostra policristalina de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0; 0.10; 0.20; 0.30$ e 0.50).^[6]

Com relação a sistemas monocristalinos, a literatura apresenta um limite da solubilidade variando entre 11 e 15% para a substituição parcial do ítrio por Ca.^[25,26] Esta diferença de aproximadamente 50% entre o valor da solubilidade do Ca no Y observada observada para os sistemas policristalinos e monocristalinos deve-se, de acordo com Chen,^[25] ao fato de que apenas uma pequena porção do montante de Ca empregada durante o crescimento dos monocristais é incorporada à estrutura do

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A figura 1.3 ilustra a relação obtida entre a quantidade de Ca empregada na estequiometria inicial e a quantidade efetiva de Ca absorvida após o crescimento dos monocristais.^[25]

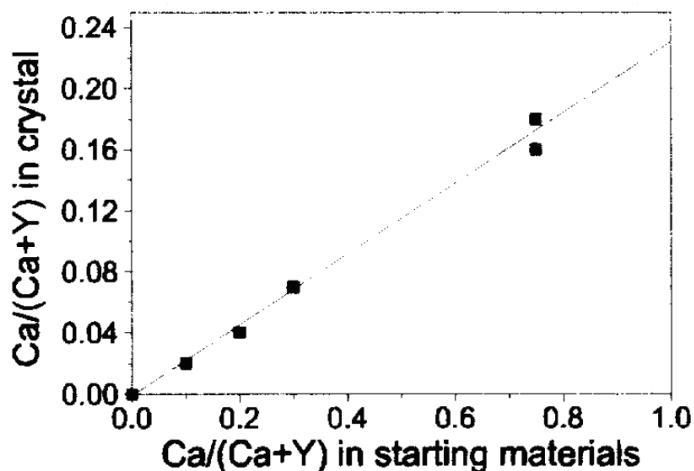


Figura 1.3 – Fração de Ca incorporada ao $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em função da composição inicial de Ca.^[25]

De acordo com Cheng e colaboradores,^[25] o coeficiente de distribuição de átomos de Ca entre a fase sólida e líquida é muito menor que um, particularidade que inviabilizaria a obtenção de monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com concentração de cálcio maior que 22%.

A tabela 1.1 apresenta, entre outros parâmetros, os valores determinados, a partir da análise de difratogramas de raios-X, para os eixos cristalográficos a, b e c de monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

No.	1	2	3	4	5	8
Ca/(Ca+Y)*	0	0.1	0.2	0.3	0.75	1.0
a(Å)	3.8184	3.8144	3.8177	3.8187	3.8193	3.8149
b(Å)	3.8807	3.8799	3.8817	3.8760	3.8777	3.8759
c(Å)	11.706	11.700	11.719	11.717	11.725	11.696
(b-a)/(b+a) (10 ⁻³)	8.09	8.51	8.31	7.44	7.59	7.93
T _C (K)	93.2	91.0	89.0	88.3	81.1	75.7

Tabela 1.1 – Parâmetros estequiométricos, estruturais e supercondutores de monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde (*) refere-se a composição inicial de Ca empregada no crescimento dos monocristais.^[25]

Da mesma forma para a tabela 1.2, agora relativo a amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.2$).^[16]

Sample	$\rho(250\text{ K})$ $\Omega^{-1}\text{ cm}$	ρ (onset) $(\Omega^{-1}\text{ cm})$	T_c (K)	T_c (onset) (K)	$T_c(\chi)$ (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Oxygen content	Effective Cu valence
Y 1:2:3	0.90	0.40	93	94.5	92	3.82	3.88	11.68	6.93	2.31
5% Ca	1.15	0.60	88	88	89	2.82	3.87	11.67	6.82	2.29
10% Ca	1.50	0.80	84	87	84	3.81	3.87	11.67	6.80	2.30
15% Ca	1.70	1.00	75	81	77	3.81	3.86	11.66	6.69	2.28

Tabela 1.2 – Parâmetros de rede, temperatura crítica de transição, T_c , resistividade elétrica, ρ , conteúdo de oxigênio, $(7 - \delta)$ e valência efetiva para amostra policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[16]

De acordo com o que foi afirmado anteriormente, nota-se que os valores dos parâmetros de rede expressos nas tabelas 1.1 e 1.2 são suavemente afetados pelo aumento da quantidade de Y substituída por Ca, conservando desta forma a ortorrômbicidade do sistema, parâmetro $(b - a)/(b + a)$ da tabela 1.1.

Outros aspectos relevantes mostrados pela tabela 1.2 referem-se à evolução do comportamento do conteúdo de oxigênio, $(7 - \delta)$ e da valência efetiva dos átomos de Cu no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando x é incrementado. A diminuição no montante de $(7 - \delta)$ indica a ocorrência de perda de oxigênio pela estrutura fato que produz uma suave variação na valência média do Cu. Desta forma, é sugerido^[6,16] que a diminuição no conteúdo de oxigênio, à medida que x aumenta, é motivada, essencialmente, pela compensação do balanceamento de carga junto aos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ devido a diferença de valência entre os átomos de Y e Ca, o que resulta na observação de uma valência média para os átomos de Cu praticamente inalterada para o aumento de x .

1.2 – O Mecanismo de Supressão de T_c

De acordo com os dados apresentados nas tabelas 1.1 e 1.2 percebe-se que o valor de $T_c(x)$ diminui à medida que se eleva a quantidade de Y substituída por Ca no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

O comportamento de $T_c(x)$ é fortemente dependente da quantidade de lacunas introduzidas junto aos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ devido a diferente valência dos átomos de Y e Ca. Esta dependência é ilustrada pela figura 1.4.^[5]

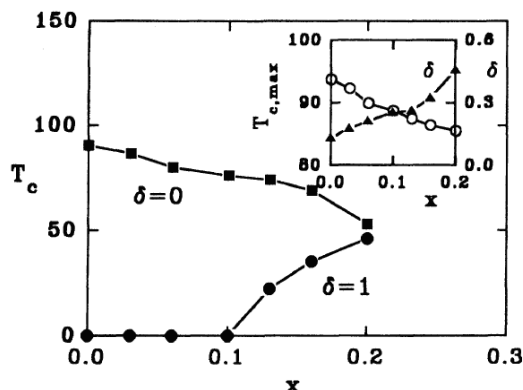


Figura 1.4 – Valores de $T_C(x)$ para duas amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma delas apresentando $\delta = 0$ (sobredopada) e outra $\delta = 1$ (subdopada). O “inset” apresenta o comportamento de T_C e δ em função de x .^[5]

O corpo principal da figura destaca o comportamento de $T_C(x)$, onde x refere-se à concentração de Ca, em amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.2$). Uma delas é sobredopada ($\delta = 0$) e a outra subdopada ($\delta = 1$), no que se refere ao conteúdo de oxigênio. Nota-se que à medida que x aumenta T_C diminui gradativamente para a amostra com $\delta = 0$, ao passo que para a amostra com $\delta = 1$ ele passa a exibir valor diferente de zero quando $x > 0.1$, ou seja, a amostra deixa de ser isolante para tornar-se supercondutora.

De acordo com alguns autores,^[5,14,25] a quantidade de lacunas, p introduzida em função da concentração de cálcio, (x) ocorre na proporção de $p = x/2$. Ainda segundo esses autores, o comportamento de $T_C(p)$ para o composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, quando $x \leq 0.3$ e $0 < \delta < 1$, obedece a uma função parabólica, tanto para amostras policristalinas^[5] quanto monocristalinas,^[14,25] representada pela linha sólida da figura 1.5.

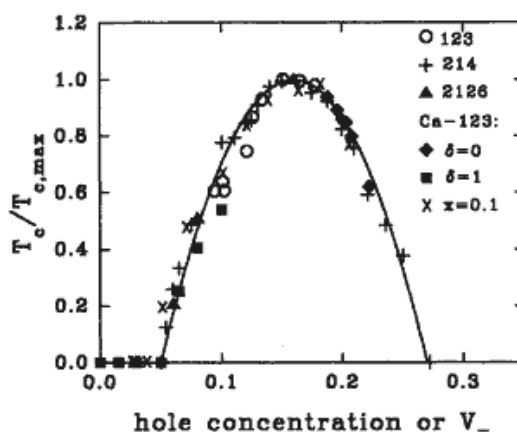


Figura 1.5 – Valores para $T_C(p)$, normalizados a partir de $T_{C,max}$, para os supercondutores de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $La_{2-x}Ca_xCu_2O_6$.^[5]

Na figura 1.5 nota-se que este comportamento estende-se a supercondutores de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $La_{2-x}Ca_xCu_2O_6$, percebendo-se claramente a distinção entre regimes subdopados, otimamente dopados e sobre dopados em termos de p .^[5,14]

Muitos trabalhos na literatura^[5,6,13-15,25,26] elegem a dinâmica proveniente da coexistência de cátions e vacâncias de oxigênio junto aos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ como prováveis responsáveis pela depressão de $T_C(x)$ no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Particularmente, alguns desses trabalhos^[6,14,26] concluem que a redução de carga nos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$, devido a dopagem com Ca, é parcialmente balanceada pela reorganização dos átomos de oxigênio oriundos da estrutura deste composto.

Na figura 1.6, o comportamento de T_C para monocristais de $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ ($y \leq 0.22$) foi pesquisado em função do conteúdo de oxigênio (x).

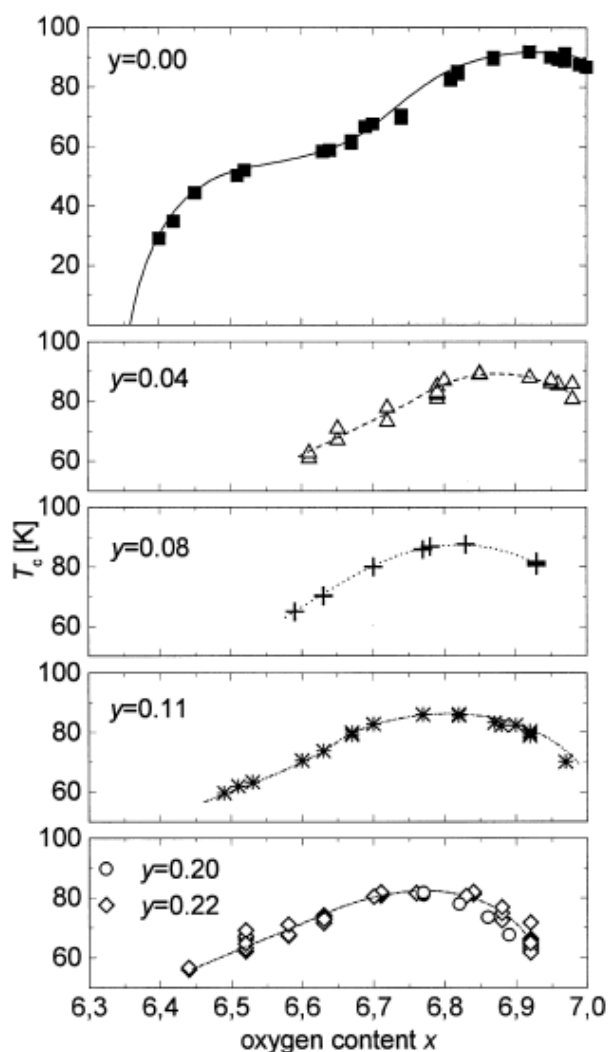


Figura 1.6 – $T_C(x)$ para o composto $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ onde x representa o conteúdo de oxigênio, à pressão atmosférica, empregado em diferentes concentrações de Ca, representadas pela letra y .^[26]

Percebe-se da figura 1.6 que o valor máximo para T_C é atingido para menores concentrações de oxigênio, (δ) à medida que o conteúdo de Y substituído por Ca é aumentado.

De acordo com Sedky e colaboradores,^[6] o fato da reorganização do conteúdo de oxigênio junto aos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ não produzir distorção ortorrômbica relevante à estrutura cristalina do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ descarta a possibilidade de que o conteúdo de oxigênio fornecido para esta reorganização seja proveniente das cadeias de $Cu_{(1)}-O_{(1)}$. Por outro lado, a evidência experimental de que este provém dos planos $Cu_{(2)}-O_{(2)}$ é obtida a partir da análise do comportamento do estado normal da resistividade em função da temperatura, $\rho(T)$ em amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura 1.7 esta ilustrado o comportamento de $\rho(T)$ para várias amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde os valores de x e δ estão indicados em cada uma das curvas.

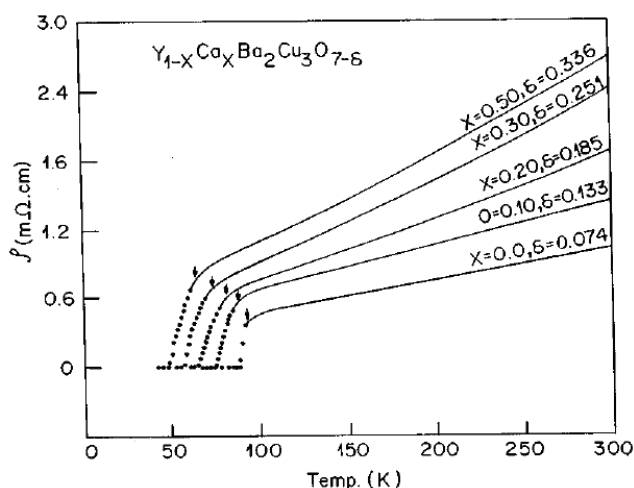


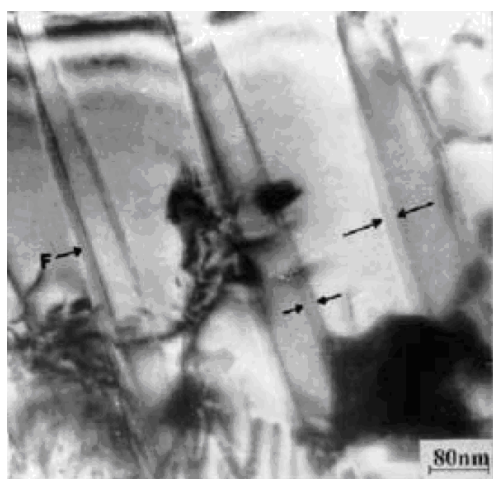
Figura 1.7 – O comportamento de $\rho(T)$ para o $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As setas na figura marcam o início da transição para o estado superconductor.^[6]

Na região normal das curvas de $\rho(T)$ ($T > 120K$) nota-se claramente a preponderância de uma curvatura. Admitindo-se que o transporte elétrico nos cupratos supercondutores está diretamente relacionado aos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$, sugere-se que essa curvatura seja o indicativo da ocorrência de uma desordem estrutural, possivelmente relacionada à mobilidade do oxigênio, nos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$. Além disso, a observação da redução do valor de T_C , proporcionalmente ao aumento do valor de ρ , à medida que x é elevado, corresponde tipicamente a ocorrência de intervenções junto aos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$, os quais são majoritariamente responsáveis pela supercondutividade no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

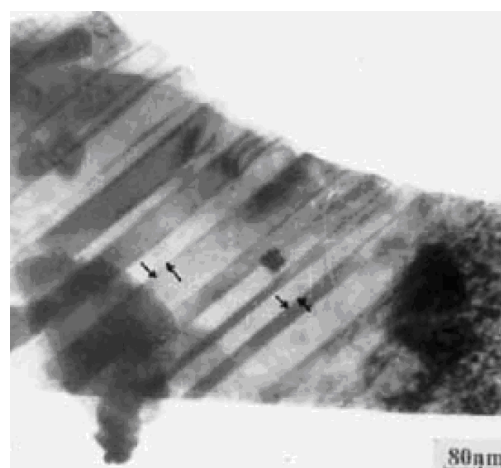
1.3 – Efeito da Dopagem com Ca na Microestrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

A dopagem com Ca introduz um série de modificações na microestrutura do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Do ponto de vista de aplicação tecnológica a adição de Ca a esse sistema melhora sensivelmente o transporte de corrente nas regiões intergranulares de cerâmicas policristalinas.^[11] Em função dessa peculiaridade, diversos estudos têm sido realizados buscando mapear e compreender os mecanismos responsáveis por esta sensível melhora do transporte de corrente produzida pela dopagem com Ca.^[9-13,27-33]

Particularmente, em monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.22$) verifica-se a formação de uma alta densidade de maclas ao longo do plano ab, quando $x < 0.10$ e a ausência dessas, quando $x > 0.10$.^[25] De acordo com os autores deste trabalho a razão para esse comportamento seria a ocorrência de dopagem simultânea com Ca nos sítios do Y e do Ba quando $x > 0.10$. Por outro lado, em sistemas policristalinos de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.20$) é observado a ocorrência de planos de maclas cada vez mais proeminentes nos grãos a medida que o conteúdo de Ca aumenta.^[27] Esta particularidade é evidenciada por meio das imagens obtidas para as superfícies de amostras com $x = 0$ e $x = 0.20$, obtidas a partir da utilização da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) sendo estas imagens apresentadas nas figuras 1.8a e 1.8b.



(a)



(b)

Figura 1.8 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) mostrando a presença de amplas maclas (marcadas pela seta) e deslocamentos (marcados por F) na superfície da amostra policristalina de (a) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e (b) na amostra de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $x = 0.20$.^[27]

De acordo com os autores destas imagens,^[27] a observação de aumento na quantidade de planos de maclas bem definidos quando o Y é substituído parcialmente por Ca seria uma das prováveis causas que justificariam o aumento do transporte de corrente elétrica observado ocorrer no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[11,29]

Ainda segundo essa perspectiva, Huhtinen e colaboradores^[33] apontam as vacâncias de oxigênio, estabelecidas junto aos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$, devido a substituição parcial do Y por Ca, como responsáveis pelo eficaz aprisionamento de vórtices panquecas junto a estes planos colaborando assim para a elevação dos valores de densidade de corrente transportadas. De acordo com esses autores, a formação de uma pequena concentração dessas vacâncias, culminaria para o surgimento de nanorregiões, caracterizadas por assumir a forma de nanopontos, os quais atuariam com um alto potencial de aprisionamento para os vórtices^[11] desempenhando papel semelhante ao observado no composto $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.08$)^[11] e filmes finos de $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopados colunarmente com nanopontos de $BaZrO_3$.^[34]

De acordo com alguns trabalhos, quando o Ca é adicionado ao sistema $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = Y ou Dy),^[10-13,29-31] na maioria dos casos, ele se localiza nos contornos de grãos, ou mais precisamente nas interfaces localizadas entre os grãos da estrutura Y123/321Y. Particularmente, Cheng e colaboradores^[10] estudaram este comportamento em bicristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde o Ca foi adicionado em excesso na estrutura 123. Na figura 1.9 encontra-se ilustrado o resultado por eles obtido através do emprego da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (figura principal) e do raios X de energia dispersiva (EDX) (figura secundária) para o mapeamento da localização dos átomos de Ca adicionados em excesso na estrutura do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

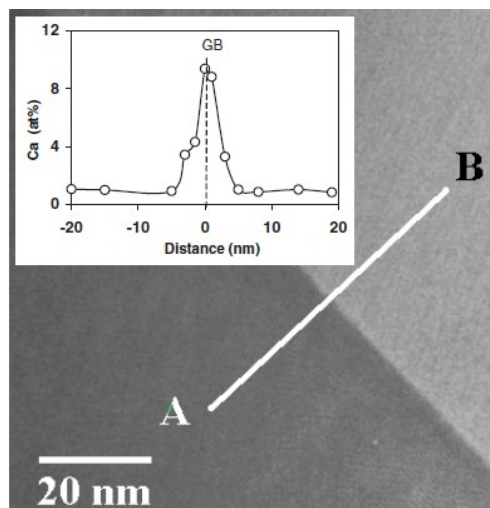


Figura 1.9 – A figura principal ilustra a imagem TEM da região de fronteira de um bicristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde átomos de Ca foram adicionados a estrutura do material. A figura secundária apresenta o resultado da análise de EDX que mede o montante da concentração de Ca localizado ao longo da reta AB da figura principal.^[10]

A imagem obtida a partir da análise TEM revela que a região situada no interfaceamento entre os cristais é limpa e bem definida. Por outro lado, a figura que representa a análise EDX revela que a concentração de Ca, ao longo do segmento AB, é significativamente mais intensa no interfaceamento dos cristais. De acordo com Laval e colaboradores^[29] a segregação dos átomos de Ca, adicionados em excesso a estrutura de amostras policristalinas de $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, estaria localizada em uma região estreita (aproximadamente 5 nm) junto às fronteiras de grãos apresentando uma intensidade duas vezes maior do que em outras regiões da amostra. Ainda segundo esses autores, a dopagem com Ca seria responsável pela introdução de uma maior proporção de fronteiras de grãos limpas, ou seja, que não apresentam face intergranular, colaborando dessa maneira para que os átomos de Ca segregados se localizam junto a estas regiões.^[10,11,29] A segregação do Ca em fronteiras de grãos limpas provocaria uma mudança nas características das junções, ou seja, elas passariam de um caráter supercondutor – isolante – supercondutor (SIS) para tornarem-se supercondutor – normal – supercondutor (SNS), onde N representa a notação para condutor normal, o que justificaria a melhora da intensidade de corrente J_C transportada por este composto.^[29]

Um estudo realizado por Dark e colaboradores,^[32] por meio do emprego da técnica de espectroscopia de massa iônica secundária de alta resolução (nano

SIMS), mapeia a distribuição tridimensional dos átomos de Ca junto às fronteiras de bicristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ revelando que o percentual de concentração dos átomos de Ca apresenta variações na sua distribuição em termos da profundidade e da lateralidade destas fronteiras, sugerindo que os átomos de Ca não se distribuem uniformemente ao longo dessas. A figura 1.10 ilustra o resultado obtido por Dark.

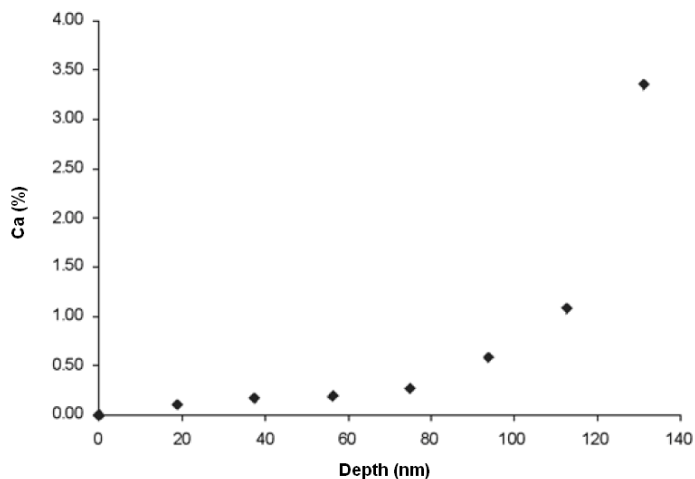


Figura 1.10 – Percentual de localização dos átomos de Ca em função da profundidade da interface de um bicristal.^[32]

A figura 1.11 ilustra o comportamento observado para a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, $J_C(H)$ em policristais texturizados de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde átomos de Ca e Fe foram adicionados junto às fronteiras de grãos destas amostras através do emprego de um substrato, de material previamente selecionado, durante o processo de texturização.^[10]

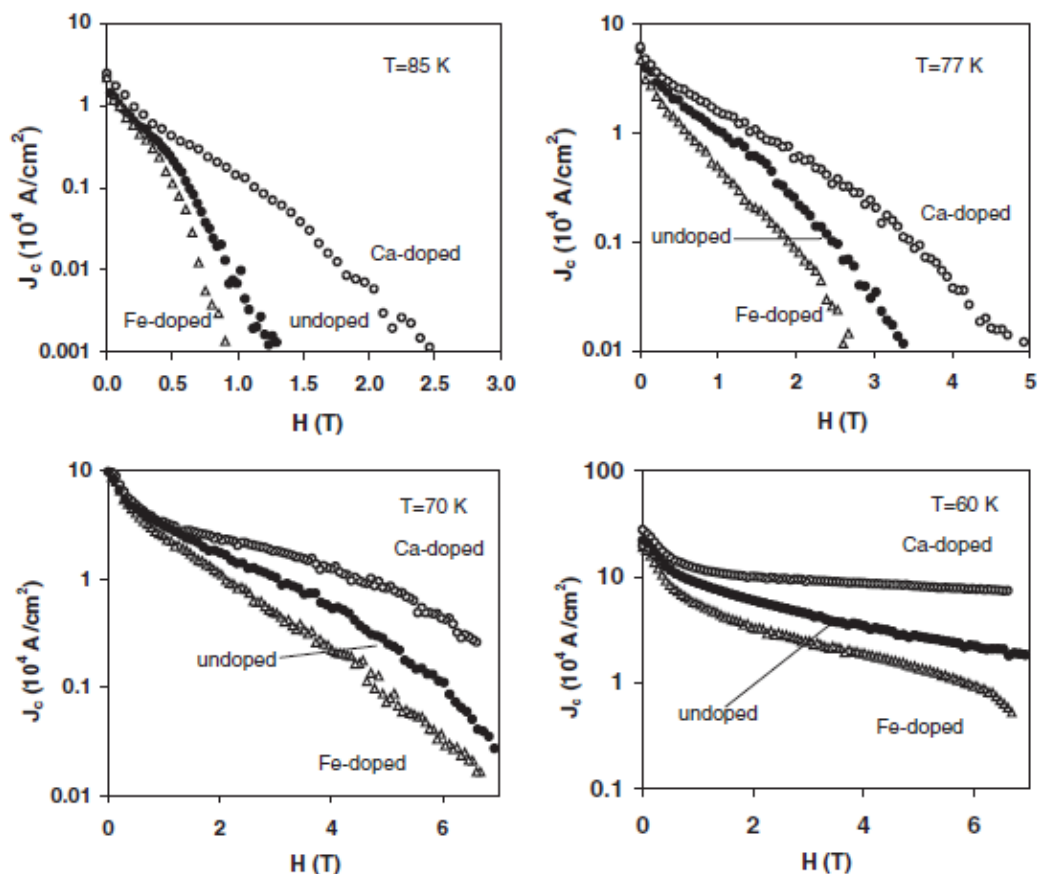


Figura 1.11 – Comportamento da densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, $J_c(H)$ para policristais texturizados de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde átomos de Ca e Fe foram adicionados nas fronteiras de grãos destas amostras.^[10]

De acordo com a figura 1.11, um aumento significativo de $J_c(H)$ pode ser claramente evidenciado nas amostras dopadas com Ca em todas as temperaturas apresentadas. Esta elevação dos valores de $J_c(H)$ é especialmente verificada quando campos magnéticos da ordem de Tesla são empregados. De acordo com os autores^[10] a melhor performance de $J_c(H)$ nas amostras dopadas com Ca não deve-se apenas a localização desse dopante nas fronteiras de grãos mas também ao fato de que os átomos de Ca diminuem a resistência dessas regiões compensando, dessa forma, a perda de lacunas causada pelas distorções estruturais as quais a fase Y123 está sujeita a enfrentar nas proximidades das fronteiras de grãos.^[35]

Capítulo 2

Efeito Meissner Paramagnético: Caracterização Experimental e Fundamentação Teórica

Neste capítulo nos deteremos em caracterizar experimentalmente e fundamentar teoricamente o Efeito Meissner Paramagnético (PME). Este efeito apresenta uma forte dependência em termos da variação de temperatura, da intensidade de campo magnético e da relaxação temporal da magnetização. Especificamente, os modelos teóricos existentes não conseguem explicar o comportamento deste efeito quando campos magnéticos fortes são empregados.

Começaremos este capítulo caracterizando magneticamente o comportamento dos HTSC, especialmente em função do campo magnético e da temperatura, no que tange as suas propriedades magnéticas reversíveis e irreversíveis fundamentais.

2.1 – O Comportamento Magnético dos HTSC: Propriedades Fundamentais

2.1.1 – Diagrama B-T

As duas particularidades necessárias que um material deve exibir para ser classificado como um supercondutor são: resistência elétrica nula ($R = 0$), em $T < T_C$, e expulsão do fluxo magnético do seu interior, quando $T < T_C$. Esta última particularidade recebe a denominação de efeito Meissner.

Os HTSC são caracterizados como supercondutores do tipo II, deste modo, a razão k entre o comprimento de penetração de London, λ_L e o comprimento de

coerência de Ginzburg Landau, ξ nestes materiais é muito maior do que um.^[36,37] Na figura 2.1 é apresentado o diagrama $B-T$ característico de um supercondutor do tipo II.

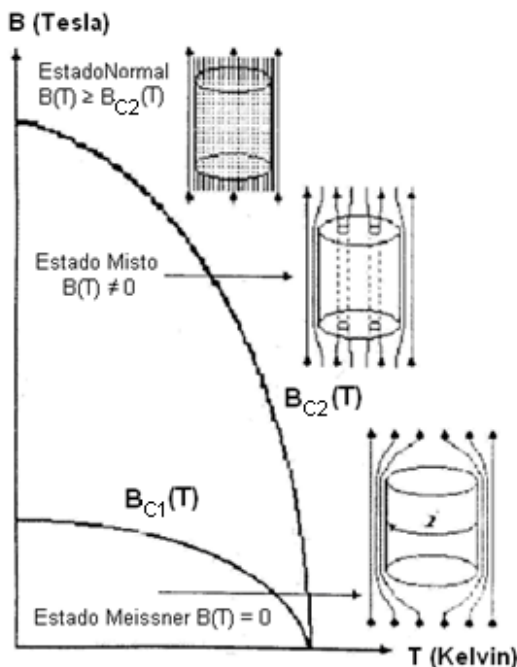


Figura 2.1 - Diagrama $B-T$ para um supercondutor do tipo II.

De acordo com a figura 2.1 a separação entre as fases Meissner e normal é dada pela existência de um estado misto. Desta forma, pode-se interpretar este diagrama da seguinte maneira:

- Para $B(T) < B_{C1}(T)$ ocorre a fase Meissner, caracterizada pela completa expulsão da indução magnética do interior do supercondutor em virtude da ação das correntes de blindagem superficiais (representadas esquematicamente na figura).

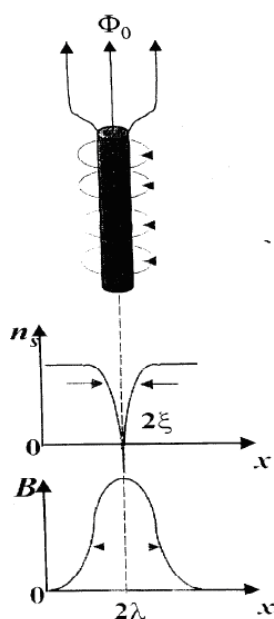
- Para $B_{C1}(T) \leq B(T) \leq B_{C2}(T)$ temos a fase mista, onde $B_{C1}(T)$ recebe a denominação de campo crítico inferior o qual marca o valor de $B(T)$ necessário para que ocorra a penetração da primeira linha de fluxo no interior do supercondutor. Esta linha assume a forma de um fluxóide blindado por vórtices de supercorrentes, o qual está representado esquematicamente na figura relacionada à fase mista. Na fase mista, o material é dividido em regiões normais e supercondutoras, ou seja, a fase mista é caracterizada pela existência de um efeito Meissner incompleto devido à penetração parcial do campo magnético no interior do supercondutor.

- Para $B(T) > B_{C2}(T)$ o material recupera o estado normal onde $B_{C2}(T)$ recebe a denominação de campo crítico superior. Particularmente, quando $B(T) = B_{C2}(T)$, temos que a densidade de fluxóides no interior do material é tal que os núcleos normais dos vórtices percolam.

2.1.2 – Estrutura do Vórtice

No estado misto a penetração do campo magnético no interior do supercondutor ocorre na forma de linhas de fluxo magnético quantizadas denominadas de fluxóides ou "fluxons", onde cada uma dessas linhas de fluxo contém um quantum de fluxo magnético, Φ_0 . A figura 2.2 ilustra a representação esquemática para um vórtice. Nesta representação, o fluxóide assume uma forma cilíndrica constituído de um núcleo, o qual se encontra no estado normal, de raio igual a ξ . Este núcleo é circundado por um vórtice de supercorrentes de blindagem cuja densidade diminui juntamente com o campo magnético local. A amplitude do parâmetro de ordem supercondutor assim como a densidade de superpartículas, n_s , variam com a posição em relação ao núcleo do fluxóide, desde um valor zero (no centro do vórtice) até o patamar n_s quando $x = \xi$, conforme ilustra a figura 2.2.

No decorrer deste trabalho, estaremos nos referindo aos fluxóides blindados por vórtices de supercorrentes apenas pela denominação de vórtices.



$\xi \rightarrow$ comprimento de coerência dos HTSC, equivalente ao raio do vórtice em torno de 10 – 20 Å. [36,37]

$\lambda \rightarrow$ comprimento de penetração dos HTSC, valores entre 1000 e 2000 Å. [36,37]

$n_s \rightarrow$ Densidade de superpartículas.

$\Phi_0 \rightarrow$ Quantum de fluxo magnético

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.067 \times 10^{-15} \text{ Weber} \quad [36,37]$$

h – constante de Plank

e – carga do elétron

Figura 2.2 – Estrutura de um Vórtice.

2.1.3 – Defeitos Estruturais e o “Flux Pinning”

Os HTSC são supercondutores do tipo II caracterizados por apresentarem comprimento de coerência, ξ , com dimensão comparável à da cela unitária, e por serem bastante anisotrópicos, tornando, desta forma, as propriedades supercondutoras fortemente dependentes da orientação cristalina. Em virtude disto, defeitos estruturais cuja extensão seja da ordem de ξ , passam a desempenhar um papel relevante na estrutura cristalina e nas propriedades supercondutoras destes materiais. Em especial, o pequeno valor apresentado por ξ confere às propriedades supercondutoras dos HTSC uma maior sensibilidade frente à existência de imperfeições químicas ou estruturais microscópicas. Em particular, a amplitude do parâmetro de ordem supercondutor é fortemente reduzida em superfícies externas, fronteiras de grão e nos defeitos estendidos e locais inerentes a esses materiais. A rápida variação da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor com a posição ocorre principalmente em virtude do pequeno comprimento de coerência.

Podemos classificar os defeitos estruturais, em função de sua extensão, em três níveis:^[38-40]

- Microscópicos: também denominados de locais, são representados pelas: vacâncias de oxigênio, impurezas, desordem química etc.. Esses defeitos são tidos como quase-intrínsecos à estrutura dos HTSC.

- Mesoscópicos: também denominados de defeitos estendidos, entre eles destacam-se: as maclas, deslocamentos, falhas de empilhamento ou ainda defeitos colunares, introduzidos artificialmente através de bombardeamento com íons pesados.^[39,40]

- Macroscópicos: Nesta escala, os defeitos característicos são as fronteiras de grãos, precipitados, poros de amostras cerâmicas e fases alternativas não supercondutoras como a fase Y_2BaCuO_5 (Y211).^[38-40]

A fig. 2.3 apresenta uma ilustração de uma possível fronteira entre grãos, no plano ab, constituída por um plano de macla.^[41]

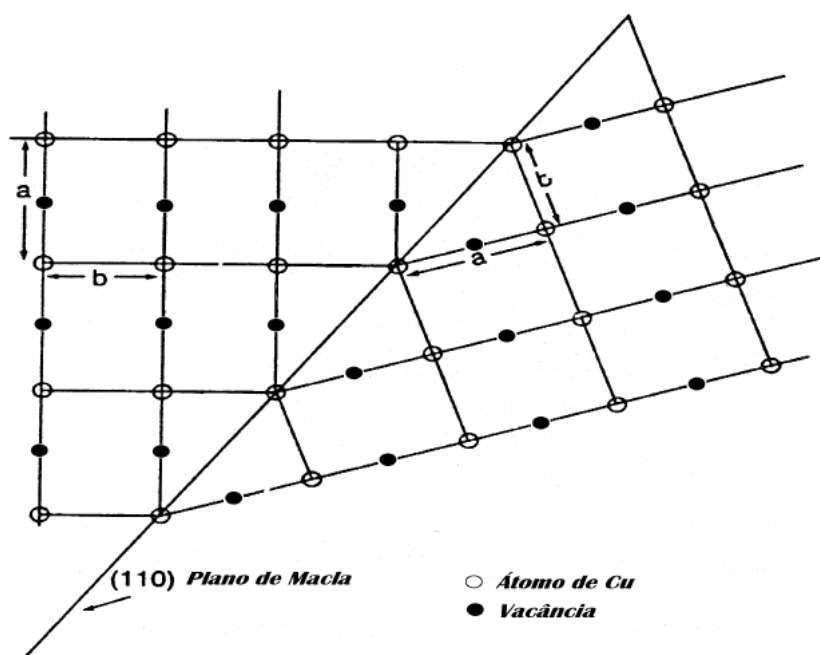


Figura 2.3 – Ilustração de uma fronteira entre grãos constituída por um plano de macla paralela à direção (110).^[41]

As maclas são o tipo de imperfeição predominante em amostras monocristalinas. As maclas ocorrem ao longo dos planos (110) e ou (1-10).^[41] Em outras palavras, as maclas são fronteiras de grãos cristalinos, que têm a direção c e formam um ângulo de aproximadamente 45° com as direções cristalográficas b e a . Isso implica que as redes cristalinas adjacentes apresentam respectivamente os seus eixos a e b trocados, conforme ilustra a figura 2.3. Uma possível explicação para a ocorrência deste tipo de imperfeição sugere que a variação volumétrica sofrida pela amostra durante a mudança de fase tetragonal para ortorrômbica causaria esta distorção na estrutura. Como consequência, a minimização da energia de distorção, juntamente com a restauração volumétrica, originariam as maclas de interfaceamento.

Desta forma, os defeitos microscópicos e mesoscópicos, os quais apresentam escalas de tamanho intragrão, juntamente com a existência de defeitos macroscópicos irão influenciar diversas propriedades supercondutoras dos HTSC.

O aprisionamento de vórtices por defeitos estruturais presentes na rede cristalina do supercondutor recebe a denominação de "flux pinning".^[36-40] A existência de centros de "pinning", como foi dito anteriormente, pode ser atribuída à variações locais por parte do comprimento de coerência, ξ e do comprimento de

penetração, λ devido à estrutura de defeitos. No centro de um vórtice, conforme comentado na seção 2.2, o parâmetro de ordem supercondutor é nulo. Desta forma, as regiões da amostra que proporcionarem a depressão local do parâmetro de ordem tornam-se energeticamente mais favoráveis para a nucleação de vórtices.

Tipicamente, a energia de "pinning" por unidade de comprimento apresentada por um defeito estrutural é da ordem de $H_C^2 \xi^2 / 8\pi$,^[37] onde H_C representa o campo crítico dado por $(H_{C2}\xi / (2\pi))^{1/2}$.^[37]

Conforme será discutido na próxima seção, quando a rede de vórtices existe, o "flux pinning" de apenas alguns destes vórtices é suficiente para aprisionar os demais que o constituem. A presença de tais centros de "pinning", dispostos numa configuração geométrica aleatória, causa distorção na rede de vórtices. Dependendo da concentração desses defeitos, a distorção da rede de vórtices pode tornar-se tão grande a ponto de não ter mais sentido falar em uma estrutura de rede de vórtices. Neste cenário se dá a perda da ordem translacional de longo alcance e a amorfização para a rede.^[40] O tipo e a dimensão dos defeitos existentes na rede de vórtices depende da distribuição dos centros de "pinning" ao longo da estrutura do material e de sua interação com os vórtices.

O mecanismo de "flux pinning" nos HTSC pode ser aprimorado artificialmente através da introdução de modificações micro estruturais e composicionais. Entre estas destacam-se a irradiação, a precipitação de fases e a dopagem química.^[40] Particularmente, os defeitos colunares obtidos a partir da irradiação de íons de alta energia apresentam raios da ordem de algumas dezenas de Ângstrons, valor comparável ao comprimento de coerência para o plano ab, ξ_{ab} o que colaboraria definitivamente para o aprisionamento dos vórtices.

2.1.4 – Rede de Vórtices

Conforme mencionado em itens anteriores, quando um supercondutor encontra-se no estado misto, o campo magnético se estabelece no seu interior na forma de vórtices. Estes vórtices interagem entre si por meio da força de Lorentz que atua entre as supercorrentes e o campo magnético contido no vórtice. Sendo assim,

os vórtices apresentam um comportamento repulsivo á medida que tendem a se aproximar.^[36-38]

Para um supercondutor estruturalmente homogêneo, a configuração de arranjo entre os vórtices, que corresponde ao estado de menor energia é o de uma rede triangular ou hexagonal.^[36-39,42] Este arranjo recebe a denominação de rede de Abrikosov^[42] e encontra-se ilustrada na figura 2.4. Na figura, a_{Δ} representa o parâmetro da rede.^[39]

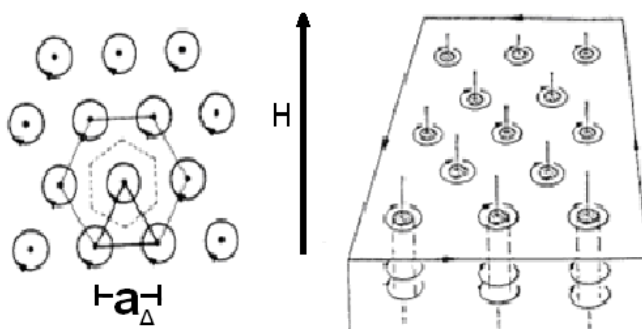


Figura 2.4 – Rede de vórtices de Abrikosov para um supercondutor do tipo II homogêneo.^[42]

A teoria clássica de Abrikosov caracteriza a magnetização de um supercondutor isotrópico como uma função do campo magnético e da temperatura, fundamentada em termos das energias provenientes do estabelecimento de uma rede de vórtices uniforme. Nesta concepção, os planos supercondutores de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$, nos HTSC, são fracamente acoplados permitindo aos vórtices estabelecidos ao longo do eixo c apresentarem forte variação periódica ao longo dessa dimensão. Esta estrutura de vórtices recebe a denominação de vórtices panquecas onde cada panqueca esta localizada no interior do plano de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$, conforme idealiza a figura 2.5.

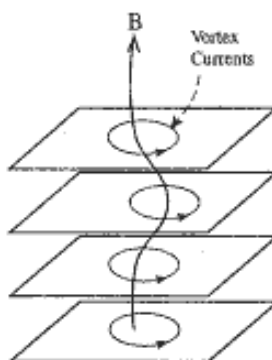


Figura 2.5 – Esquematização dos vórtices panquecas onde cada panqueca representa a estrutura de vórtices no interior dos planos de $Cu_{(2)}-O_{(2)}$.^[37]

A figura anterior sugere claramente que os vórtices panquecas são fracamente acoplados ao longo do seu comprimento e quando submetidos a uma excitação apropriada passam a deslizar entre si.

A rede de vórtices também pode estar sujeita à ação de flutuações termodinâmicas as quais, nos HTSC, tornam-se relevantes em virtude da alta temperatura de transição apresentada por estes sistemas.^[44]

Conforme foi abordado em seções anteriores, a estrutura cristalina de um supercondutor real do tipo II é constituída por uma série de defeitos estruturais os quais, no estado misto, comportam-se como centros aprisionadores (“pinning”) para os vórtices. Neste contexto, um vórtice pode se deformar em virtude de sua interação com estes centros de “pinning”. Esta interação compete diretamente com a interação repulsiva estabelecida entre os vórtices. Desta forma pode-se conceber a rede de vórtices como sendo um meio elástico e anisotrópico onde os diversos modos de elasticidade desta meio podem ser ativados termicamente.^[40] Nos HTSC estes efeitos ocorrem não somente pelo alto valor de T_C , mas também em virtude do fraco acoplamento existente entre os planos supercondutores, característica que colabora para que a energia térmica torne-se preponderante frente a energia a qual estabiliza a rede de vórtices.

Em 1988, Gammel e colaboradores^[45] sugeriram que a rede de vórtices funde em temperaturas inferiores a T_C , quando $H < H_{C2}$. Nesse cenário, o conceito de fusão está relacionado à possível quebra de ordem espacial de longo alcance da rede de vórtices, onde os vórtices situados ao longo do plano ab passam a se movimentar de maneira análoga à de um fluido bidimensional. A figura 2.6 ilustra esse movimento.

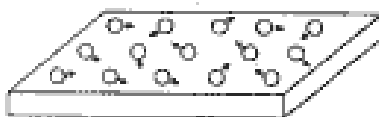


Figura 2.6 – Idealização da movimentação dos vórtices ao longo do plano ab segundo o modelo de fusão da rede de vórtices.^[37]

De acordo com Nelson e colaboradores,^[46] quando a fusão ocorre, dois novos regimes de fluxo deverão ser notados: o líquido de vórtices desemaranhado e o emaranhado, conforme diferencia a figura 2.7.

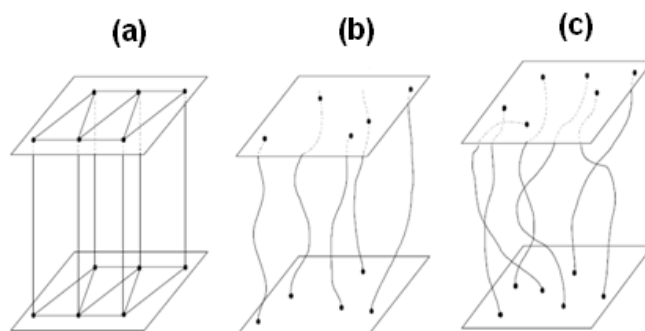


Figura 2.7 – Representação das fases do modelo de fusão da rede de vórtices. a) Rede de vórtices de Abrikosov, b) Líquido de vórtices não emaranhado e c) Líquido de vórtices emaranhado.^[46]

O regime desemaranhado de vórtices é caracterizado por apresentar uma baixa densidade de vórtices sendo que estes não se interceptam (figura 2.7b), por outro lado, o regime emaranhado de vórtices é caracterizado pela grande amplitude de vibração da rede de vórtices, culminando com a configuração entrelaçada das linhas de vórtices (figura 2.7c).

Um dos efeitos provenientes da distribuição espacial aleatória dos centros de “pinning” na estrutura dos HTSC é o de perturbar o arranjo triangular ou hexagonal dos vórtices constituído idealmente pela teoria de Abrikosov. Segundo Fisher e colaboradores,^[47] esta ação ocasiona a deformação e a quebra da ordem de translação de longo alcance por parte da rede de vórtices. Neste cenário, a rede de vórtices de Abrikosov encontra-se congelada em uma rede 2D a qual exhibe apenas ordem de curto alcance. Fisher e colaboradores denominaram este comportamento de vidro de vórtices, representado esquematicamente pelo arranjo da figura 2.8.



Figura 2.8 – Esquematização do arranjo de vórtices congelados em uma rede 2D o qual exhibe apenas ordem de curto alcance. Esta configuração recebe a denominação de vidro de vórtices.^[37]

De acordo com Larkin e colaboradores,^[48] quanto maior for a intensidade do potencial de “pinning” em relação à energia de interação entre vórtices, menor será a ordem de alcance desta rede. Por outro lado, com o aumento da temperatura, a fase vidro de vórtices torna-se instável frente a flutuações térmicas. Esta instabilidade culmina com a fusão da mesma quando atingida uma determinada temperatura dita de congelamento, $T_G(H)$,^[49] a qual aparece explicitada na figura 2.9.

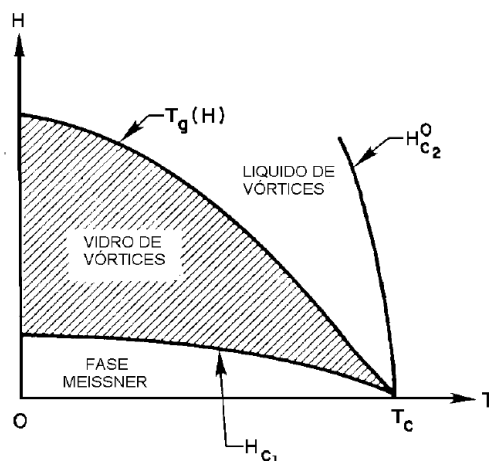


Figura 2.9 – Diagrama de fase $H - T$ a partir do emprego do modelo vidro de vórtices.^[47]

Tratando-se dos HTSC, a figura 2.9 apresenta um diagrama $H-T$ mais generalizado do que o apresentado pela figura 2.1. De acordo com esse diagrama o estado misto é constituído por duas regiões as quais são distinguidas através da competição entre as interações intervórtices e o “pinning” aleatório em conjunto com as flutuações térmicas.

2.1.5 – Magnetização ZFC, FCC e FCW

Os efeitos de irreversibilidades na magnetização podem ser evidenciados através de experiências realizadas segundo os procedimentos ZFC e FC. A figura 2.10 ilustra o comportamento da magnetização DC para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ quando $H = 5 \text{ Oe}$ é aplicado paralelamente ao eixo c desse.

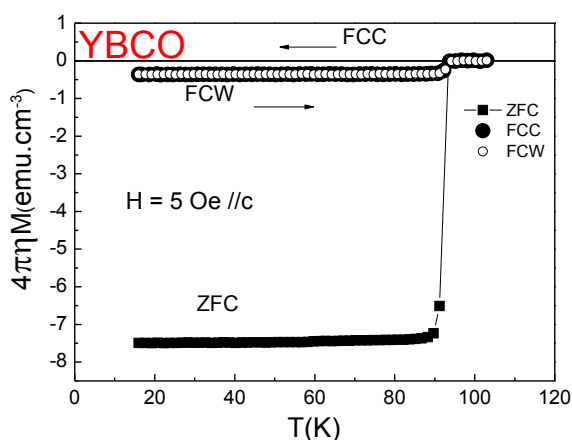


Figura 2.10 – Magnetização ZFC, FCC e FCW para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ quando $H = 5 \text{ Oe} // c$ é aplicado.

A magnetização ZFC, $M_{ZFC}(T)$, efetivamente fornece a magnitude da blindagem que as correntes superficiais imprimem a penetração de campo magnético para o interior do supercondutor. A determinação experimental de $M_{ZFC}(T)$ é obtida resfriando a amostra até baixas temperaturas, na ausência de campo magnético, partindo de uma temperatura acima de T_C . Atingida a temperatura T , onde $T < T_C$, aplica-se o campo magnético desejado e passa-se a registrar a evolução do momento diamagnético à medida que a temperatura é elevada, até que esta seja maior que T_C .

O efeito Meissner, discutido na seção 2.11, pode ser determinado experimentalmente a partir de medidas de magnetização FC. Inicialmente, assim como a medida de $M_{ZFC}(T)$, resfria-se a amostra, agora na presença de campo magnético aplicado, partindo de uma temperatura superior a T_C , até atingir-se uma temperatura T inferior a T_C . A magnetização é então registrada durante o resfriamento da amostra na presença de campo magnético aplicado. Esse procedimento recebe a denominação de $M_{FCC}(T)$, onde FCC significa “field cooled colling”. Por outro lado, dando continuidade ao ciclo anterior, a magnetização medida ao esquentar-se a amostra até $T \gg T_C$, mantendo-se o campo magnético aplicado desde o início do resfriamento, recebe a denominação de $M_{FCW}(T)$, onde FCW significa “field colling worming”. Nas condições anteriores, o fluxo magnético se distribui uniformemente ao longo de toda a extensão da amostra, e quando o sistema é resfriado abaixo de T_C obtém-se o momento diamagnético resultante da expulsão do fluxo do interior da amostra. Em particular, este comportamento da magnetização recebe a denominação de efeito Meissner. Devido a ativação dos defeitos estruturais, apresentados na seção 2.13, temos que nos supercondutores do tipo II a resposta da magnetização FC (FCC ou FCW) é, em geral, menor que a ZFC, conforme ilustra a figura 2.10.

2.1.6 – Irreversibilidade Magnética

A irreversibilidade magnética em supercondutores do tipo II origina-se a partir do movimento viscoso do fluxo magnético sob a ação de uma força motriz. Este

movimento ocorre devido a ativação térmica dos vórtices os quais conseguem superar as forças de "pinning".^[50]

Dentre as inúmeras propriedades magnéticas apresentadas pelos HTSC, a linha de irreversibilidades magnéticas, LIM apresenta-se como uma das mais pesquisadas. A sua interpretação, sob o ponto de vista teórico, ainda se encontra em aberto e é motivo de muitas controvérsias.^[45,47,51-53] A LIM caracteriza-se essencialmente por dividir a fase mista do diagrama $H-T$ nesses materiais em duas regiões distintas. A região situada abaixo da LIM caracteriza-se pelo comportamento magnético irreversível, em outras palavras, imediatamente abaixo da LIM a mobilidade dos vórtices é restringida devido à ativação dos centros de "pinning" e em temperaturas mais baixas ainda os vórtices encontram-se congelados numa fase sólida, denominada vidro de vórtices, conforme observado na seção 2.14. Por outro lado, na região localizada acima desta o comportamento magnético é reversível, ou seja, os efeitos de aprisionamentos de vórtices tornam-se inexistentes e os vórtices movimentam-se livremente.

A figura 2.11 ilustra o diagrama teórico, semelhante ao da figura 2.9, onde a LIM aparece em destaque.^[37,45,47]

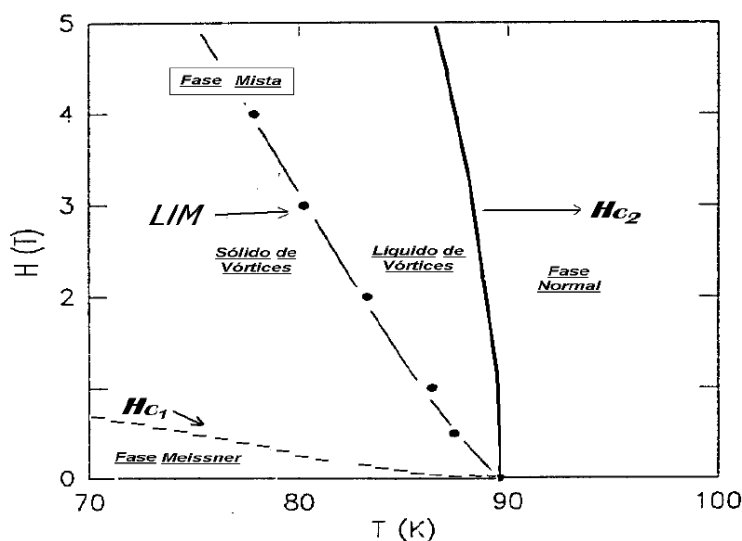


Figura 2.11 – Diagrama $H-T$ genérico caracterizado pelas fases Meissner, mista e normal. A LIM apresenta-se como o limite de separação entre os regimes magnéticos reversíveis e irreversíveis conforme discutido no texto.

A irreversibilidade magnética pode ser determinada a partir de medidas de magnetização em função da temperatura por meio de adoção dos protocolos ZFC e

FC, discutidos na seção anterior. A temperatura na qual as magnetizações ZFC e FC divergem recebe a denominação de $T_{irr}(H)$ a qual aparece em destaque na figura 2.12.^[54]

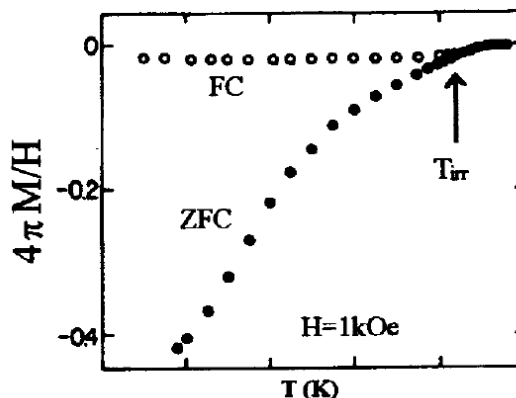


Figura 2.12 – $T_{irr}(H)$ para uma amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, sinterizado com $H = 1 \text{ kOe}$.^[54]

Como a $T_{irr}(H)$ é fortemente dependente de H , temos que a LIM, representada na figura 2.11, é obtida a partir da disposição no diagrama H - T de vários valores de $T_{irr}(H)$. Por outro lado, a LIM pode ser igualmente determinada a partir da realização de medidas de ciclos de histerese magnéticos, $M(H)$, onde esta será obtida a partir da disposição do conjunto de pontos de $H_{irr}(T)$.

Vários modelos têm sido propostos para descrever o comportamento da LIM nos HTSC.^[45,47,51-53] Em amostras com certo grau de desordem os modelos se dividem entre aqueles que interpretam a LIM como uma linha de “depinning” termicamente ativado^[52] e aqueles que a consideram como uma transição de fase.^[45,47,51,53]

Uma das possíveis interpretações para a LIM, acima listada, é a do “flux creep” gigante (fgc) introduzida por Yeshurun e Malozemoff,^[52] tendo como fundamentação as idéias de Anderson e Kim para o mecanismo de “flux creep”.

O modelo proposto por Andersom e Kim,^[55,56] para supercondutores do tipo II convencionais, prevê que as linhas de fluxo serão aprisionadas pelas várias imperfeições comuns à estrutura cristalina desses materiais. A concepção básica do mecanismo de “flux creep” encontra-se sedimentada no fato de que um vórtice pode ser termicamente ativado sobre uma barreira de “pinning”, mesmo que a força de Lorentz seja menor do que a força de “pinning”.

As particularidades que diferenciam o mecanismo de “flux-creep” gigante do “flux-creep” convencional são o elevado valor de T_C e a baixa energia de aprisionamento dos vórtices, apresentados pelos HTSC.^[52] Tal fato, se deve ao pequeno valor do comprimento de coerência ξ dos óxidos supercondutores de alto T_C .^[36]

De acordo com Yeshurun e Malozemoff,^[52] o comportamento experimental apresentado pela LIM no diagrama H - T , obedece a seguinte lei de potências:

$$H^{\frac{2}{3}} \propto (1 - t) \quad (2.1)$$

onde $t = T_{irr} / T_C$ é a temperatura reduzida e T_{irr} é a temperatura de irreversibilidade.

Segundo o fcg, a LIM é interpretada como sendo essencialmente uma linha de “depinning” no plano H - T . Acima desta linha, vórtices movimentam-se livremente, resultando em uma densidade de corrente crítica, J_C , nula ou próxima de zero. Já para a região localizada abaixo desta linha, J_C apresentaria um valor finito, devido ao predomínio do aprisionamento de fluxo.

2.1.7 – Relaxação magnética

A relaxação magnética nos HTSC é um fenômeno bastante importante. A sua compreensão tem ajudado a elucidar muitas questões relativas ao diagrama de fase magnético e aos mecanismos de “pinning” nestes materiais.^[37]

Este fenômeno tem origem no estabelecimento de uma configuração de não-equilíbrio por parte do arranjo de vórtices o que acarreta na redistribuição das correntes através do supercondutor, sendo esta redistribuição responsável pela variação temporal do momento magnético. Deste modo, a relaxação magnética nos supercondutores pode ser compreendida como sendo proveniente do movimento espontâneo executado pelos vórtices em relação aos centros aprisionadores. Em certos casos, este movimento pode ser causado por tunelamento quântico ou ativação térmica.^[37]

Os supercondutores de baixo T_C (LTSC) foram os primeiros a exibirem relaxação temporal da magnetização.^[56] Esta relaxação caracterizava-se por

apresentar uma magnitude reduzida, particularidade que necessitou do emprego de técnicas experimentais apuradas na sua detecção. O modelo apresentado por Anderson e Kim^[55,56] discutido na seção anterior, para a compreensão deste fenômeno fundamentava-se essencialmente nas idéias de ativação térmica dos vórtices a partir dos centros de “pinning”.

O modelo previa uma variação aproximadamente logarítmica da magnetização em função do tempo [$M(t) \propto \ln(t)$], o que de fato se confirmou em medidas de relaxação do momento magnético nos LTSC.^[57] A variação de magnitude de uma grandeza física segundo um mecanismo de ativação temporal exponencial, recebe a denominação de “creep”, o qual aplicado para a magnetização recebeu a denominação de “flux creep”.^[55,56]

Nos HTSC, a variação aproximadamente logarítmica de $M(t)$, prevista pelo modelo de Anderson-Kim, na maioria das situações, não foi verificada.^[37,58,59] Desvios relevantes deste comportamento foram verificados, como o ilustrado pela figura 2.13, para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em $T = 30 \text{ K}$ para $H = 1 \text{ T} // c$.^[58]

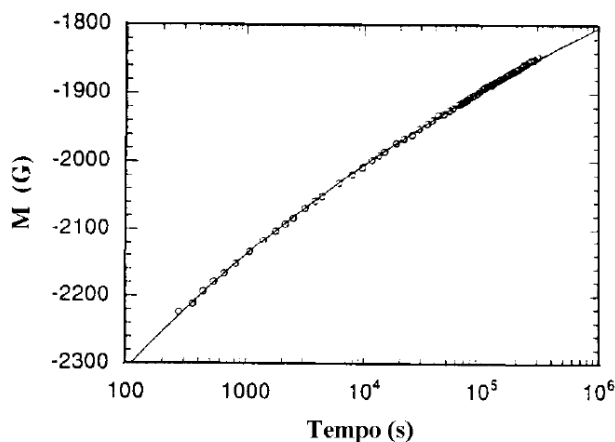


Figura 2.13 – Comportamento da magnetização FC em função do tempo para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em $T = 30 \text{ K}$, para $H = 1 \text{ T} // c$.^[58]

A não aplicação do modelo de Anderson-Kim para a explicação do decaimento temporal da magnetização nos HTSC influenciou definitivamente o desenvolvimento de novos modelos fenomenológicos.^[37] Estes, estabeleceram uma complexa relação entre as correntes que circulam no supercondutor e a energia de ativação dos mecanismos de “pinning”. Entretanto, muitos desses modelos mostraram-se bem sucedidos em explicar alguns dos resultados experimentais obtidos.^[58,59] A fundamentação microscópica desses modelos é sedimentada na

interação coletiva das linhas de fluxo magnético (vórtices). Estas teorias recebem a denominação de “flux creep” coletivo.^[37,60] Elas são caracterizadas pela existência de muitos parâmetros e, em algumas situações, como o da linha sólida da figura 2.13 descreve perfeitamente o comportamento da relaxação temporal da magnetização nos HTSC.^[37,58-60]

Na literatura, encontram-se inúmeros trabalhos tendo como foco o estudo do comportamento da taxa da relaxação da magnetização como função da temperatura e do campo magnético empregado. A relaxação magnética de um supercondutor, em um curto intervalo de tempo, é usualmente próxima da função logarítmica. Por esse motivo, procura-se expressar a sua dependência em termos da taxa de relaxação, S definida como: $S = dM/d\ln t$, ou ainda em termos da taxa de relaxação normalizada ($d\ln M/d\ln t$).

O controle e a redução da relaxação magnética nos HTSC é um dos propósitos que motivam a compreensão dos mecanismos físicos envolvidos neste processo. A taxa de “flux-creep” é sensivelmente reduzida quando um considerável número de centros de “pinning” é introduzido na estrutura do material. Particularmente, a realização de substituições químicas dos elementos que compõe a cela unitária tem diminuído a taxa de “flux-creep”.^[61-63] É o que ilustra a figura 2.14 para uma amostra policristalina de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde Pr atua como dopante.^[61]

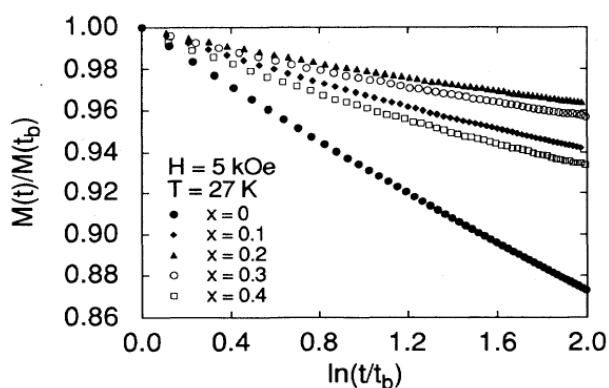


Figura 2.14 – Relaxação da $M_{ZFC}(t)$ normalizada para uma amostra policristalina de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em diferentes concentrações de Pr media em $T = 27 \text{ K}$ em campo magnético aplicado de 5 kOe .^[61]

A substituição química, assim como a dopagem química, pode aumentar a densidade de corrente intergranular através da formação de estruturas não-supercondutoras onde o parâmetro de ordem supercondutor é localmente reduzido tornando-se desta forma um eficiente centro de “pinning” para os vórtices.

2.2 – O Efeito Meissner Paramagnético (PME)

Neste item, passa-se a abordar a evolução comportamental do PME o qual será classificado em função da sua resposta frente à aplicação de campo magnético. Utilizaremos a notação LFPME (“Low Field paramagnetic Meissner effect”) quando estivermos nos referindo à observação do PME quando campos $H \leq 0.1$ kOe forem empregados. Por outro lado, usaremos a notação HFPME (“High Field paramagnetic Meissner effect”) quando da manifestação do PME para $H \geq 0.1$ kOe. Na literatura,^[64,65] a distinção desse efeito em função da aplicação de campo ocorre em virtude da possibilidade de que mecanismos distintos estejam dando origem ao efeito.

O efeito Meissner se caracteriza pela resposta diamagnética do superconductor frente à aplicação de um campo magnético. A expulsão do fluxo magnético do interior de um superconductor pode ser observada em experimentos do tipo “field colled” (FC), ou seja, resfriando ou aquecendo o superconductor, partindo de $T > T_C$, em campo magnético aplicado, conforme observado nas seções 2.11 e 2.15.

Porém, em certos casos, esta resposta pode ser paramagnética, contrariando o efeito convencional. Esta resposta recebe a denominação de *Efeito Meissner Paramagnético*, ou simplesmente *PME*. Na literatura o referido efeito é por vezes denominado de *Efeito Wohleben*, em homenagem a um dos seus descobridores.^[66]

As primeiras observações experimentais do PME proviam de amostras policristalinas de HTSC.^[66,67] A figura 2.15 caracteriza uma destas observações para uma amostra policristalina de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.^[67]

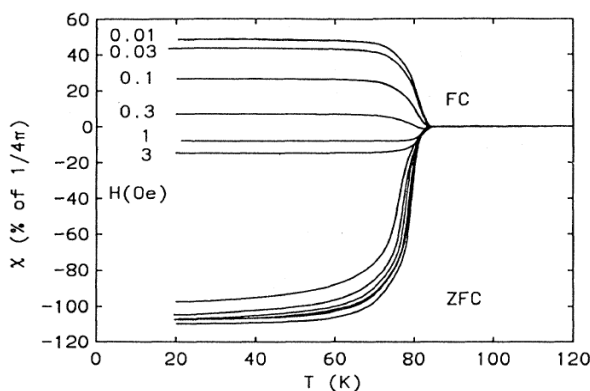


Figura 2.15 – Comportamento não usual da susceptibilidade FC em um superconductor granular ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$). Um sinal paramagnético forte é observado para a resposta em $H < 1$ Oe.^[67]

Posteriormente, outras observações desse efeito foram realizadas por diversos grupos de pesquisa nos mais diversos compostos supercondutores, como: filmes finos de Nb,^[68] nanocompostos de Pb-Co,^[69] monocristais de $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ ^[70] e de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ^[71] demonstrando que se tratava de uma resposta genuína do material em estudo e não de um artefato originado pelo equipamento de medida, como alguns autores chegaram a sugerir.^[72,73]

A figura 2.16 ilustra a manifestação do PME em medidas de susceptibilidade FC para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando campos de até 1 mT foram aplicados na configuração $H // c$.^[71]

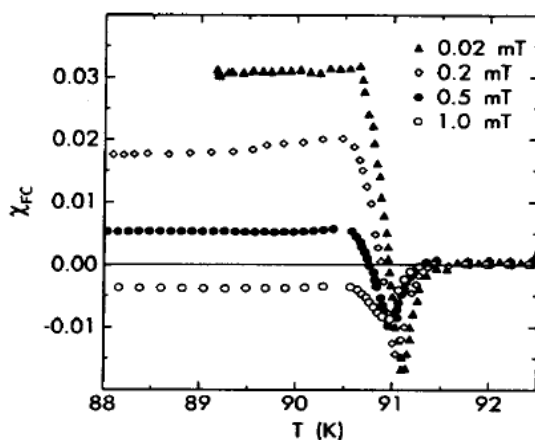


Figura 2.16 – Efeito Meissner paramagnético observado num monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com o campo magnético aplicado ao longo do eixo-c.^[71]

Da mesma forma para um texturizado de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com 29% de fase Y211 quando $H \leq 20$ Oe foram aplicados paralelamente ao plano ab.^[65]

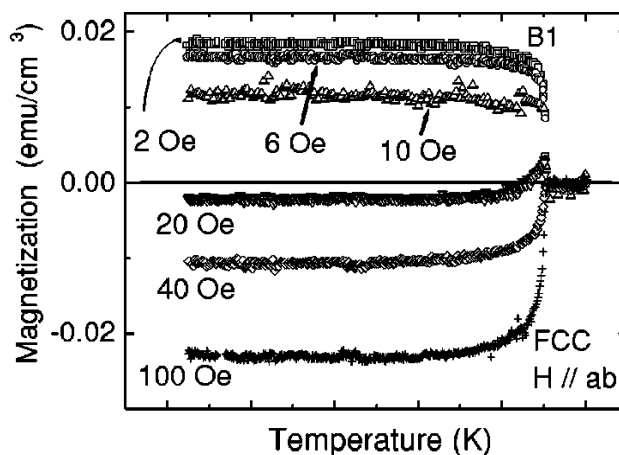


Figura 2.17 – Magnetização FCC para uma amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado com 29% de fase Y211 quando $H \leq 20$ Oe foram aplicados paralelamente ao plano ab. As magnitudes dos campos aplicados são indicadas.^[65]

É importante notar que os exemplos de manifestação do PME mostrados pelas figuras 2.16 e 2.17 são caracterizados por apresentarem a seguinte dinâmica: susceptibilidade FC positiva e constante após atingida uma determinada temperatura ligeiramente inferior a T_C , sendo esta susceptibilidade ou magnetização positiva suprimida até tornar-se diamagnética à medida que $H \geq 10$ Oe foram aplicados. Esta particularização do comportamento da magnetização ou susceptibilidade FC recebe a denominação LFPME.

O PME está longe de apresentar um comportamento único, conforme foi explicado anteriormente, tanto que a figura 2.18 mostra um comportamento distinto dos anteriores para a magnetização FC de uma amostra policristalina de MgB_2 com inserção de 2% de TiO_2 .^[74]

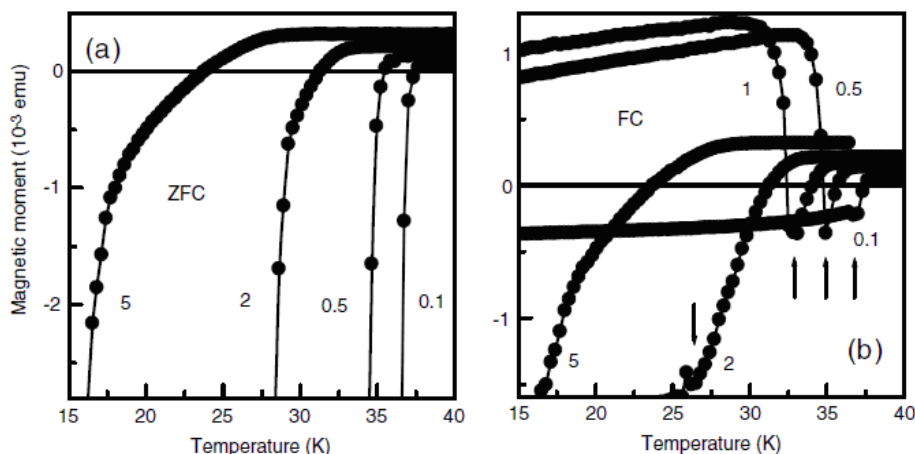


Figura 2.18 – Momento Magnético ZFC (a) e FC (b) em função da temperatura. A numeração representa os valores de campo magnético aplicados, em Tesla, e as setas indicam a inversão de tendência para a resposta do momento magnético.^[74]

Observa-se na figura 2.18 que o PME manifesta-se somente para determinados valores de T e H , mais especificamente para valores de H compreendido entre 1 e 20 kOe, ou seja, muito acima dos apontados para o LFPME.

Em outros casos, o PME manifesta-se para campos aplicados da ordem de algumas dezenas de kOe, como por exemplo, para a magnetização FC de um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[64]

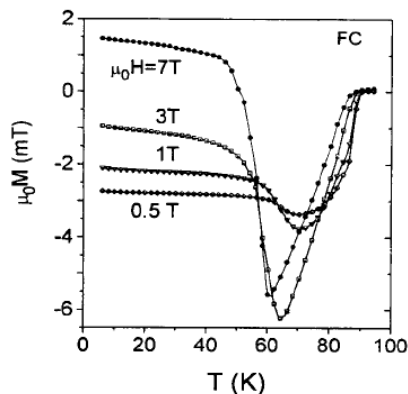


Figura 2.19 – PME observado em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na configuração $H // c$.^[64]

Na figura 2.19, nota-se gradualmente a diminuição da resposta diamagnética da magnetização FC, quando $H \geq 0,5$ T são empregados. Esta resposta tornar-se paramagnética para $T < 51$ K e um campo aplicado de 7 T. Comportamento semelhante foi apresentado pela magnetização FC de uma amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com 44% de fase Y211, veja a figura 2.20, quando observa-se as respostas FCC (“Field colled colling”) e FCW (“Field colled warming”) para $H \geq 20$ kOe aplicados paralelamente ao eixo c e ao plano ab desta amostra.^[65]

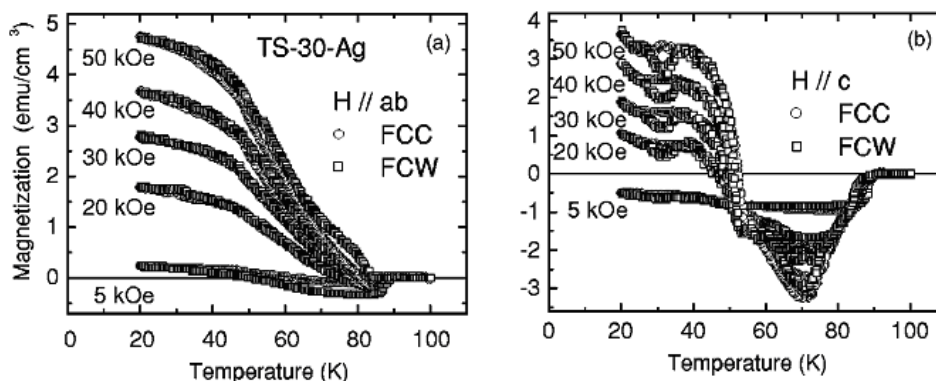


Figura 2.20 – Comportamento apresentado pela magnetização FCC e FCW quando $H \geq 20$ kOe são aplicados paralelamente ao eixo c e ao plano ab de uma amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com 44% de fase Y211.^[65]

O comportamento da magnetização FC apresentado nas três últimas figuras, recebe o nome a denominação de “high field PME” (HFPME).

O PME também pode ser classificado em LFPME e HFPME a partir da observação do comportamento temporal da magnetização obtidos através de medidas de relaxação temporal da magnetização. A figura 2.21 caracteriza a observação para o LFMPE.^[75]

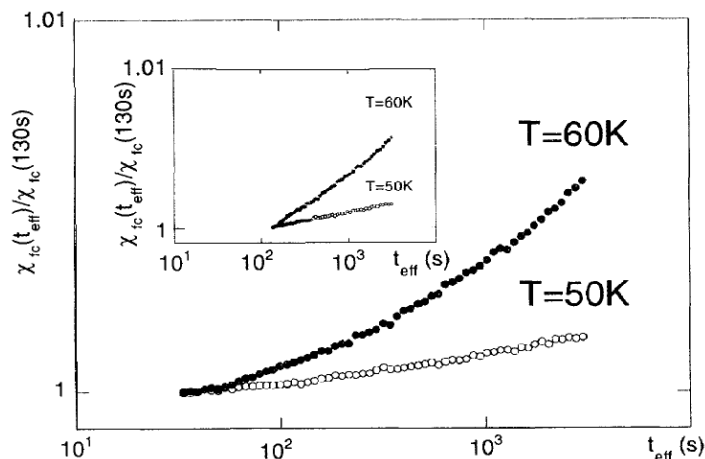


Figura 2.21 – Dependência temporal da magnetização FC em função da temperatura, quando $H = 0.1$ Oe é aplicado a uma amostra policristalina de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{SrCu}_2\text{O}_8$.^[75]

Na figura anterior, verifica-se que a relaxação temporal da susceptibilidade FC de um supercondutor policristalino de $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{SrCu}_2\text{O}_8$, quando $H = 0.1$ Oe, apresenta uma resposta paramagnética crescente em função do tempo. Da mesma forma, o HFPME foi caracterizado através do comportamento temporal da relaxação da magnetização FCC ilustrada na figura 2.22, quando $H = 2$ kOe foi aplicado a uma amostra de texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

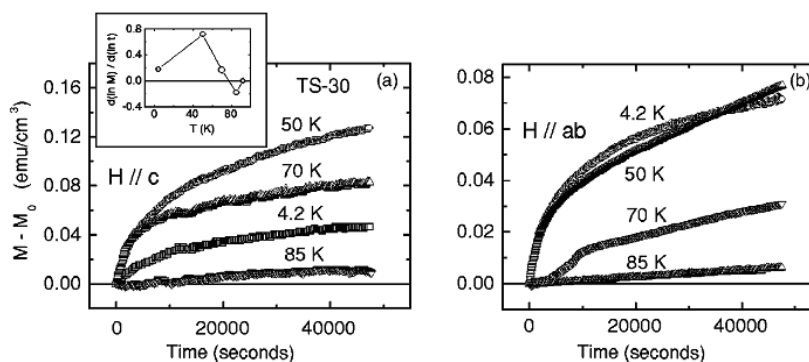


Figura 2.22 – Dependência temporal da magnetização FCC em função da temperatura. As medições são realizadas em $H = 2$ kOe aplicado paralelamente ao eixo c (a) e ao plano ab (b). A inserção no painel em (a) mostra o comportamento da taxa de relaxamento normalizada.^[65]

O comportamento apresentado pela relaxação temporal das magnetizações das figuras 2.21 e 2.22 é não usual e, portanto, diverge completamente do comportamento tradicional observado, por exemplo, nas figuras 2.13 e 2.14 da seção 2.1.7.

2.3 – Fundamentação Teórica

Do item anterior, conclui-se que o PME é um efeito que apresenta um comportamento diversificado no que tange a aplicação de campos magnéticos. Os intervalos nas quais o efeito é observado, em algumas situações, se restringem a aplicação de campos da ordem de uma dezena de Oe. Porém, em outros o efeito somente é observado quando campos da ordem de kOe são aplicados.

Devido a essa diversificação, o PME é um efeito bastante intrigante o qual manifesta-se tanto em amostras policristalinas sinterizadas ou texturizadas, filmes finos e monocristais.

Até o presente momento, não existe um modelo definitivo para explicar este efeito, levando em consideração a sua dependência em relação à aplicação de campo magnético.

2.3.1 – O LFPME

O LFPME é compreendido em termos de três modelos: o de Junções π ,^[76] o de compressão de fluxo^[77] e o de estado de vórtice gigante.^[78,79] O emprego individualizado de cada um destes modelos encontra-se relacionado à estrutura do material e à geometria empregada para a aplicação de campo magnético.

2.3.1.1 – O Modelo de Junções π

Alguns autores descrevem o LFPME como sendo resultante de correntes orbitais espontâneas originadas em anéis formados por junções Josephson com acoplamento negativo (junções π) em um arranjo granular.^[76]

O Hamiltoniano 3D-XY que descreve este estado supercondutor é dado por:^[81]

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \quad (2.2)$$

sendo J_{ij} a energia de acoplamento Josephson entre grãos vizinhos i e j , θ_i e θ_j as fases do parâmetro de ordem e A_{ij} é uma integral de linha dada por:

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (2.3)$$

onde \vec{A} é o potencial vetor e a integral é avaliada do centro do grão i até o centro do grão j .

Segundo o modelo de junções π , nos supercondutores granulares o acoplamento Josephson da junção sofre uma mudança de sinal de J para $-J$. Deste modo, durante o processo de tunelamento do par de Cooper através desta junção, há um deslocamento de fase de valor π . Tal deslocamento de fase pode ocorrer se o espaçador isolante entre os eletrodos supercondutores tiver caráter magnético, ou se o parâmetro de ordem do supercondutor for não-convencional, por exemplo, com simetria do tipo onda-d ($x^2 - y^2$).

O aparecimento deste acoplamento Josephson negativo pode dar origem a correntes orbitais espontâneas com o objetivo de preservar a fase da função de onda supercondutora ao longo do anel fechado e a quantização do fluxo magnético através da área por ele delimitada.

Estas correntes darão origem a um fluxo magnético espontâneo, ou seja, um momento paramagnético. O comportamento da susceptibilidade neste caso será regido pela equação 2.4:

$$\chi = \left(\frac{-1}{4\pi} + \frac{M_{OR}}{H} \right) C_O \quad (2.4)$$

onde C_O é uma constante e M_{OR} é o momento orbital induzido pelos anéis π .

Da equação 2.4 conclui-se que, em baixos campos, a susceptibilidade varia inversamente com H , possuindo, portanto, um caráter paramagnético. À medida que o campo magnético aumenta, a susceptibilidade vai se tornando diamagnética. O

campo magnético opera como um alinhador dos momentos orbitais espontâneos, que resulta no caráter paramagnético para o momento paramagnético da amostra.

Por outro lado, estes momentos paramagnéticos, ou seja, o próprio LFPME, vai enfraquecendo com o aumento do campo magnético, de modo que o efeito Meissner convencional (diamagnético) irá aparecer.

Muitos resultados, principalmente obtidos em supercondutores granulares, têm sido explicados com base neste modelo, como os apresentados nas figuras 2.15, 2.16 e 2.17. Entretanto, a sua aplicação para a interpretação dos resultados obtidos em amostras de Nb é razão de controvérsia, uma vez que neste sistema o arranjo de junções π provém de uma simetria do parâmetro de ordem diferente da do tipo onda-d.^[81]

Porém, o modelo falha ao ser aplicado em casos nos quais o LFPME é reforçado à medida que o campo magnético é aumentado, como os ilustrados pelas figuras 2.18, 2.19 e 2.20.

2.3.1.2 – O Modelo de Compressão do Fluxo Magnético

Outro modelo empregado na explicação do LFPME foi sugerido por A. E. Koshelev e A. I. Larkin.^[77] Neste modelo os autores calculam o momento magnético proveniente de uma fina placa supercondutora após essa ser resfriada em campo magnético aplicado perpendicularmente a sua superfície conforme ilustra a figura 2.23.

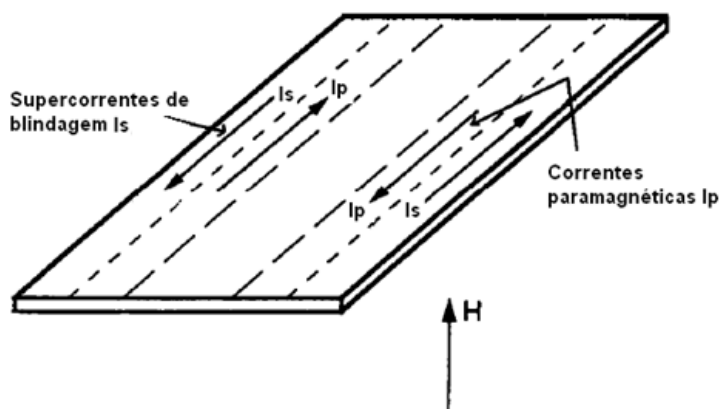


Figura 2.23 – Possível cenário para o surgimento do PME: uma fina placa supercondutora colocada ortogonalmente a um campo magnético.^[77]

Este modelo prevê que a resposta magnética do material será paramagnética quando campos magnéticos de baixa intensidade são aplicados segundo a orientação descrita na figura 2.23.

De acordo com os autores, um cenário de compressão de fluxo magnético se estabeleceria no interior da amostra favorecido pela geometria adotada em relação à aplicação do campo e pelo resfriamento inhomogêneo que esta estaria submetida. Neste cenário, as extremidades da amostra tornaram-se supercondutores antes das demais regiões, possibilitando assim que o fluxo magnético seja expelido para dentro da amostra, que ainda se encontra no estado normal.

A taxa de compressão seria medida pela interação existente entre as supercorrentes de blindagem, I_s (correntes externas da figura 2.23) e as correntes paramagnéticas, I_p (correntes internas da figura 2.23).

Para que $I_p > I_s$ é necessário que boa parte do fluxo magnético esteja aprisionado pelas regiões normais da amostra, uma vez que a compressão do fluxo magnético vai aumentando à medida que a temperatura decresce e a amostra vai se tornando supercondutora como um todo. Resultado semelhante também pode ser encontrado caso a amostra tenha uma temperatura crítica maior nas camadas superficiais do que nas regiões internas.^[77]

O modelo, apesar destas limitações, têm sido utilizado com sucesso para explicar resultados experimentais obtidos em amostras de Nb^[68] e também de YBa₂Cu₃O_{7- δ} ^[64,82] em combinação com outros modelos. Obukhov^[83] também faz uso das idéias de compressão de fluxo magnético na tentativa de esclarecer o surgimento de momentos paramagnéticos na magnetização FC.

Assim como o modelo de junções π , o modelo de compressão de fluxo limita a existência de momento paramagnético para $H \leq 10$ Oe o qual passa a diminuir e se anular quando campos magnéticos superiores a este valor são empregados.

2.3.1.3 – O Modelo de Estado de Vórtice Gigante

Um modelo proposto para explicar o PME fundamentado na idéia do estabelecimento de um estado de vórtice gigante foi proposto por V. V. Moshchalkov.^[78,79] Este modelo se inspira nas idéias de compressão de fluxo magnético descrito no item anterior.

De acordo com o esse modelo, o LFPME é originado por um estado de vórtice gigante persistente na amostra, com um número quântico orbital $L > 0$ fixo.

O modelo parte da resolução das equações linearizadas de Ginburg-Landau,^[78,79] supondo L constante, o qual é determinado pelo campo magnético aplicado, que é mantido fixo.

A conservação do momento angular L no estado supercondutor resulta do aprisionamento do estado de vórtice gigante, o que corresponderia a um parâmetro de ordem supercondutor nucleado no contorno da amostra quando a intensidade do campo magnético aplicado (H) for igual ao campo crítico da superfície da amostra ($H_{C3}(T)$), ou seja, cruzando o diagrama H - T através do decréscimo da temperatura em campo magnético constante.

O parâmetro de ordem no contorno da amostra cresce e comprime o fluxo $L\Phi_0$ aprisionado para dentro da amostra, de modo semelhante ao proposto no modelo de Koshelev e Larkin,^[77] o que possibilitaria o cenário para o desenvolvimento do LFPME.

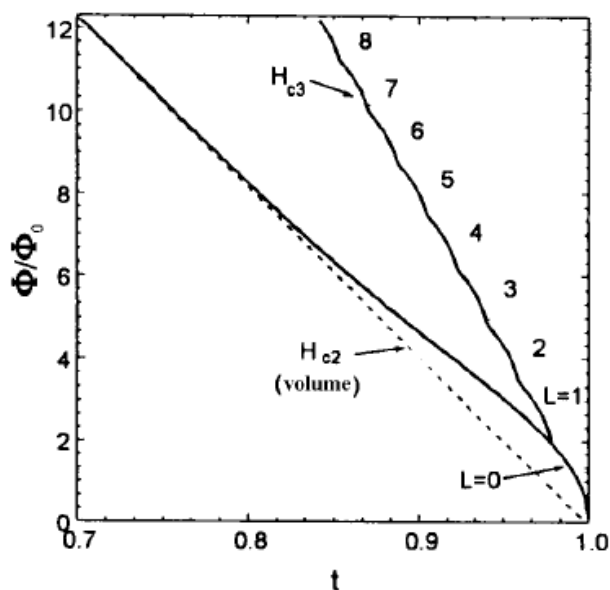


Figura 2.24 – Campos críticos H_{C2} e H_{C3} em função da temperatura reduzida $t = T/T_C$. Os degraus na linha $H_{C3}(T)$ devem-se às variações no número quântico orbital L correspondente ao estado de vórtice gigante.^[79]

A figura 2.24 ilustra os campos críticos H_{C2} e H_{C3} em função da temperatura normalizada. Os degraus observados na curva $H_{C3}(T)$ correspondem a estados de vórtice gigante com diferentes valores do momento angular L . Estes estados podem

levar à compressão para o interior da amostra de vórtices de Abrikosov formados quando a temperatura cruza a linha $H_{C2}(T)$.

Este modelo foi usado por L. Pust^[84] para justificar o LFPME observado em discos de Nb. O LFPME desapareceu após as amostras terem sofrido abrasão mecânica em suas superfícies com uma redução em torno de 10% na espessura.

2.3.2 – O HFPME

Ao contrário do que foi apresentado para o LFPME, o HFPME não apresenta um modelo teórico que possa ser aplicado na sua compreensão e que principalmente venha estabelecer um vínculo com o LFPME.

Na literatura ^[64,65,74,81,85] encontram-se alguns trabalhos que caracterizam o HFPME como sendo um efeito associado a compressão de fluxo magnético proveniente da ativação dos mecanismos de “pinning” frente a aplicação de campos magnéticos elevados, diferenciando-se portanto do mecanismo atuante no LFPME, o qual, na maioria das situações, está relacionado ao resfriamento inomogêneo que a amostra sofre quando posicionada em determinada geometria frente a aplicação de campo magnético.

Nos próximos parágrafos apresentamos algumas das sugestões encontradas na literatura para a compreensão do HFPME.

Rykov e colaboradores^[64] sugerem que o HFPME ($H > 30$ KOe) observado em monocristais otimamente dopados e sobredopados de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, figura 2.19, deve-se essencialmente a um comportamento não usual por parte dos mecanismos de “pinning” quando estes monocristais foram submetidos a uma taxa de resfriamento de 20 K/min. Neste cenário, quando $T < T_C$, verifica-se a compressão de fluxo magnético no interior dos monocristais, uma vez que, devido ao resfriamento inomogêneo, a camada superficial destes torna-se supercondutora primeiro do que o restante da amostra.

Desta forma, à medida que a supercondutividade vai se estabelecendo ao longo de todo o monocristal, os vórtices vão sendo comprimidos a uma taxa cada vez maior nas regiões que ainda não se tornaram supercondutoras. De acordo com autores, uma vez estabelecida a supercondutividade, homogeneamente, ao longo de todo o monocristal a compressão de fluxo continua ocorrendo mas agora motivada

pela ativação dos centros de “pinning” induzidos pela aplicação de campos magnéticos elevados.^[86] A ativação desses centros de “pinning” em monocristais está conectada a observação do segundo pico na magnetização (“fishtail” ou “peak effect”) em medidas de $M-H$ para estas amostras.^[64,86] De acordo com os autores, tanto o “fishtail” quanto o HFPME, em suas amostras, mostram-se fortemente dependentes do conteúdo de oxigênio ($7 - \delta$), sendo essa relação ilustrada pelas figuras 2.25 para o HFPME e 2.26 para o “fishtail”.

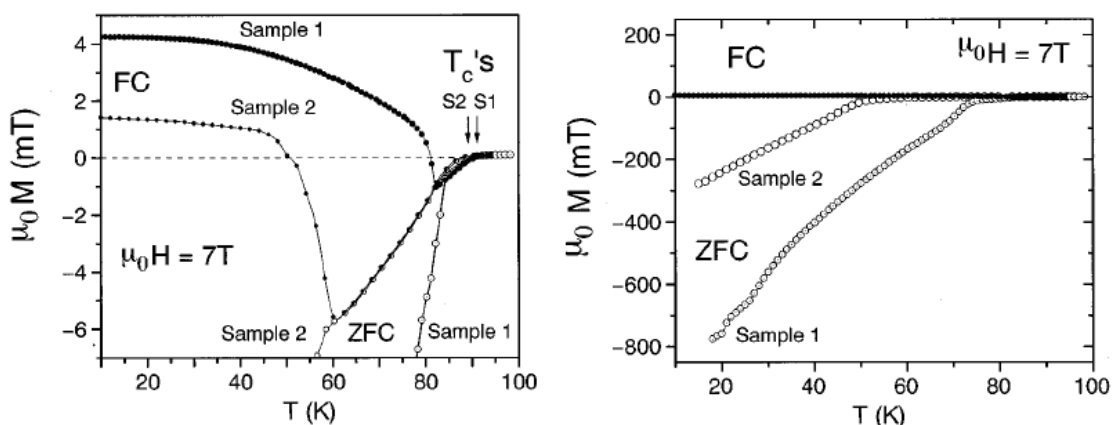


Figura 2.25 – Magnetizações ZFC e FCC para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ otimamente dopado com $T_c = 92.3\text{ K}$ (sample 1) e do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre-dopado com $T_c = 89\text{ K}$ (sample 2) em um campo aplicado de 7 T. Os gráficos diferem apenas pela escala.^[64]

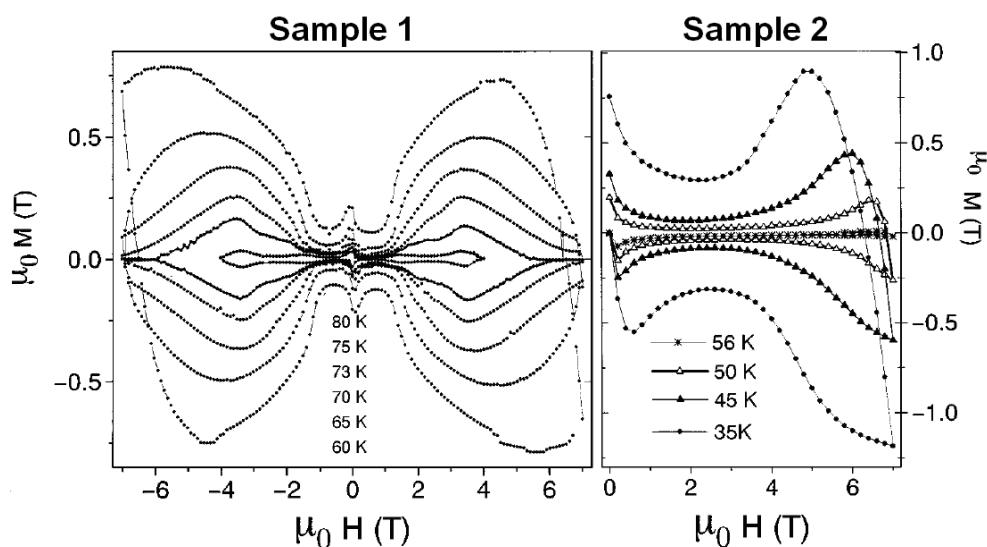


Figura 2.26 – Ciclos de histerese magnéticas para os monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ otimamente dopado (sample 1) e sobre-dopado (sample 2) no que se refere ao conteúdo de oxigênio.^[64]

Nas figuras 2.25 e 2.26, S1 é o monocristal que apresenta a estrutura com conteúdo de oxigênio otimizado ao passo que S2 representa o monocristal com conteúdo de oxigênio sobre otimizado.

Comparando as duas figuras anteriores, percebe-se que as temperaturas que marcam o surgimento do HFPME e do “fishtail” são aproximadamente coincidentes, o que de certa forma, na opinião dos autores conecta o HFPME ao “fishtail”.

A figura 2.25 mostra que para S1, quando $H = 7$ T, a magnetização FC torna-se positiva para $T < 81$ K ao passo que para S2 isto ocorre quando $T < 51$ K. Em ambas as amostras a verificação do HFPME ocorre em temperaturas inferiores à temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$, na figura 2.25. A observação desse comportamento sugere que o aprisionamento de vórtices é uma condição essencial para o estabelecimento do HFPME.

A figura 2.26 mostra que o “fishtail” torna-se mais agudo na amostra S2 do que na S1 sendo que este desloca-se para temperaturas mais baixas à medida que o campo magnético aplicado é elevado.

Desta forma, os autores concluem que o mecanismo responsável pela ativação de centros de “pinning”, induzidos a partir da aplicação de campo magnético, encontra-se relacionado à deficiência de oxigênio, δ e sugerem que em um cenário de “pinning” forte, como este, todos os centros de “pinning”, eventualmente, podem estar sendo ocupados por vórtices, fato que não impediria que vórtices extras, no cenário de compressão de fluxo, fossem ainda aprisionados por estes. Além disso, esses autores propõem que o surgimento do HFPME em seus monocristais pode estar associado à ativação de centros dos “pinning” devido à aplicação de campos magnéticos fortes, neste contexto, o HFPME encontra-se diretamente associado ao “fishtail” e, portanto, a compreensão física deste último certamente potencializará uma explicação para o HFPME.

Os autores pesquisaram o comportamento do HFPME em relação ao tamanho de amostra e taxa de resfriamento, sendo os resultados obtidos ilustrados pelas figuras 2.27(a) e 2.27(b).

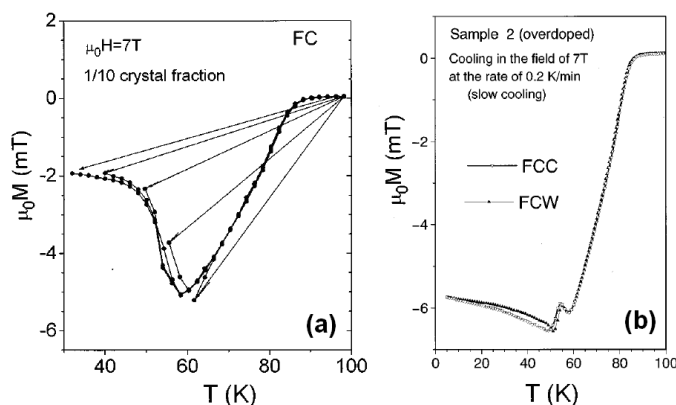


Figura 2.27 – (a) Magnetização FC da fração de 1/10 do cristal inicial da amostra 2 para diferentes temperaturas em campo magnético aplicado igual a 7 T e (b) Magnetização FCC e FCW da amostra 2 registrada a uma taxa de 0.2 K/min.^[65]

A figura 2.27(a) mostra o desaparecimento do HFPME quando é utilizado apenas 1/10 do monocristal ao passo que a figura 2.27(b) mostra o desaparecimento deste quando uma taxa de 0.2 K/min é empregada no procedimento FCC e FCW para a obtenção da magnetização DC sugerindo assim que o HFPME mostra-se dependente dessas variáveis.

De acordo com Dias e colaboradores^[65] os mecanismos responsáveis pela ativação do HFPME em amostras texturizadas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, veja figura 2.28, são distintas das que atuam no LFPME. O forte “pinning”, característica inerente a este tipo de material, é apontado pelos autores como sendo a justificativa para a manifestação do HFPME nestes materiais. Particularmente, o “pinning” nestas amostras é fortemente dependente do tipo de interface existente entre as regiões supercondutoras e as partículas de Y_2BaCuO_5 (Y211).^[87] Os defeitos cristalinos associados a estas interfaces, como falhas de empilhamento e deslocamentos atuam como centros de pinning efetivos nos materiais texturizados.

Nestas amostras, o HPME manifestou-se para campos aplicados entre 0.5 kOe e 50 kOe. Particularmente, no intervalo de $0.5 \text{ kOe} < H < 5 \text{ kOe}$, os resultados experimentais de magnetização FCC e FCW mostraram-se dependentes da taxa de resfriamento e/ou aquecimento adotados, razão pela qual, segundo os autores, justificaria a interpretação do HFPME por meio do mecanismo da compressão de fluxo magnético proposto por Koshelev e Larkin e discutido no item anterior. Entretanto, os resultados para a magnetização FCC e FCW, quando $H > 10 \text{ kOe}$, mostram-se praticamente independentes das taxas de resfriamento ou

aquecimento adotados, além de exibirem forte anisotropia planar frente à aplicação de campo e concentração de Y211, conforme ilustra a figura 2.28.

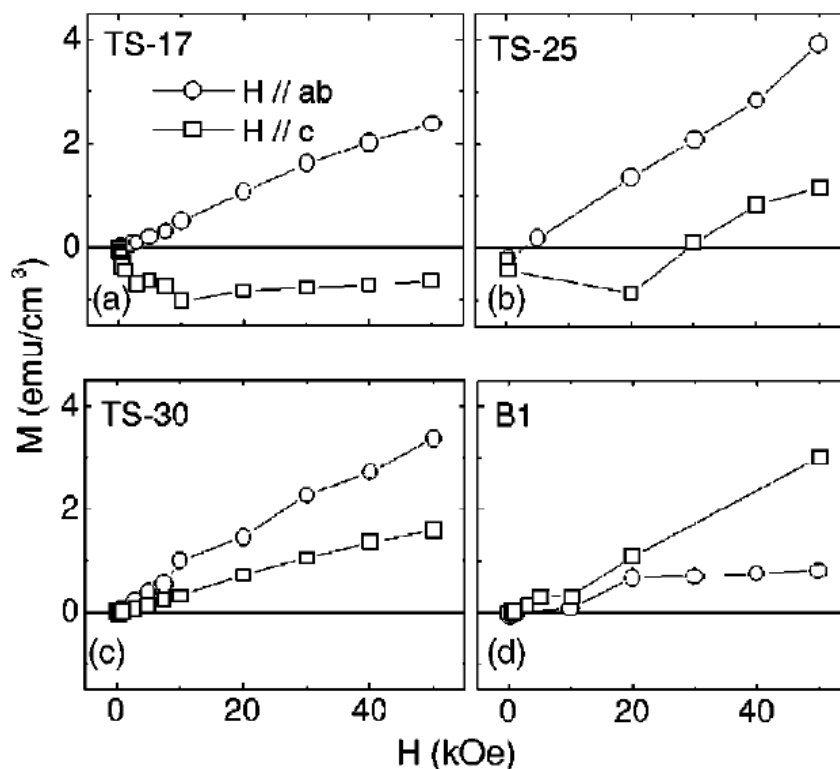


Figura 2.28 – Comportamento da magnetização FCW em função do campo magnético aplicado em $T = 30\text{K}$ para $H // ab$ (círculos) e $H // c$ (quadrados), para as amostras (a) TS-17, (b) TS-25, (c) TS-30 e (d) B1. A contribuição magnética da fase Y211 foi subtraída.^[65]

Na figura anterior TS representa amostras texturizadas segundo a técnica “top-seeding” e B1 a amostra texturizada segundo a técnica “Bridgman”, para uma composição nominal de partículas Y211 de 17% (TS17), 25% (TS25) e 30% (TS), para as amostras obtidas a partir do emprego da técnica “top-seeding” e de 29% (B1) para a amostra obtida a partir do emprego da técnica “Bridgman”.

O comportamento ilustrado pela figura anterior claramente demonstra que o “pinning” é a figura essencial na origem do HFPME. A anisotropia do HFPME frente à aplicação de H representado na figura 2.29 mostra-se fortemente dependente da microestrutura das partículas de Y211, uma vez que a disposição destas nas amostras TS e na amostra B1 é distinta e está ilustrada na figura 2.29.

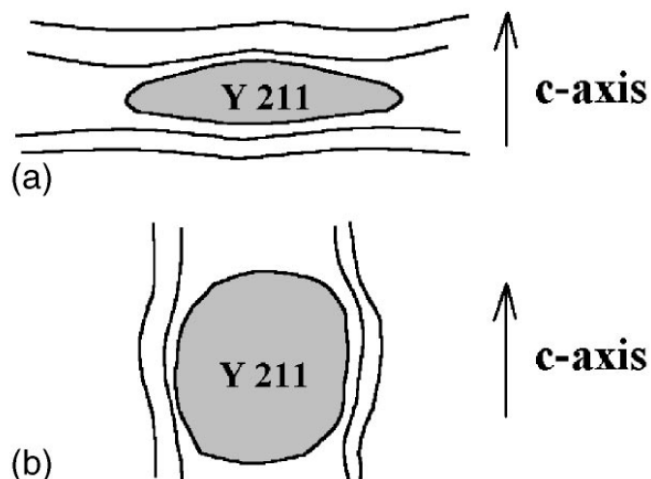


Figura 2.29 – Esquemática dos centros de “pinning” a partir das partículas Y211. (a) partículas orientadas paralelamente ao plano ab, no caso das amostras TS, o que favorece o PME para $H // ab$. (b) partículas em formatos esféricos orientadas paralelamente ao eixo c, características das obtidas através do método Bridgman, onde o PME é maior para $H // c$.^[65]

De acordo com a figura 2.29 (a), nas amostras TS as partículas de Y211 estão preferencialmente orientadas paralelamente ao plano cristalográfico ab, ou seja, as regiões de interface YBCO-Y211 estão predominantes nesta orientação, promovendo, desta forma, o aumento da capacidade de aprisionamento de fluxo quando $H // ab$, justificando assim a observação da maior intensidade do HFPME quando $H // ab$ nestas amostras. Por outro lado, a amostra B1 exibe um comportamento contrário no que se refere à anisotropia do HFPME. Aplicando o mesmo raciocínio para as amostras TS, tem-se que as partículas de Y211, texturizadas por esse método, assumem uma forma geométrica esférica e estão preferencialmente orientadas paralelamente ao eixo cristalográfico c na figura 2.29(b) o que justificaria a observação da inversão da anisotropia do HFPME para esta amostra.

Desta forma, conclui-se que o HFPME além de estar ligado aos mecanismos de “pinning”, também depende fortemente da microestrutura apresentada pela amostra.

Além das particularidades anteriores os resultados mostrados na figura 2.28(c) relativas à relaxação temporal da magnetização para a amostra TS-30 revelam um forte desvio do comportamento logarítmico exibindo uma taxa temporal de evolução, “inset” da figura 2.22 (a), a qual apresenta um máximo em

temperaturas inferiores significativamente menores que da transição “flux-creep” gigante observado ocorrer em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[88]

A ocorrência de aprisionamento de fluxo magnético em longa escala junto às interfaces YBCO-Y211 nos texturizados levaria estas regiões a apresentarem uma elevada taxa de compressão de fluxo magnético o que acarretaria na depreciação da densidade de vórtices em relação ao equilíbrio em algumas regiões destas amostras. Neste cenário, vórtices extras seriam admitidos nestas regiões, fato que daria origem a resposta paramagnética da magnetização. De posse dessa perspectiva os autores propõem que a formação de um estado de compressão de fluxo modelado pelo “pinning” aliado a um forte processo de “flux-creep” seria responsável pelo estabelecimento do HFPME.

Capítulo 3

Preparação e Caracterização Estrutural de Amostras, Aparato e Procedimentos Experimentais

Nesse capítulo serão descritos, primeiramente, os processos experimentais empregados na produção das amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ bem como a caracterização estrutural das mesmas, por meio das técnicas de difração de raios X e microscopia óptica de luz polarizada.

Posteriormente, serão apresentados os equipamentos utilizados nas medidas de magnetização DC, em função da temperatura e do campo magnético aplicado, bem como a discussão sobre os métodos de manipulação e os procedimentos experimentais adotados na realização destas.

3.1 – Preparação dos Monocristais

3.1.1 – A Técnica de Auto-Fluxo

Os monocristais empregados neste trabalho foram crescidos segundo a técnica de auto-fluxo.^[89-91] Esta caracteriza-se principalmente por proporcionar que o crescimento dos monocristais ocorra a temperaturas abaixo da fase líquida da mistura.

Na solução inicial, alguns dos componentes químicos de mais baixo ponto de fusão são adicionados em excesso para atuarem como solventes, ou seja, colaborando para a dissolução dos elementos.

Particularmente, no crescimento de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ os elementos adicionados em excesso são o carbonato de bário ($BaCO_3$) e o óxido de cobre (CuO). A fusão destes dois últimos atuará como meio líquido onde os outros

elementos serão dissolvidos formando a mistura onde os futuros monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ serão nucleados.

O Processo de auto-fluxo é desencadeado quando o fluxo, rico em $\text{BaCO}_3\text{-CuO}$, atinge uma determinada temperatura a qual proporciona a saturação deste juntamente com os demais elementos integrantes da mistura efetivando assim a dissociação deste “fluxo saturado” da mistura originalmente constituída. Ao diminuir-se lentamente a temperatura promove-se a evaporação do fluxo de $\text{BaCO}_3\text{-CuO}$ tornando a concentração crítica. Nesta etapa, devido a ação do gradiente térmico, ocorre a estabilização dos primeiros centros de nucleação os quais crescem na superfície do fluxo facilitando assim a remoção dos cristais durante o processo.^[54,55]

Os monocristais removidos do fluxo são submetidos a um processo de oxigenação o qual visa otimizar o conteúdo de oxigênio na estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, uma vez que após a etapa de resfriamento os cristais mostram-se deficientes de oxigênio.

3.1.2 – Preparação de Amostras Monocristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A preparação dos monocristais ocorreu no laboratório de materiais supercondutores (LMS) da UFPEL o qual dispõe de infraestrutura apropriada para a efetivação deste, como fornos tipo mufla, os quais podem atingir temperaturas de até 1100°C com o uso de taxas de até décimos de Celsius por minuto. Nos itens que se sucedem serão especificados os procedimentos adotados para a efetivação do crescimento destes monocristais.

3.1.2.1 – Processo de preparação Estequiométrica e Maceração

Para a preparação das amostras foram utilizados carbonatos e óxidos percursores como o óxido de ítrio (Y_2O_3), o carbonato de bário (BaCO_3), o óxido de cobre (CuO) e o carbonato de cálcio (CaCO_3).

As proporções nominais escolhidas, a partir do empregado cálculo estequiométrico, para os compostos precursores correspondem à seguinte estequiometria: $\text{YBa}_4\text{CuO}_{10}$ onde o elemento ítrio foi substituído nominalmente por

Ca na porcentagem de 0.25%, 5% e 10% desta forma, assumindo as seguintes estequiometrias: $Y_{0.9975}Ca_{0.0025}Ba_4Cu_{10}$, $Y_{0.95}Ca_{0.05}Ba_4Cu_{10}$ e $Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba_4Cu_{10}$.

A primeira etapa na preparação das amostras monocristalinas compreende o tratamento dos pós precursores a qual consiste em colocar estes em uma estufa a uma determinada temperatura e deixados lá por algum tempo com o propósito de promover a desumidificação dos mesmos. Terminado esse processo, os pós precursores foram pesados, com a precisão de centésimos de mg, para logo após serem misturados e macerados, num almofariz de ágata, até que a mistura assuma um caráter homogêneo.

Terminada a primeira etapa, a mistura obtida é empilhada em um dos lados de um cadinho de zircônia estabilizado com ítrio. O cadinho, contendo esta, fica acomodado no interior de um forno mufla inclinado 20° em relação à base do forno. Esse forno foi programado para atingir temperaturas de até 980°C , com precisão de décimos de grau Celsius, seguindo tratamento térmico específico, o qual será apresentado no próximo item.

3.1.2.2 – Tratamento Térmico

A fig. 3.1 ilustra o ciclo térmico adotado durante a produção dos monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

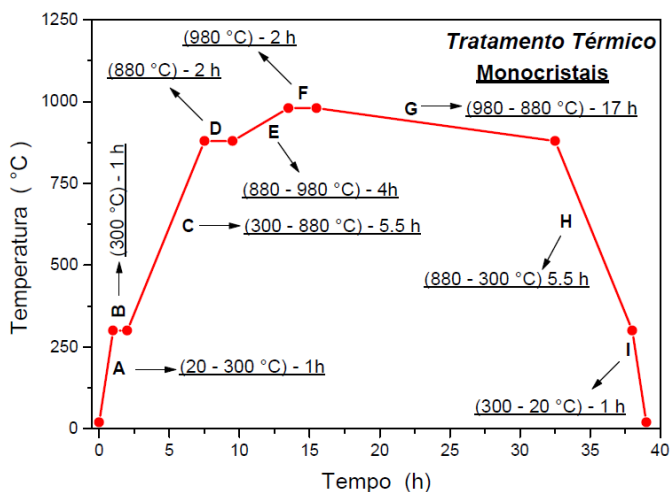


Fig. 3.1 – Tratamento térmico utilizado na produção de monocristais.

A etapa **A** consiste na elevação da temperatura de 20°C a 300°C obedecendo uma taxa de 280°C/h .

Na etapa **B** a temperatura é estabilizada em 300°C por uma hora, esta parada tem ainda como objetivo a eliminação de alguma eventual umidade adquirida pela mistura durante os procedimentos de pesagem e maceração.

O passo **C** caracteriza-se pela elevação da temperatura de 300°C a 880°C em uma taxa de 105.45°C/h. Durante esse passo, espera-se que haja uma queima total dos carbonos existentes na reação.

No procedimento **D**, a temperatura é estabilizada em 880°C por um período de 2 h.

No passo **E**, a lenta elevação da temperatura de 880°C a 980°C, na razão de 25°C/h, proporciona a formação inicial do fluxo de BaO-CuO saturado de Y₂O₃ e CaCO₃.

A etapa **F** apresenta a temperatura estabilizada em 980°C por um período não inferior a duas horas. Nessa etapa ocorre a chamada dissolução iônica, ou seja, as soluções saturadas formadas na etapa anterior, onde BaO e o CuO são os solventes e o Y₂O₃ e o CaCO₃ são os solutos. A formação de uma solução saturada ocorre à medida que esta escorre para o lado inferior do cadinho juntamente com a evaporação do fluxo de CuO-BaO.

O passo **G** marca a etapa mais importante do processo de preparação de monocristais, ele ocorre entre 980°C e 880°C para uma taxa de decréscimo da temperatura em torno de 5.88°C/h. Durante este período ocorre a evaporação do fluxo e o surgimento de muitos centros de nucleação que resultam no crescimento dos monocristais.

A entrada na etapa **H**, (880°C a 300°C) marca o fim do processo de crescimento dos cristais e dá início a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica que ocorre nos supercondutores da família RE-123, onde RE representa elementos terra-rara. A taxa de redução de temperatura utilizada durante esta etapa foi de 105.45°C/h.

O passo **I** marca o decréscimo da temperatura de 300°C para temperatura ambiente a qual ocorre na razão de 280°C/h.

A utilização da estequiometria 1:4:10 para a mistura inicial, juntamente com os processos de homogeneização e de tratamento térmico apropriado, proporcionaram a obtenção de uma grande quantidade de monocristais que na sua grande maioria apresentam a forma de plaquetas de aproximadamente 0.1 mm de espessura nos mais variados tamanhos e formas.

Além disso, outros cuidados experimentais foram essenciais para o sucesso da operação de crescimento dos monocristais no laboratório. Por exemplo, a não incidência direta da radiação das resistências de aquecimento do forno sobre a mistura, o que evita a evaporação em demasia do fluxo. A configuração adequada do valor e a direção do gradiente de temperatura na região do cadinho durante o processo de crescimento foram fatores decisivos para o sucesso da operação.

3.1.2.3 – Processo de Oxigenação:

Os monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puros ou dopados obtidos a partir da técnica de auto-fluxo são deficientes em oxigênio. A transição supercondutora desses monocristais somente ocorre em temperaturas mais baixas. Portanto, para tornarem-se bons supercondutores esses monocristais devem passar por um processo adicional de oxigenação.^[56-58]

A oxigenação dos monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depende de vários fatores, tais como a temperatura em que a oxigenação ocorre ($200^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$), a pureza e o valor da pressão da atmosfera de oxigênio (entre alguns décimos até algumas dezenas de atmosferas) e o tempo de oxigenação (10 – 30 dias). Descrevemos a seguir os procedimentos experimentais empregados durante a etapa de oxigenação dos monocristais utilizados nesse trabalho.

Os monocristais selecionados para a etapa de oxigenação foram encapsulados entre duas pastilhas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ policristalino. Essa cápsula é usada na etapa de oxigenação para obter uma atmosfera homogênea de oxigênio puro em torno da superfície dos monocristais.

A cápsula envolvendo os monocristais foi acondicionada em um cadinho de alumina, apropriadamente moldado para este fim. Este conjunto, por sua vez, é colocado no interior de um tubo de quartzo do sistema de atmosfera controlada. O tratamento foi feito em fluxo de oxigênio de alta pureza a 1 atm, sendo que o conteúdo de oxigênio foi sendo renovado diariamente.

O controle da temperatura durante o processo de oxigenação foi realizado com um termopar de platina-rhodium distante 2 cm da cápsula contendo os monocristais.

O ciclo térmico adotado aparece ilustrado na figura 3.2.

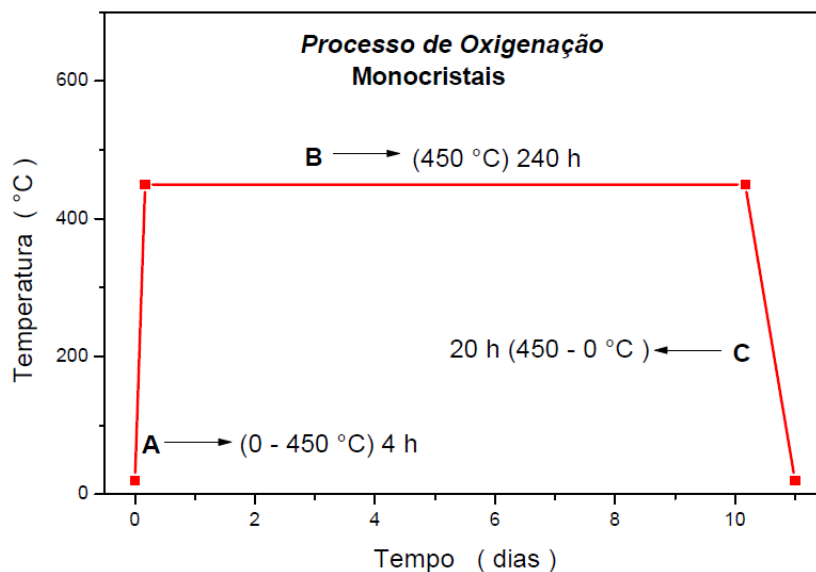


Fig. 3.2 – O tratamento térmico utilizado durante a etapa de oxigenação.

A etapa **A** resume-se na elevação da temperatura desde ambiente até 450°C a uma taxa de 107.5°C/h. O único cuidado que tomamos nessa etapa foi com o controle da pressão de O₂ no interior do tubo de quartzo. O rápido aquecimento provoca elevação da pressão de O₂ no interior do tubo e isso pode provocar rompimentos nas vedações do mesmo.

Atendida a temperatura de 450°C inicia-se o passo **B** o qual se estende por dez dias onde durante este período de tempo ocorre a oxigenação dos monocristais.

Durante a etapa **C** a temperatura é decrescida de 450°C até ambiente a uma razão de aproximadamente 21.5°C/h.

3.2 – Caracterização dos Monocristais

Os monocristais selecionados no processo anterior tiveram a sua estrutura caracterizada por meio da difração de raios X, as suas superfícies caracterizadas por meio de microscopia de luz polarizada e sua transição supercondutora caracterizada a partir do emprego da técnica de magnetização DC.

3.2.1 – Microscopia Ótica

A partir da microscopia de luz polarizada (MLP), tornou-se possível analisar a qualidade da superfície dos monocristais. As imagens obtidas a partir do emprego da MLP para os monocristais utilizados neste trabalho são apresentadas a seguir:

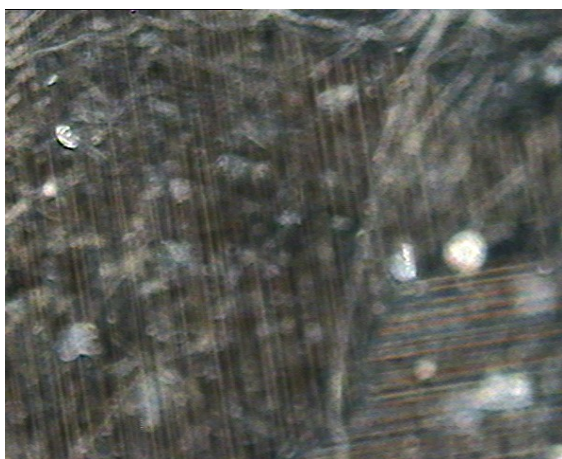


Figura 3.3 – Superfície do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$.

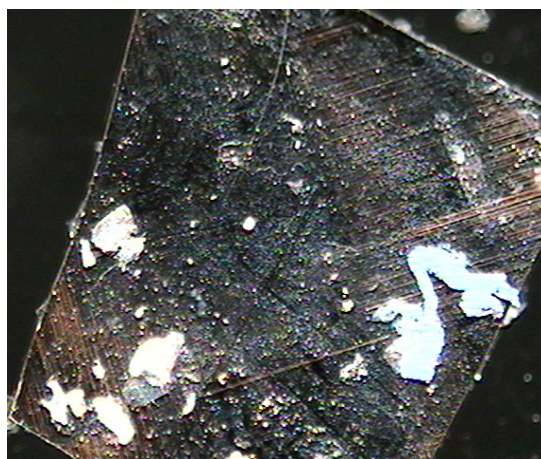


Figura 3.4 – Superfície do monocristal de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x = 0.25\%$).

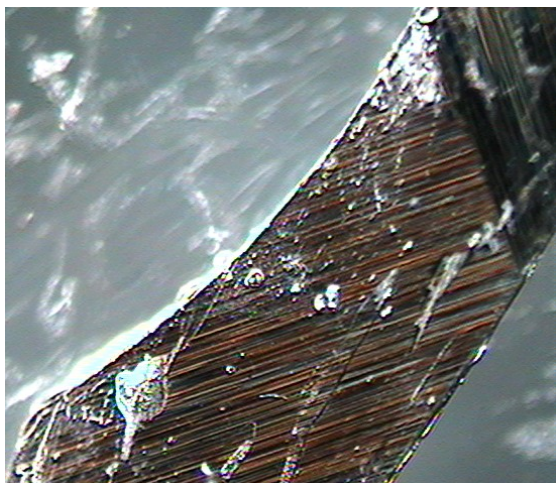


Figura 3.5 – Superfície do monocristal de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x = 5\%$).

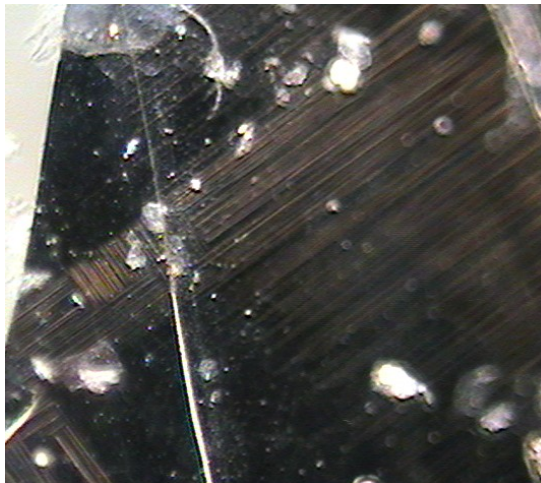


Figura 3.6 – Superfície do monocristal de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ ($x = 10\%$).

As figuras 3.3 – 3.6 foram obtidas a partir da captação de imagens realizadas através da incidência de luz polarizada sobre o plano ab, sendo essa transmitida ao longo do eixo c, onde a luz refletida a partir da superfície dessas amostras passou através de um analisador em posição de mínima transmissão da luz.

A partir da MLP foi possível verificar a ocorrência de incrustações ou defeitos macroscópicos, bem como a visualização da direção e dos domínios de maclas na superfície dos monocristais selecionados.

A superfície de todos os monocristais é caracterizada por apresentar mosaicos de regiões macladas ortogonalmente, sendo que nas superfícies dos monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 5\%$) estes mosaicos são mais pronunciados. Os pontos brilhantes igualmente observados nas imagens representam resquícios de graxa de vácuo a qual foi empregada na fixação destes no porta-amostra empregado nas medidas de magnetização DC.

A presença de maclas nos monocristais, conforme discutido na seção 2.1.3, deve-se essencialmente a mudança estrutural tetragonal – ortorrômbica a que estes sistemas estão sujeitos. Particularmente, na seção 1.3 é verificado que a substituição de ítrio por cálcio até 11% colabora para o surgimento de maclas na estrutura cristalina desses materiais.^[25]

3.2.2 – Difratogramas de Raios X

As amostras monocristalinas empregadas nesta dissertação tiveram suas estruturas cristalográficas analisadas por meio de difração de raios X, utilizando-se a radiação $\text{CuK}\alpha$, ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$). As medidas de raios X foram realizadas no IF da UFRGS em um difratômetro da marca Siemens.

Usando a lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

e por meio da equação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

obtem-se os valores dos parâmetros de rede.

A figura 3.7 apresenta os difratogramas para os monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.25\%, 5\%$ e 10%), obtidos para as amostras orientados ao longo do eixo c. Nesse difratograma, pode-se observar a presença apenas das linhas $[00l]$, onde $l = 1, 2, 3 \dots$, mostrando que a superfície dos monocristais está orientada paralelamente ao plano ab onde as posições angulares dos picos estão

relacionadas aos respectivos planos de difração, a partir dos quais o parâmetro c médio é calculado.

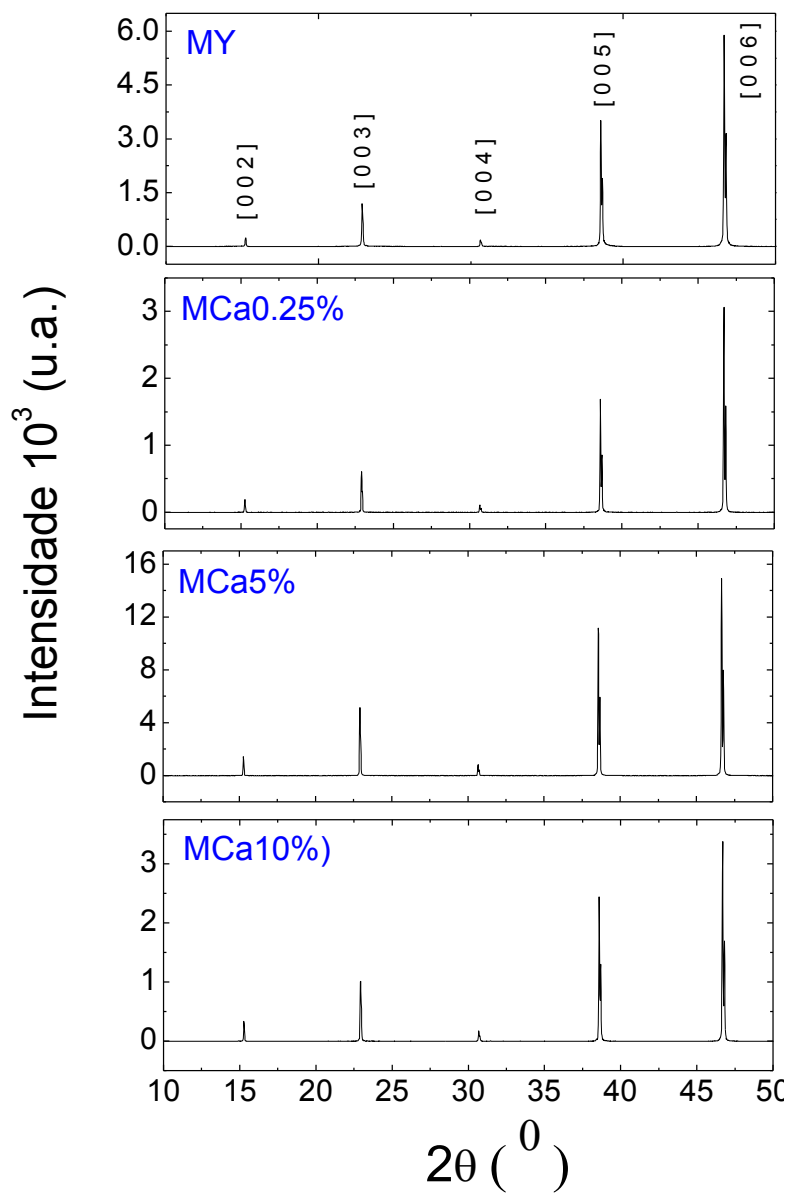


Figura. 3.7 – Difratogramas de raios X nos monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.25\%, 5\%$ e 10%).

Amostra	Parâmetro de Rede c (Å)
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	11.663 ± 0.006
$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0.25\%$)	11.647 ± 0.006
$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 5\%$)	11.648 ± 0.009
$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 10\%$)	11.640 ± 0.008

Tabela 3.1 – Valores determinados para o parâmetro de rede c .

Comparando-se os difratogramas dos monocristais dopados com o do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, observa-se que a substituição parcial do Y, em até 10 %, por Ca provoca pequenas alterações nos valores do parâmetro de rede c, os quais estão apresentados na tabela 3.1. Este resultado está de acordo com o fato de que a substituição parcial do Y, dentro do limite de solubilidade deste no sítio do Ca, não altera significativamente o valor dos parâmetros de rede não causando distorção ortorrômbica relevante a este sistema.^[6,16,25-27] Além disso, o valor médio encontrado para o eixo cristalográfico c dos monocristais está em concordância com alguns valores apresentados na literatura.^[16,25]

3.3 – A Técnica de Magnetização DC

Neste item iremos caracterizar as medidas de magnetometria DC e detalhar os equipamentos, procedimentos e técnicas experimentais empregados nestas medidas.

3.3.1 – O Magnetômetro de SQUID

As medidas de magnetização em função da temperatura e campo magnético, $M(T,H)$ foram efetuadas com o uso de um magnetômetro de SQUID, ou MPMS ("Magnetic Properties Measurement System"), modelo 2000 fabricado pela "Quantum Design", localizado no Instituto de Física da UFRGS no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo. Neste equipamento, a susceptibilidade magnética pode ser medida com uma precisão de até $5 \cdot 10^{-7}$ e.m.u. em campos magnéticos aplicados de até 50 kOe. O sistema opera em uma faixa de temperatura entre 1.9 e 400 K, onde a taxa de variação de temperatura pode ocorrer desde 0.01 até 10 K/min e pode ser lida com uma precisão de até 0.01 K. As figuras 3.8 e 3.9 mostram a representação do sistema, o qual é constituído pelas partes criogênica e eletrônica.

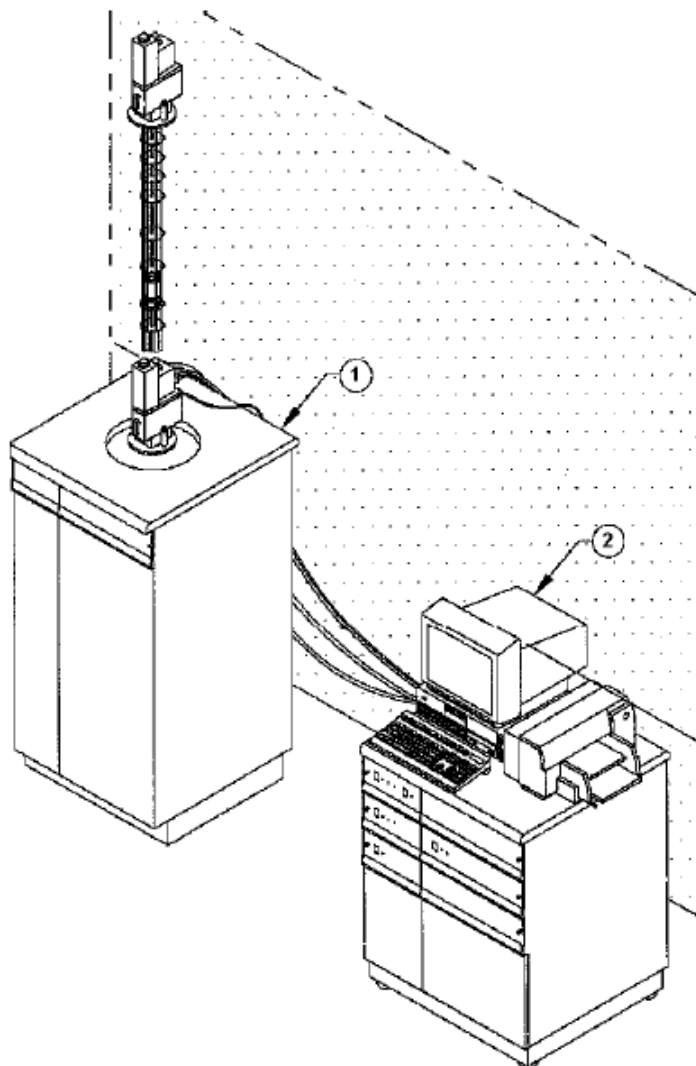


Fig. 3.8 - Visualização do magnetômetro de SQUID: a parte (1) corresponde a etapa criogênica e a parte (2) representa o sistema de controle do equipamento.

A parte criogênica é constituída por um criostato superisolado, no qual encontra-se inserido um "inset", figura 3.9, contendo o magneto supercondutor (6), o sensor SQUID (8), o sistema de termometria e válvulas do controle de temperatura, etc., figura 3.9 A. O interior do tubo suporte do magneto também serve de compartimento para a amostra, contendo o sensor de temperatura, bobinas de captação de sinal magnético, a haste de transporte, etc. conforme ilustra a figura 3.9 B.

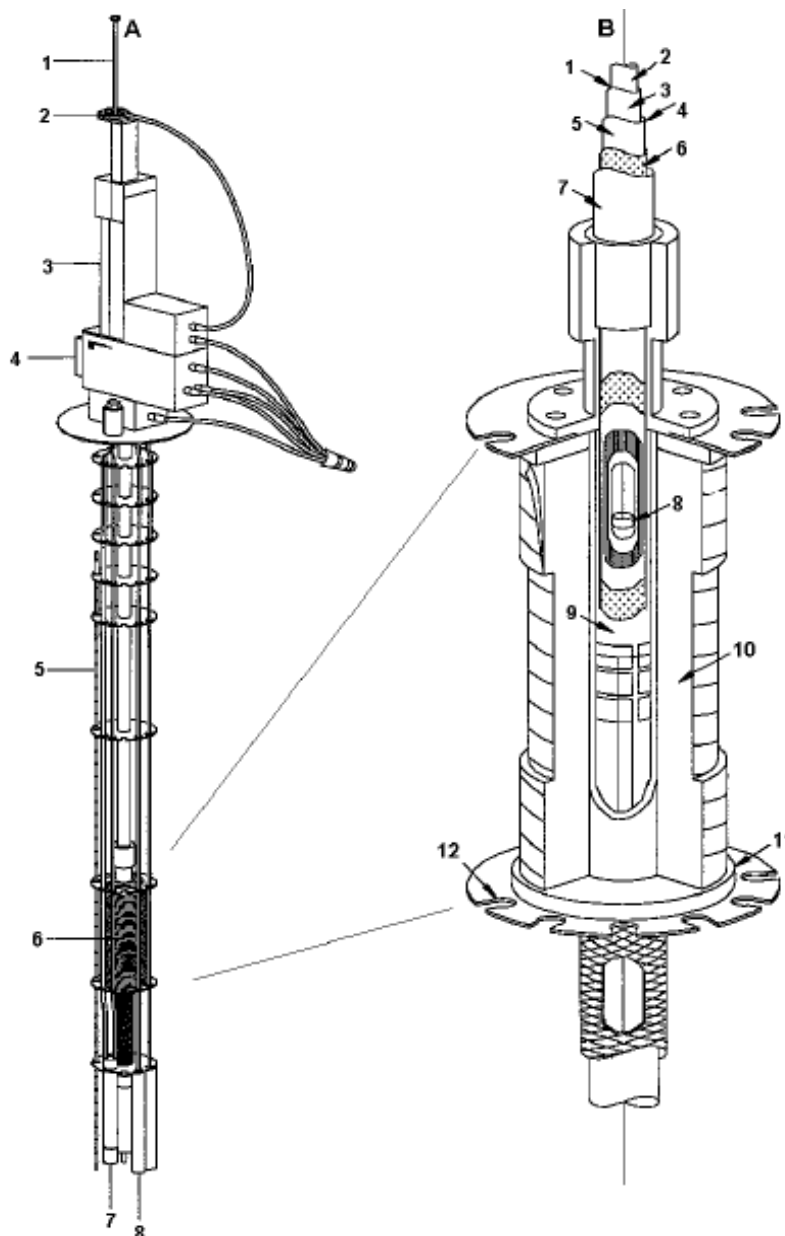


Fig. 3.9 - O "inset" de medidas. A) 1-cana, 2-rotor, 3-transporte DC da amostra, 4-sonda, 5-Sensor de nível de He, 6-Solenóide supercondutor, 7-Impedância para fluxo de He, 8-cápsula do Squid. B) 1- Câmara da amostra, 2-Compartimento da amostra, 3-Folha isotérmica com aquecedor, 4-Região de isolamento térmico, 5-Parede de vácuo interno, 6-Superisolamento, 7-Parede de vácuo externo, 8- Amostra, 9-Parede interna da bobina supercondutora, 10- Solenóide supercondutor multifilamentar, 11-Parede externa da bobina, 12-Culote.

O sistema é todo comandado por computador através de uma interface IEEE-488. A operação do magnetômetro de SQUID é feita por três controladores comandados pelo computador através de um programa desenvolvido pela "Quantum Design" para ambiente Windows 98, programa esse que vem sendo periodicamente atualizado.

O controlador modelo 1822 é responsável pelo funcionamento de todos os mecanismos ilustrados pela fig. 3.9 A, como a translação e transporte da amostra, o acoplamento do aquecedor interno, a detecção do sinal SQUID, a fonte de corrente para a bobina supercondutora, a chave para a operação em modo persistente, a impedância e o sensor de nível de hélio líquido. O segundo controlador comanda a chave de fluxo de gás e o aquecedor, a chave do fluxo de ar e a bomba de vácuo.

Uma ponte R/G modelo 1802 desempenha o papel de terceiro controlador e é responsável pelo sensor de temperatura e aquecimento de gás hélio. O equipamento ainda conta com dois sistemas de medidas e transporte da amostra. Um deles é o sistema DC, no qual a amostra excursiona para fora da região central da bobina a cada ponto medido, sendo novamente colocado no centro da bobina supercondutora para a medida do ponto seguinte. O segundo sistema é o RSO (“Resiprocating Sample Option”), no qual o SQUID opera no mesmo modo de um magnetômetro de amostra vibrante, com a amostra vibrando em torno de um ponto fixo centralizado em relação à bobina e com uma frequência bem definida.

Nas medidas realizadas foi empregado o método DC o qual particulariza-se por oferecer uma maior precisão no valor absoluto da magnetização medida. Foi adotada uma amplitude de excursão da amostra de 1 cm entre as bobinas do SQUID. Este valor é insuficiente para produzir inomogeneidades no valor de campo magnético aplicado e na temperatura da amostra.

3.3.2 – Montagem das Amostras

Os monocristais cuidadosamente selecionados para as medidas de magnetização, foram fixados com o uso de graxa de vácuo à superfície de um disco de teflon para aplicação de campo paralelo ao eixo c , ($H // c$) fixando-as ao porta-amostra de modo que possíveis vibrações sejam evitadas.

O porta-amostra de teflon, de formato circular, com a amostra, foram inseridos por pressão no interior de um tubo cilíndrico de plástico preso à haste de transporte da amostra. É importante esclarecer que o conjunto teflon, graxa de vácuo e canudo de plástico teve a sua contribuição magnética devidamente registrada para os valores de campo e temperatura empregados, sendo esta contribuição descontada dos valores obtidos para o conjunto.

3.3.3 – Procedimento Operacional das Medidas

Foram realizadas diversas medidas de magnetização DC em função da temperatura, do campo magnético aplicado e do tempo, segundo as prescrições ZFC, FCC e FCW, apresentadas na seção 2.1.6. Essas medidas foram realizadas para um grande número de valores de campos magnéticos DC aplicados entre 1 Oe e 50 kOe e para faixas de temperatura compreendidas entre 15 K e 110 K.

É importante esclarecer que em todas as medidas de magnetização DC foram levadas em consideração os efeitos desmagnetizantes devido à geometria das amostras frente à aplicação de campo magnético e, principalmente nas medidas de baixo campo, os efeitos de remanência na bobina do SQUID. Para evitar possíveis interferências da remanência nas medidas em baixo campo, estas foram quase sempre realizadas após o SQUID ter sido resfriado desde a temperatura ambiente de modo que nenhuma remanência exista na bobina supercondutora. Mesmo para campos elevados, frequentemente fazia-se um controle de remanência através da aferição do campo residual por meio da curva de histerese obtida com uma amostra padrão de paládio

Outro detalhe importante adotado durante a realização das medidas foi o acionamento do modo “auto-tracking”, o qual procede com a correta centragem da amostra em relação às bobinas do SQUID, após a realização de cada ponto experimental adquirido.

3.3.3.1 – Medidas da Magnetização em Função da Temperatura

Os procedimentos ZFC, FCC e FCW, adotados para as medidas de magnetização DC, encontram-se descritos em detalhes no item 2.1.5. Aqui, cabe informar as taxas empregadas na variação da temperatura e ajuste do equipamento para a realização das medidas.

As magnetizações ZFC, FCC e FCW foram sempre determinadas experimentalmente em sequência, sendo que a taxa adotada para o resfriamento da amostra em ZFC foi de 10 K/min e as magnetizações ZFC, FCC e FCW registradas com a adoção da taxa de 3 K/min. Posteriormente, algumas medidas adotando variação da taxa de temperatura entre 0.5 K/min e 10 K/min foram realizadas para esta sequência. Ao final de cada sequência ZFC, FCC e FCW a sequência

experimental foi reinicializada e dimensionada para um novo valor de campo magnético.

3.3.3.2 – Medidas da Magnetização em Função do Campo Magnético (Histerese)

Para a realização das medidas de magnetização em função do campo magnético, as amostras partindo de $T > T_C$, foram resfriadas em campo magnético nulo até atingir os valores de temperatura empregados, os quais foram de 6 K e 77.5 K, sendo então submetidas à aplicação de campos magnéticos os quais variaram entre 0 a 50 kOe. A magnetização foi registrada durante o aumento e a diminuição do campo magnético aplicado, caracterizando o lado positivo para um ciclo de histerese.

3.3.3.3 – Medidas de Relaxação Temporal da Magnetização

Além das medidas citadas no item anterior, foram realizadas as medidas de relaxação temporal da magnetização FCC. Nesse caso, resfriou-se a amostra em campo magnético aplicado. Depois de atingida a temperatura de 40 K, imediatamente, mediu-se a evolução do sinal magnético em função do tempo mantendo-se fixas a temperatura e a magnitude do campo magnético aplicado durante todo o transcorrer da medida, que levou em média 50000 s. Alguns cuidados foram tomados para a realização destas experiências. Um deles consistiu em manter um padrão para o começo da coleta dos dados pelo software instalado no magnetômetro (SQUID).

Deve-se observar que, em razão do protocolo experimental adotado, a análise quantitativa dos dados obtidos torna-se dependente da relaxação que ocorre durante os processos de resfriamento da amostra e estabilização de sua temperatura. Assim, procura-se estudar as variações relativas da relaxação obtida em função das diferentes condições iniciais, das magnitudes do campo aplicado e das diferentes taxas de resfriamento.

Capítulo 4

Resultados Experimentais: Caracterização Experimental e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes às medidas de magnetização DC em função do campo magnético, da temperatura e do tempo, realizados com o objetivo de caracterizar o comportamento do HFPME em nossas amostras.

O capítulo está dividido da seguinte maneira: inicialmente será feita a identificação dos monocristais empregados nas medidas de magnetização, a seguir serão apresentados os resultados referentes à caracterização da transição supercondutora, da irreversibilidade magnética e da densidade de corrente crítica das amostras. A caracterização destas propriedades é relevante para a elucidação do HFPME. Na sequência, serão apresentados os resultados obtidos para o comportamento das magnetizações ZFC, FCC e FCW, seguidos da relaxação temporal da $M_{FCC}(t)$, resultados estes onde a manifestação do HFPME será caracterizada experimentalmente.

A discussão dos resultados ocorrerá no item final deste capítulo. Na sequência, serão destacadas as principais conclusões deste trabalho.

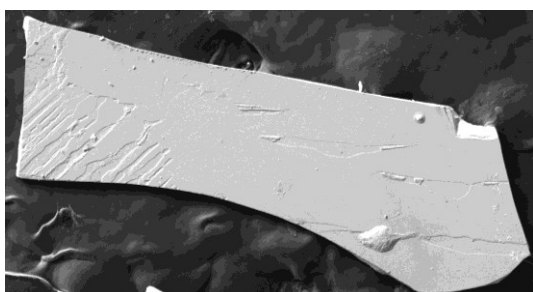
4.1 – Caracterização das Amostras

As amostras monocristalinas preparadas para a realização desse trabalho são amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ onde o Y foi substituído parcialmente por átomos de Ca nas concentrações nominais de 0.25 %, 5% e 10%. Essas amostras apresentam a forma geométrica de finas plaquetas com formato aproximadamente retangular, conforme ilustram as figuras 4.1 (a) e 4.1 (b). A tabela 4.1 apresenta as dimensões e a identificação para cada uma das amostras utilizadas neste trabalho.

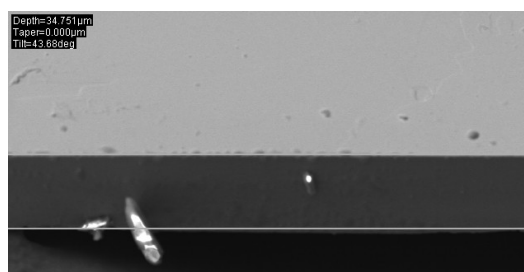
Amostra		Superfície (mm) ²	Espessura 10 ⁻³ (mm)	Volume 10 ⁻³ (mm) ³
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	MY	1.35	31.9	43.05
$\text{Y}_{0.9975}\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	MCa0.25%	0.25	10.2	2.53
$\text{Y}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	MCa5%	0.54	34.8	18.68
$\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	MCa10%	0.41	14.9	6.18

Tabela 4.1 – Relação das amostras utilizadas neste trabalho e suas respectivas dimensões.

A obtenção das dimensões das amostras se deu com a utilização do modo de imageamento (emissão de sinais de elétrons secundários induzidos por feixe de elétrons ou íons) do equipamento de feixe de íons localizados, comumente conhecido com FIB (“Focused Ion Beam”) modelo JIB 4SOU da JEOL, localizado no laboratório de Conformação Nanométrica do Instituto de Física da UFRGS. A figura 4.1 apresenta algumas imagens obtidas através do FIB onde a espessura e a superfície de uma das nossas amostras encontra-se em destaque.



(a)



(b)

Figuras 4.1: Imagens obtidas com o emprego do FIB para: (a) superfície e (b) espessura das amostras.

4.2 – Caracterização da Temperatura Crítica de Transição, T_C

Nesta seção, será caracterizada a transição supercondutora das amostras monocristalinas a partir de medidas de magnetização DC obtidas em função da temperatura quando um campo de 10 Oe foi aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais. Como critério de escolha para o valor de T_C adota-se o valor da temperatura correspondente a inflexão das curvas de magnetização $M_{ZFC}(T)$ mostradas na figura 4.2.

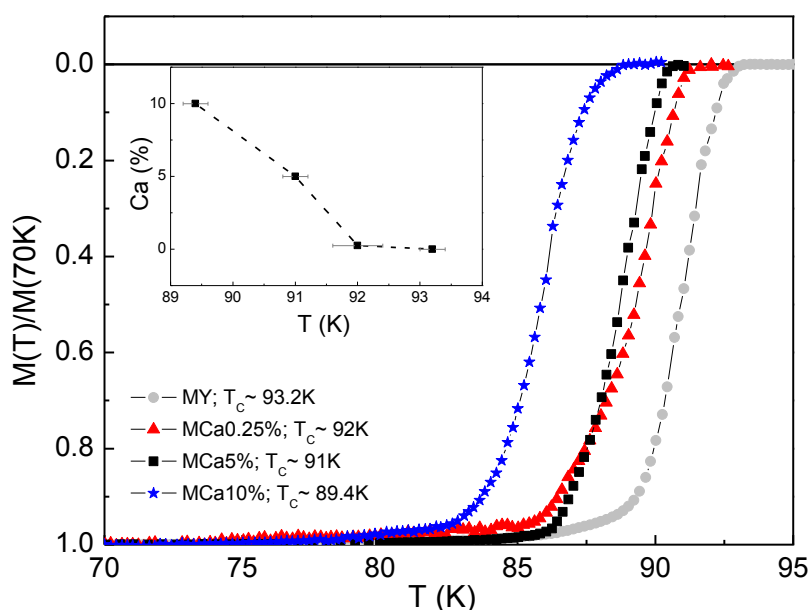


Figura 4.2 – Curvas de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras MY, MCa25%, MCa5% e MCa10%. O valor de T_C , para cada amostra, está indicado na figura. O "inset" mostra o comportamento de T_C em função da concentração de Ca.

Na figura 4.2 as curvas de $M_{ZFC}(T)$ foram normalizadas em função da temperatura para se obter uma maior precisão na leitura do valor de T_C . O valor e o comportamento apresentado por T_C em função da concentração de Ca é ressaltado no "inset" desta figura. Conforme mostra o "inset", o valor de T_C decresce com a concentração de Ca, resultado que está de acordo com a literatura, tanto para amostras monocristalinas^[25] quanto em amostras policristalinas^[16] de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

4.3 – Temperatura e Linha de Irreversibilidade Magnética

A temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$ foi obtida a partir da análise das curvas de $\Delta M(T)$ a qual resulta da subtração das curvas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{ZFC}(T)$ ($\Delta M(T) = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T)$). A temperatura que corresponde ao desvio da reta base zero da curva de $\Delta M(T)$ é definida como sendo a temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$ ou limite de irreversibilidade. O “inset” da figura 4.3 apresenta uma série das curvas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{ZFC}(T)$, obtidas quando H foi aplicado paralelamente ao eixo c das nossas amostras. Os limites de irreversibilidade, $T_{irr}(H)$ são indicados por uma seta nos gráficos de $\Delta M(T)$.^[50]

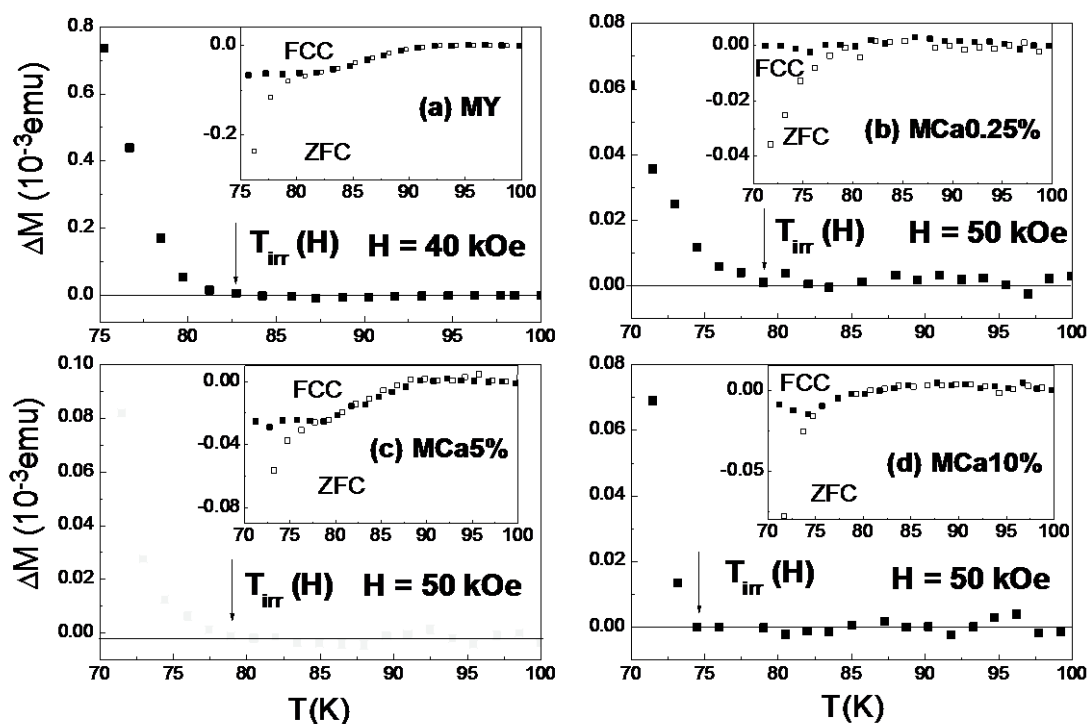


Figura 4.3 (a) – (d) Curvas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{ZFC}(T)$, para $H \parallel c$. Os respectivos limites de irreversibilidade, $T_{irr}(H)$ são indicados por uma seta em cada uma das figuras.

Plotando o conjunto de pontos experimentais obtidos para $T_{irr}(H)$ no diagrama de fases H - T , para cada um dos monocristais, obtemos a linha de irreversibilidade magnética, LIM, a qual é representada para cada uma das amostras, pelas linhas sólidas da figura 4.4.

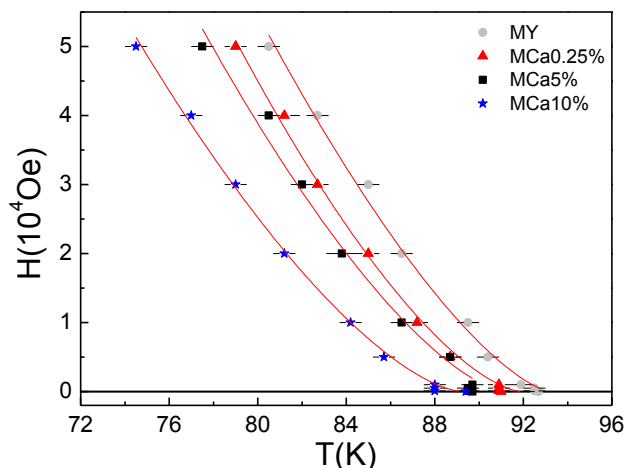


Figura 4.4 – Linhas de irreversibilidade magnética para as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10%, com $H // c$.

Conforme pode ser observado na figura 4.4, a LIM das amostras dopadas é deslocada para mais baixas temperaturas à medida que a quantidade de Y substituída por Ca aumenta, porém sem apresentar uma modificação de perfil, especialmente para região de altos campos, $H > 5$ kOe, quando comparada a LIM da amostra MY. As linhas sólidas são ajustes realizados com o emprego da lei de potências da equação 2.1 para um comportamento “flux creep” gigante (fcg), a qual assume a seguinte forma:

$$H_{irr}(T) = H_0 \left(1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right)^\alpha \tag{4.1}$$

onde $H_{irr}(T)$ é o campo de irreversibilidade magnética, H_0 é o valor de campo quando $T = 0$, $T_{irr}(0)$ é a temperatura de irreversibilidade em $H = 0$ e α é o expoente da equação com valor teórico de $3/2$. Particularmente, H_0 , $T_{irr}(0)$ e α serão empregados como parâmetros de ajuste para a equação 4.1. Os valores destes parâmetros que melhor ajustam-se aos dados de $T_{irr}(0)$ encontram-se relacionados na tabela 4.2. O comportamento (fcg) já havia sido observado na literatura para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-6}$ dopados com Ca, Sr, Zn e Mg.^[31,50]

Amostras	A	H_0 (kOe)	$T_{irr}(0)$ (K)
MY	1.45 ± 0.14	92.5	93.3
MCa0.25%	1.52 ± 0.19	101.3	91.9
MCa5%	1.50 ± 0.26	89.9	91.2
MCa10%	1.52 ± 0.12	79.1	89.2

Tabela 4.2 - Parâmetros H_0 , $T_{irr}(0)$ e α para as amostra MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10%

4.4 – Histerese Magnética e Densidade de Corrente Crítica

Com o objetivo de verificar qualitativamente os potenciais de “pinning” dos monocristais dopados com Ca foram realizadas medidas de histerese magnética cujo procedimento experimental adotado para a execução das medidas encontra-se descrito no item 3.3.3.2. As temperaturas escolhidas foram as de 77.5 K e 6 K. Os resultados obtidos para os ciclos de M - H estão listados nas figuras 4.5 (a) e (b).

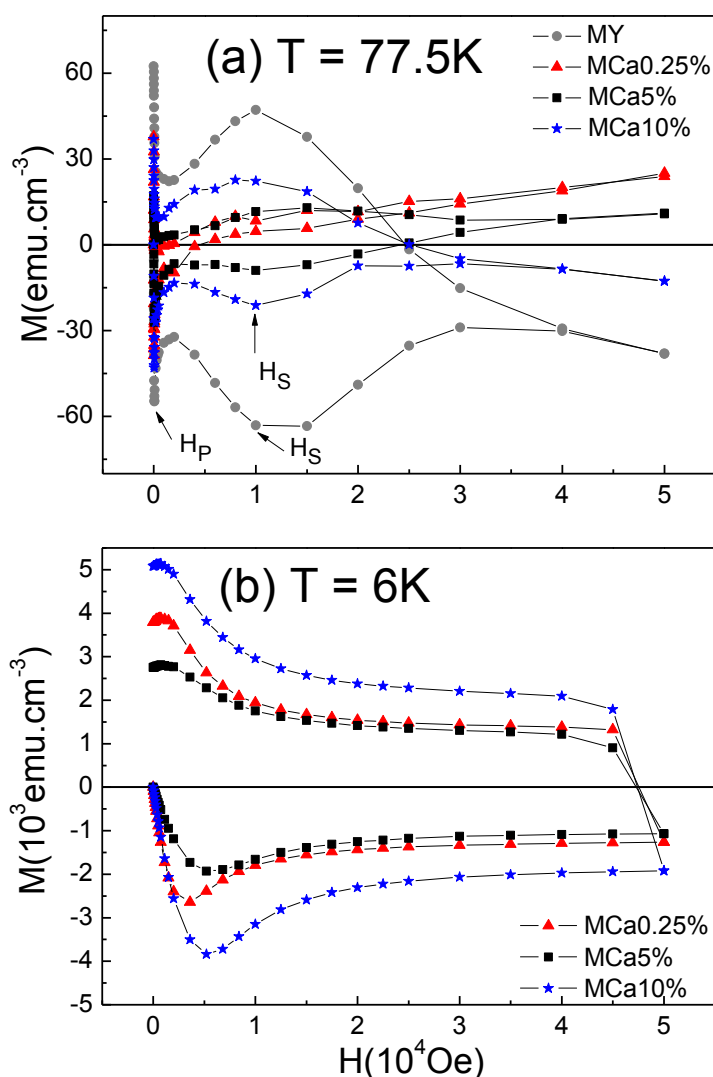


Figura 4.5 – Histerese magnética em função do campo aplicado na temperatura de (a) 77.5 K e (b) 6 K para as amostras MCa0.25%, MCa5% e MCa10%, com $H//c$.

Na figura 4.5(a) nota-se que o comportamento de $M(H)$ para as amostras MY, MCa5% e MCa10% é caracterizado pela proeminência de dois máximos, tanto para valores de H ascendentes quanto descendentes. Por outro lado, o comportamento do segundo máximo mostra-se suprimido ou inexistente para a amostra MCa0.25%.

Adotando como referência o comportamento de $M(H)$ observado e medido no segmento em que H é elevado de 0 a 50 kOe, tem-se que o primeiro máximo observado, H_P , em $H \leq 1$ kOe, encontra-se relacionado ao estabelecimento do processo de penetração de campo magnético no material. Por outro lado, o segundo máximo, H_S , observado para $H \approx 10$ kOe, está relacionado a maximização do processo de “flux pinning”, o qual está diretamente associado as imperfeições estruturais e efeitos provenientes da substituição química do Y por Ca o como vacâncias de oxigênio e segregação de átomo de Ca.^[7,86,97,98]

Na figura 4.5(b) nota-se que com o decréscimo da temperatura para 6 K a estrutura dos dois máximos é desfeita, apenas a maximização do “flux pinning” provavelmente devido à preponderância do “pinning” volumétrico, sendo que somente H_P está presente e o seu valor é substancialmente maior que o observado em $T = 77.5$ K.

Comparando as figuras 4.5(a) e 4.5(b) percebe-se um aumento significativo da região irreversível à medida que a temperatura é decrescida, característica relacionada a um melhor desempenho dos mecanismos de “pinning” em baixas temperaturas. Outra característica expressa pelos ciclos de $M-H$ é o de não apresentar efeitos provenientes de barreiras superficiais^[99] ou geométricas.^[100]

Além disso, foram determinadas para essas amostras as densidades de corrente crítica em função do campo magnético, $J_c(H)$ empregando o resultado das medidas de histerese magnética do item anterior. As correntes críticas foram deduzidas a partir da aplicação do modelo de estado crítico de Bean.^[101] Neste modelo $J_c(H)$ encontra-se relacionado aos ciclos de histerese magnética ΔM das figuras 4.5(a) e 4.5(b) por meio da equação

$$J_c = \frac{20\Delta M}{w\left(1-\frac{w}{3l}\right)} \quad (4.2)$$

onde w e l são os fatores geométricos das amostras os quais encontram-se listados na tabela abaixo

Amostra	w (mm)	l (mm)
MY	0.90	1.70
MCa0.25%	0.46	0.56
MCa5%	0.35	1.30
MCa10%	0.57	0.90

Tabela 4.3 – Fatores geométricos das amostras utilizadas neste trabalho

As figuras 4.6(a) e 4.6(b) ilustram os resultados obtidos para $J_C(H)$ nas temperaturas de 6 K e 77.5 K.

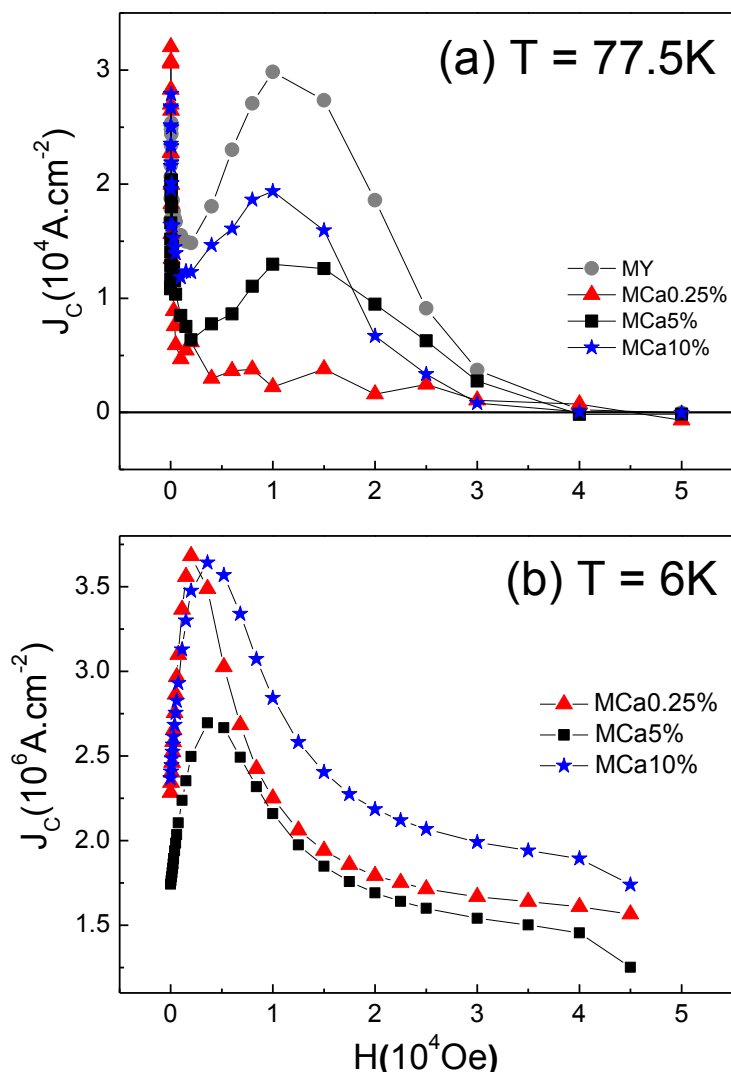


Figura 4.6 – Densidade de corrente crítica obtida por histerese magnética em função do campo aplicado na temperatura de (a) $T = 77.5\text{ K}$ e (b) $T = 6\text{ K}$ para as amostras MCa0.25%, MCa5% e MCa10%, com $H//c$.

Observando os resultados apresentados pelas figuras 4.6(a) e 4.6(b), pode-se verificar a proeminência, com exceção da amostra MCa0.25%, de um segundo máximo nas curvas de $J_C(H)$ quando $H \approx 10\text{ kOe}$ em $T = 77.5\text{ K}$. Este máximo não está presente quando $T = 6\text{ K}$. Apenas um máximo é observado quando $H \approx 4\text{ kOe}$.

A ocorrência deste segundo máximo em $J_C(H)$ está associada à otimização dos mecanismos de “pinning” existentes na amostra, especialmente nos defeitos pontuais introduzidos via vacâncias de oxigênio, substituições químicas e outros e a

sua inter-conectividade com a estrutura de defeitos estendidos como as maclas. A discussão do comportamento do segundo máximo não é objetivo direto desse trabalho, mas a sua existência é um forte indício de que os mecanismos de “pinning” dos monocristais são fortes e apresentam um comportamento dependente da temperatura e do campo magnético aplicado.

Tomando como parâmetro a amplitude máxima de $J_C(H)$ nas figuras 4.6(a) e 4.6(b), nota-se que $J_C(H)$ apresenta uma elevação na sua magnitude de aproximadamente duas ordens de grandeza quando a temperatura foi diminuída de 77.5 K para 6 K. Percebe-se que $J_C(H)$, após atingido o segundo máximo, passa a diminuir a medida que o campo magnético aplicado é intensificado. Esta redução ocorre de maneira mais suave para $T = 6$ K do que para $T = 77.5$ K e está associada provavelmente a preponderância por parte dos diferentes mecanismos de “flux pinning” que são ativados em função da temperatura e da intensidade do campo magnético.^[86,97,98]

Quanto à substituição química do Y por Ca, percebe-se que $J_C(H)$ apresentou uma variação significativa na amostra MCa0.25% quando a temperatura foi decrescida, o que releva uma melhor performance da ativação dos mecanismos de “pinning” para esta concentração de Ca.

4.5 – Magnetização e Relaxação Magnética FC: Efeito Meissner Paramagnético

Nesta seção serão apresentados os resultados de magnetização e relaxação magnética FC (procedimentos FCC e FCW) obtidos quando o campo magnético foi aplicado paralelamente ao eixo c dos monocristais com o objetivo de caracterizar e estudar o comportamento do HFPME. Os dados de magnetização serão caracterizados primeiramente em função da aplicação de campo magnético e logo após em função da taxa de variação da temperatura. A seguir serão apresentados os dados de relaxação temporal da magnetização, onde dar-se-á ênfase ao comportamento desta em relação à taxa de resfriamento e intensidade de campo magnético empregados, ambos para o procedimento FCC. A seguir, será realizada uma discussão dos resultados, onde as conclusões obtidas serão apresentadas no final deste capítulo.

4.5.1 – Procedimentos Adotados para a Análise dos Resultados Experimentais

Em medidas de magnetização DC em supercondutores para temperaturas superiores a T_C , observa-se a presença de uma contribuição paramagnética a qual mostra-se aproximadamente independente da temperatura, conforme ilustra a figura 4.7 para a amostra MCa10%.

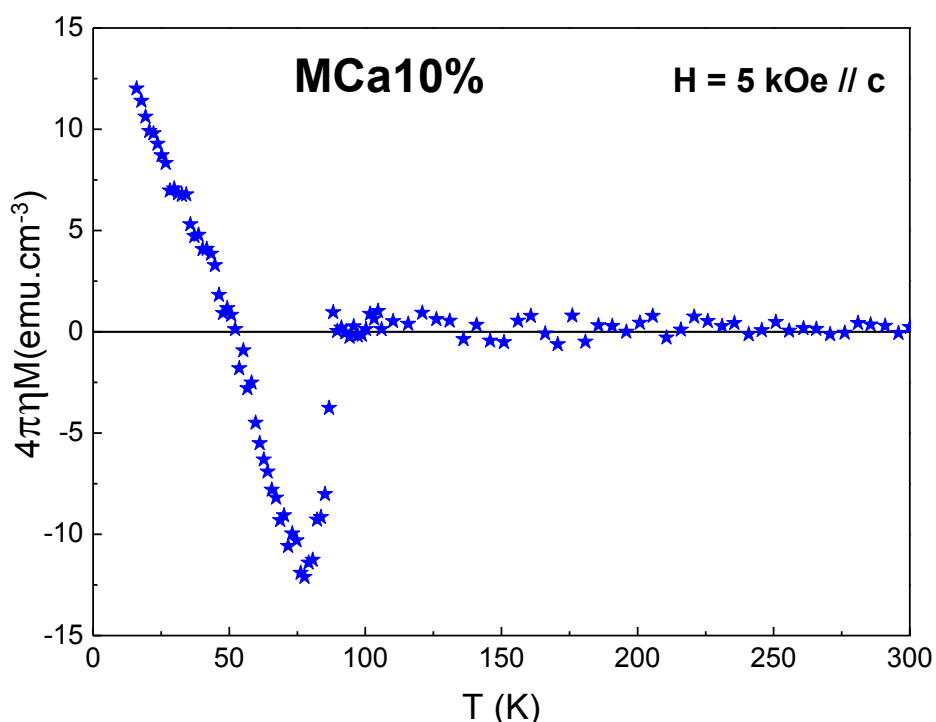


Figura 4.7 – $M_{FCC}(T)$ para a amostra MCa10% quando $H = 5 \text{ kOe} // c$.

Portanto, antes que se proceda com a análise dos resultados obtidos para $M_{ZFC}(T)$, $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ é importante deixar claro que os comportamentos das magnetizações observadas nas amostras estudadas apresentaram duas contribuições: uma diamagnética, oriunda da fase supercondutora Y123, M_{DIA} e outra paramagnética, oriunda da resposta dada por este sistema a aplicação de campo magnético na fase normal, M_{PARA} . Portanto, a magnetização total, M_{TOTAL} será dada por:

$$M_{TOTAL} = M_{PARA} + M_{DIA} \quad (4.3)$$

De acordo com a figura 4.7 a M_{PARA} prepondera para $T > T_C$, sendo particularizada por apresentar um sinal de baixa intensidade e ser independente da

temperatura, quando comparada a M_{DIA} preponderante para $T < T_C$. Desta forma, admite-se que a M_{PARA} permanecerá constante no intervalo de temperaturas imediatamente inferiores a T_C . Assim sendo, opta-se por proceder com a extrapolação linear da magnetização M_{PARA} para $T > T_C$, subtraindo esta contribuição da M_{TOTAL} , obtendo-se assim o valor da magnetização correspondente somente a fase supercondutora.

Do mesmo modo que ocorreu para a correção do sinal de M_{PARA} temos que todos os dados de magnetização tiveram as suas magnetizações finais descontadas de eventuais contribuições provenientes do fator desmagnetizante e do porta-amostra. A magnetização ZFC, FCC e FCW esta expressa em unidades cgs, com dimensionamento de campo magnético. Todas as medidas realizadas segundo as prescrições ZFC, FCC e FCW foram feitas com uma taxa de variação de temperatura de 3 K/min, exceto quando expressamente descrito no texto.

O fator desmagnetizante de cada amostra foi extraído com base na susceptibilidade magnética efetiva através da identificação de um comportamento linear em curvas do tipo $M \times H$ medida em baixos campos aplicados. No sistema CGS, a susceptibilidade efetiva em campos muito baixos, nos quais a blindagem magnética é total, é dada por

$$\frac{M}{H} = \chi_{ef} = \frac{-1}{4\pi} \frac{1}{1-\eta} \quad (4.4)$$

onde η é o fator desmagnetizante. Deste modo, para cada amostra foi extraído o fator desmagnetizante adequado, através do ajuste linear nas curvas do tipo $M \times H$ em baixas temperaturas (6 K para todos os casos). Os valores assim obtidos para η foram comparados com estimativas feitas a partir dos cálculos de Osborn,^[102] aproximando a forma das amostras à elipsóides. Os dois métodos para estimar η produzem valores aproximados.

Para a realização das medidas em baixos campos magnéticos foram tomadas algumas precauções. Uma delas consistiu em executar estas medidas imediatamente após o resfriamento do SQUID desde a temperatura ambiente. Deste modo evitou-se que uma eventual remanência, devida ao fluxo residual aprisionado na bobina supercondutora, pudesse prejudicar a experiência. Este procedimento tornou-se obrigatório, já que muitos testes feitos após a aplicação de campos

magnéticos elevados indicaram que a remanência nas bobinas do SQUID pode atingir dezenas de Oe.

Outra importante precaução consistiu em obter sempre a curva ZFC juntamente com as curvas FCC e FCW. A obtenção das curvas do tipo ZFC tornou-se importante para atestar a fidedignidade das curvas FCC e FCW.

4.5.2 – Magnetização ZFC: Efeito de Blindagem

As figuras 4.8(a) – (d), 4.9(a) – (d), 4.10(a) – (d) ilustram as curvas de $M_{ZFC}(T)$ obtidas para as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10% em função do campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c. Particularmente os resultados de $M_{ZFC}(T)$ serão apresentados em função do regime de aplicação de campos magnético, ou seja, baixa intensidade, figura 4.8, média intensidade, figura 4.9 e alta intensidade, figura 4.10.

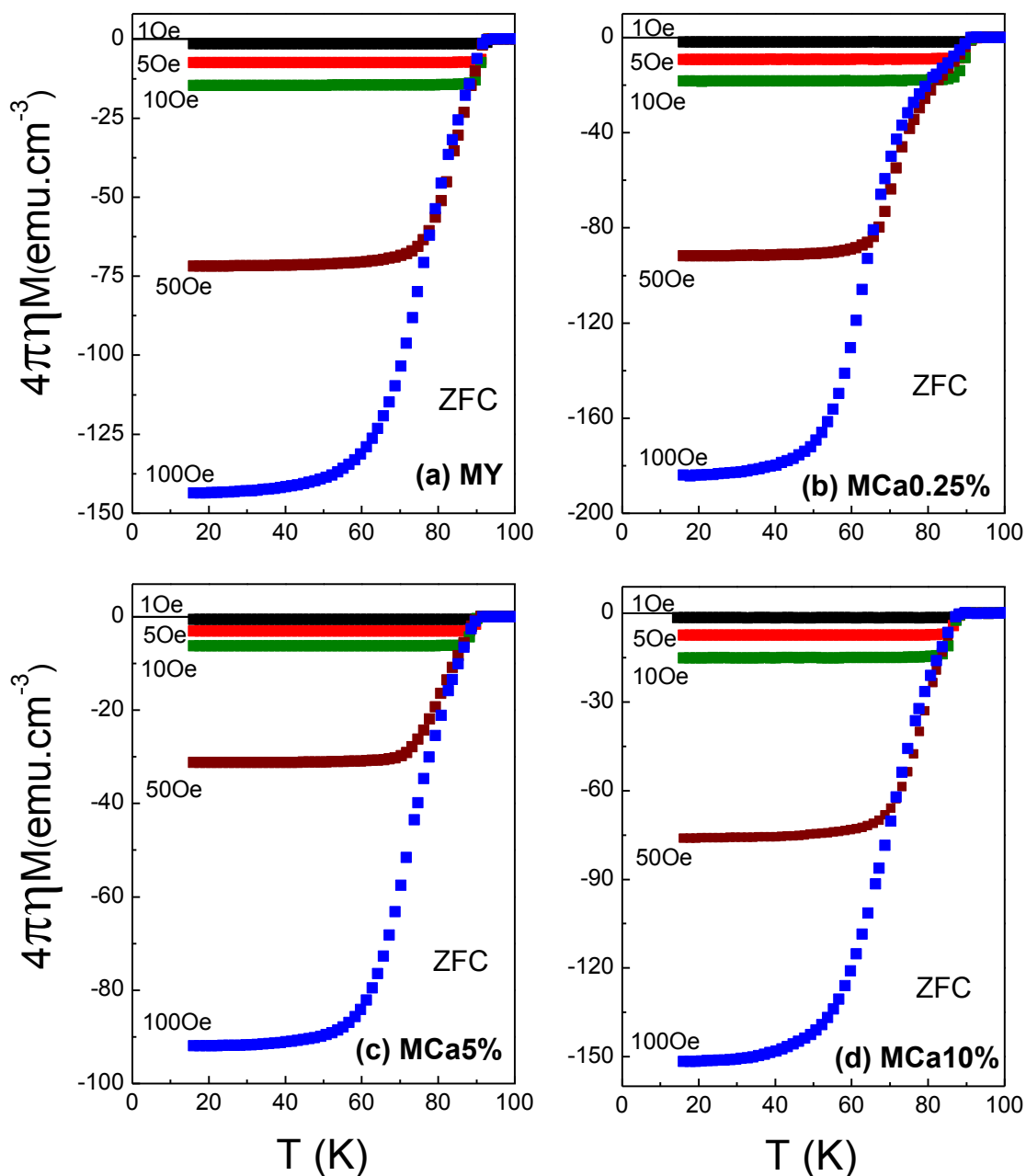


Figura 4.8 – Comportamento de $M_{\text{ZFC}}(T)$ para as amostras: (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando $1 \text{ Oe} \leq H \leq 100 \text{ Oe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c.

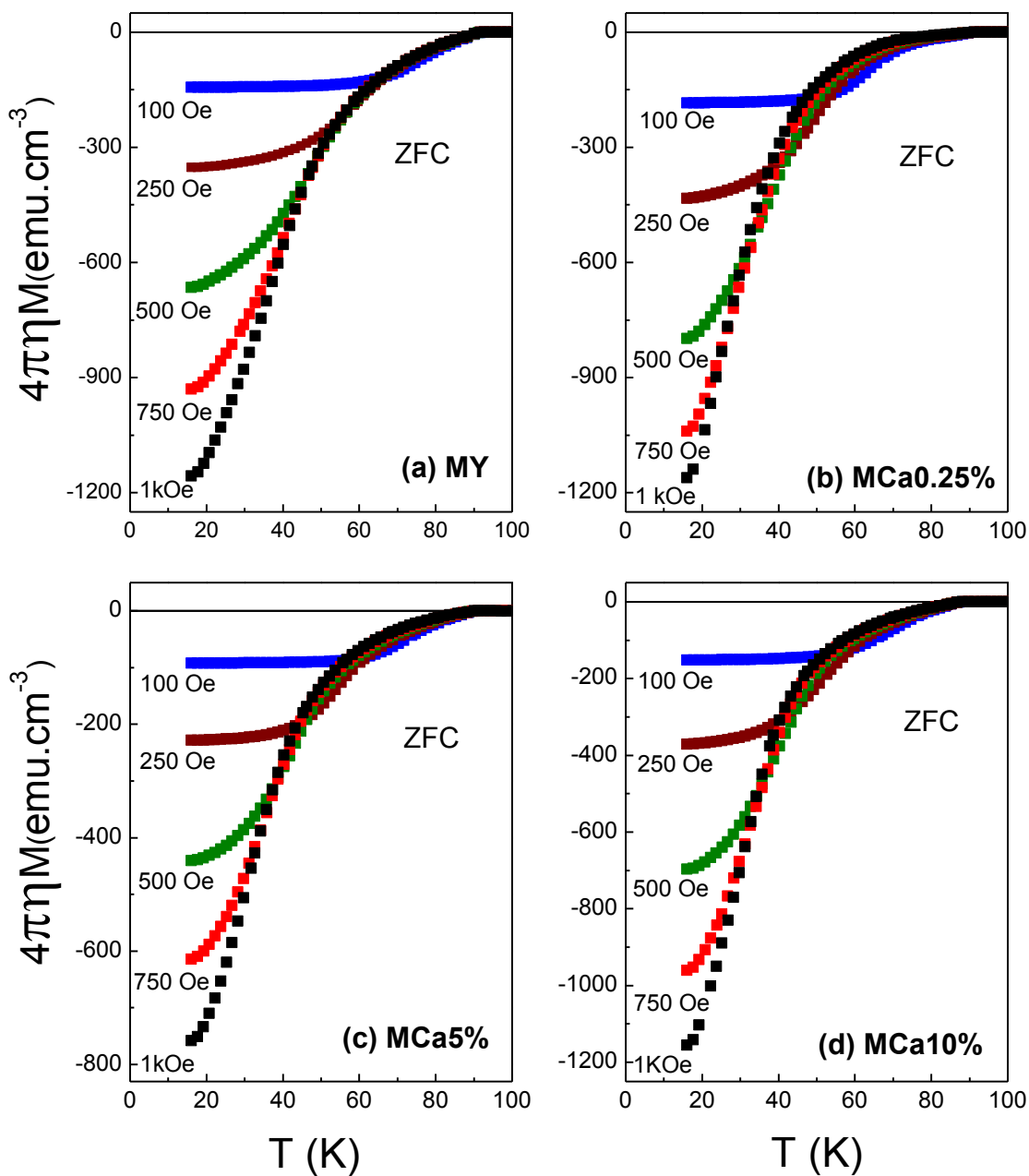


Figura 4.9 – Comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras: (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando $100 \text{ Oe} \leq H \leq 1 \text{ kOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c.

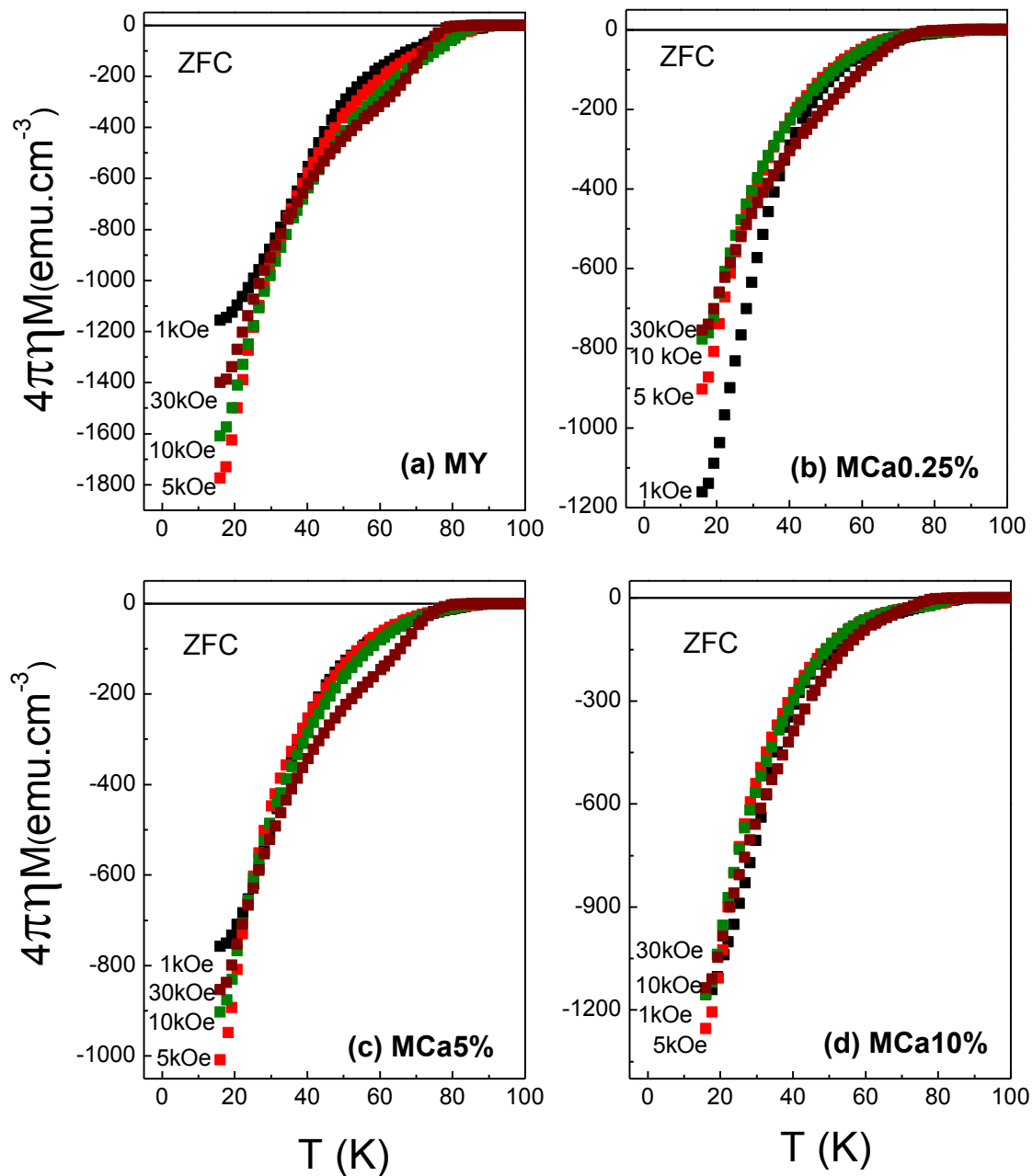


Figura 4.10 – Comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras: (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando $1 \text{ kOe} \leq H \leq 30 \text{ kOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c .

Em todas as amostras nota-se um enfraquecimento do efeito de blindagem em temperaturas e campos magnéticos elevados, o que é característico da $M_{ZFC}(T)$ nos HTSC. As amostras MY, MCa5% e MCa10% apresentam a máxima resposta de blindagem diamagnética, na faixa de temperaturas empregadas, para campos de aproximadamente 5 kOe ao passo que a amostra MCa0.25% para campos de aproximadamente 1 kOe. Tomando como parâmetro o valor máximo da magnetização da resposta de blindagem, conclui-se que os monocristais dopados apresentam potencial de blindagem semelhante, variando entre 1000 emu/cm^3 e 1200 emu/cm^3 , porém inferior ao observado para MY (1800 emu/cm^3). O efeito de blindagem está conectado aos potenciais de aprisionamento superficial e volumétrico, desta forma, através da análise dos resultados, sugere-se que a dopagem com Ca não alterou significativamente este potencial quando comparado com a amostra não dopada.

Outra observação importante expressa pelos resultados para $M_{ZFC}(T)$ é que nenhum processo atípico ao comportamento usual, frente à aplicação de campo, foi detectado o que afirma a qualidade das propriedades supercondutoras de nossas amostras e permitem diferenciar os efeitos de HFPME na magnetização, os quais serão apresentados ao longo deste capítulo.

4.5.3 – Magnetização FC: Expulsão de Fluxo Magnético e HFPME

As figuras 4.11(a) – (d), 4.12(a) – (d), 4.13(a) – (d) ilustram as curvas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ obtidas para as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10% em função do campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c. Particularmente, os resultados de $M_{FC}(T)$ serão classificados de acordo com o regime de aplicação de campo magnético, ou seja, baixa intensidade, figura 4.11, média intensidade, figura 4.12 e alta intensidade, figura 4.13.

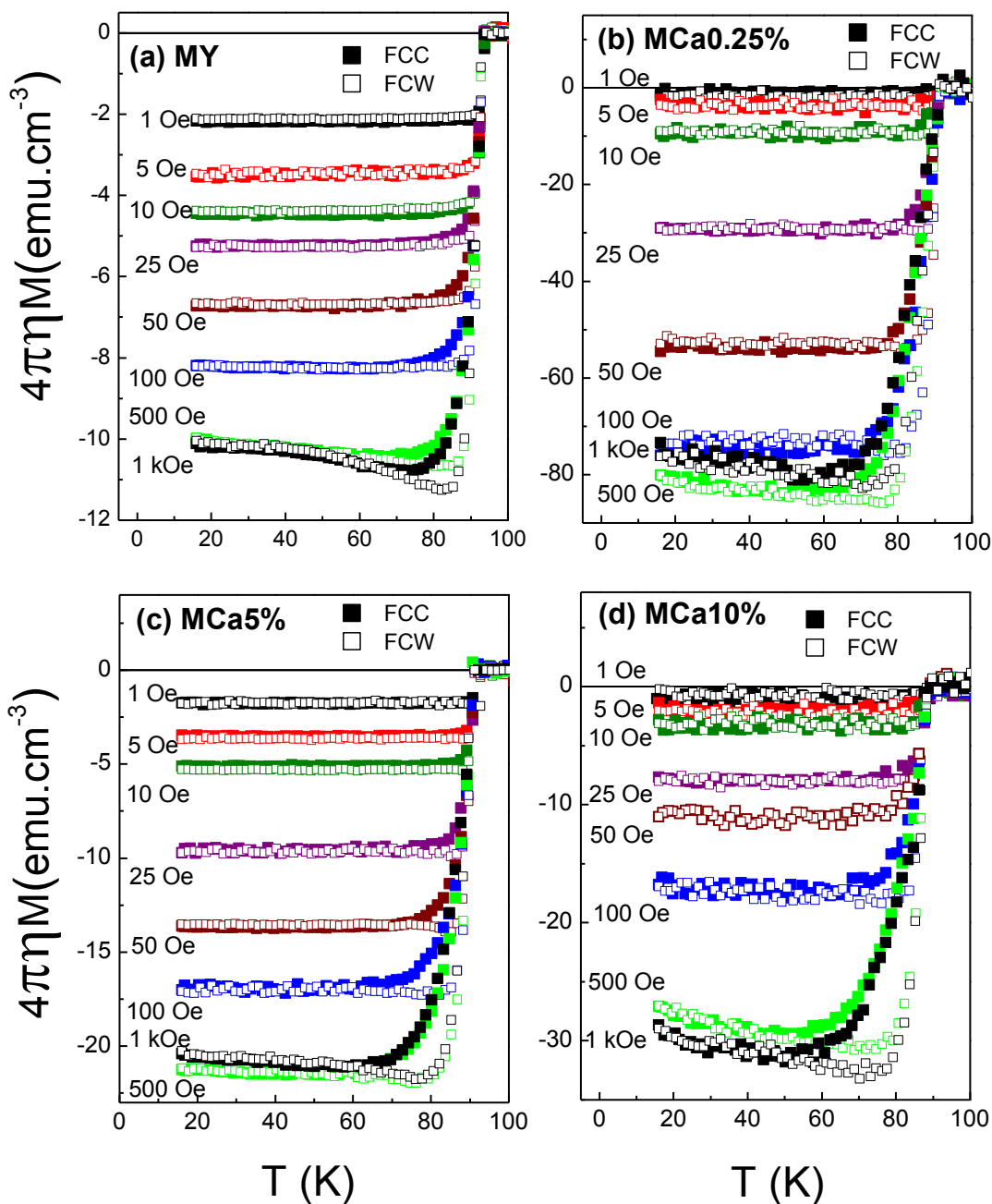


Figura 4.11 – Comportamento de $M_{\text{FCC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ para as amostras: (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando $1 \text{ Oe} \leq H \leq 1 \text{ kOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c.

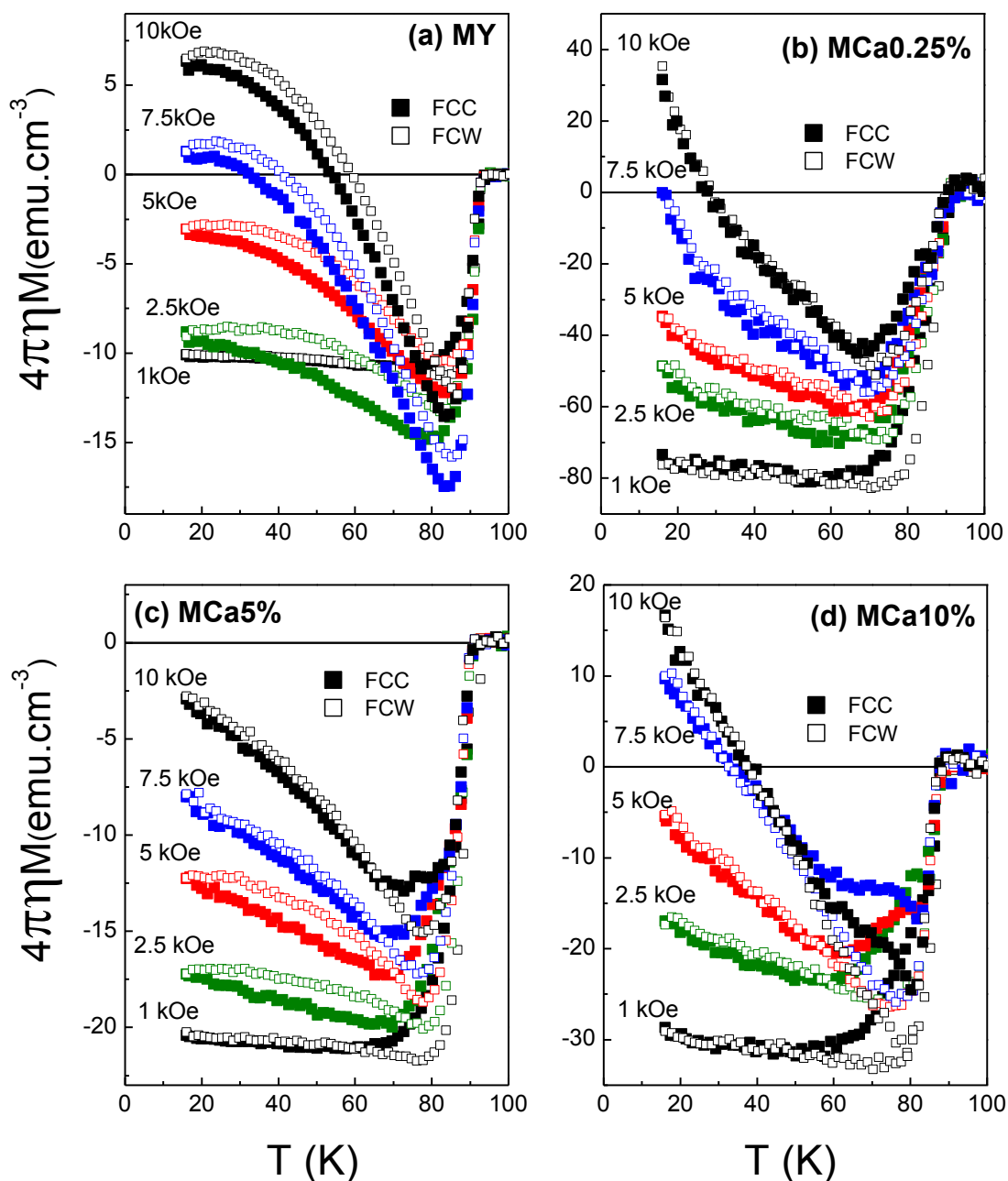


Figura 4.12 – Comportamento de $M_{\text{FCC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ para as amostras: (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando $1\text{ kOe} \leq H \leq 10\text{ kOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c.

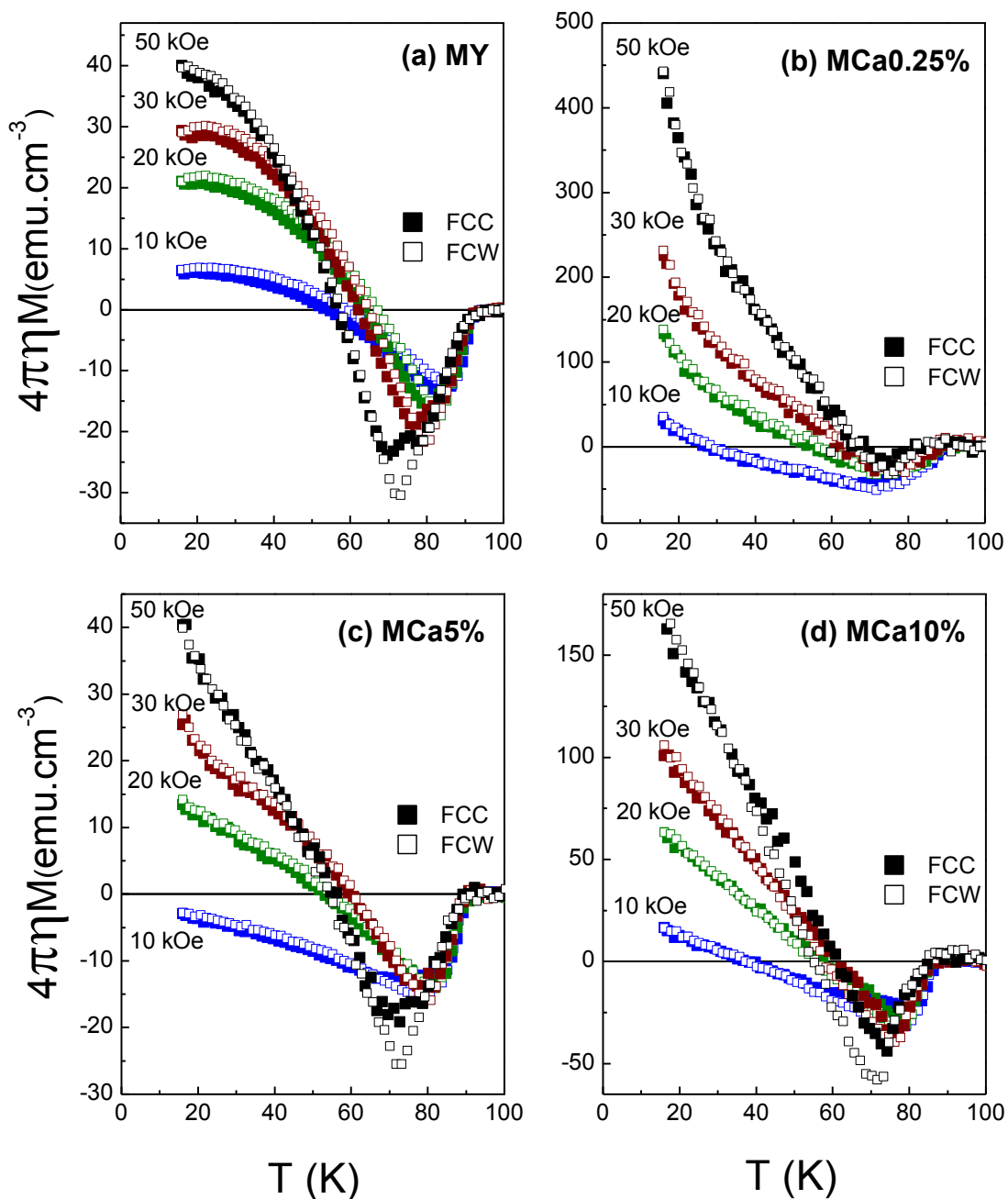


Figura 4.13 – Comportamento de $M_{\text{FCC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ para as amostras: (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando $10 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c.

Para campos de baixa magnitude aplicados paralelamente ao eixo c , a resposta FCC ou FCW é diamagnética para todas as amostras estudadas. Nota-se nas figuras que o diamagnetismo tende a aumentar até valores de campo aplicado de 0.5 kOe, conforme esperado, em virtude da expulsão do fluxo magnético do interior da amostra, ou seja, efeito Meissner tradicional.

Observa-se que para valores de campos aplicados entre 0.5 kOe e 1 kOe, aproximadamente, a resposta magnética FC (FCC ou FCW) na fase supercondutora permanece praticamente invariante frente a aplicação de campo magnético e, em algumas das figuras da 4.11, esta resposta esboça uma tendência de diminuição da magnitude do sinal diamagnético em baixas temperaturas. Este comportamento de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$, igualmente observado em amostras texturizadas e monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,^[64,65] e está relacionado provavelmente ao estabelecimento de um mecanismo de compressão de fluxo magnético o qual atua de maneira definitiva para o surgimento do efeito Meissner paramagnético de alto campo (HFPME), o qual passa a ser reforçado a medida que o campo magnético aplicado for aumentado.

Portanto, para todos os monocristais estudados não se observa o surgimento de momentos paramagnéticos em baixo campo o que leva a conclusão de que o LFPME e os mecanismos a ele relacionados, seção 2.3.1, não atuam na dinâmica de baixos campos das amostras.

Ao contrário do que foi observado quando baixos campos magnéticos foram aplicados, os dados de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ mostrados pela figura 4.12, para $1\text{ kOe} \leq H \leq 10\text{ kOe}$, apresentam um comportamento diamagnético crescente para a faixa de temperatura imediatamente abaixo de T_C atingindo um máximo diamagnético, assinalado experimentalmente pela ocorrência de um “dip” nas curvas de $M_{FC}(T)$, para logo após, a medida que a temperatura for decrescendo, passarem a diminuir a intensidade do sinal diamagnético assumindo a clara tendência a inversão desse para um comportamento paramagnético a medida que o valor de H aplicado vai sendo intensificando.

Este efeito de “dip” diamagnético nas vizinhanças de T_C deve-se possivelmente a liberação de vórtices de seus centros de aprisionamentos em virtude de um processo de ativação térmica. O excesso de fluxo aprisionado é expulso da amostra e a magnetização evolui para o diamagnetismo usual. Este

comportamento foi igualmente observado em monocristais e texturizados de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[64,65]

De acordo com a figura 4.12 quando $H \approx 7.5$ kOe, verifica-se que em baixas temperaturas a magnetização FC das amostras já tornou-se paramagnética sendo que o seu valor absoluto intensifica-se a medida que o valor do campo magnético aplicado é elevado gradativamente de 7.5 kOe para 50 kOe. Este comportamento, descrito ao longo deste parágrafo, é a assinatura do HFPME, o qual já foi observado ocorrer em monocristais e texturizados de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[64,65] e policristais de MgB_2 dopados com partículas de TiO_2 .^[74]

É importante ressaltar algumas diferenças observadas entre o comportamento das curvas de $M_{\text{FC}}(T)$ para a amostra pura (MY) em relação às demais. Primeiramente, é verificado que o “dip” diamagnético da amostra MY aumenta de extensão à medida que o campo magnético é elevado. Este comportamento não foi reproduzido na íntegra pelas amostras dopadas, especialmente pela amostra MCa0.25% a qual exibe um comportamento contrário a este.

Outra diferença significativa ocorre em média para $T < 40$ K. Se observarmos o comportamento de $M_{\text{FC}}(T)$ de MY, nota-se que a magnetização DC obtida para cada valor de campo aplicado exibe a tendência de não continuar aumentando abruptamente em temperaturas mais baixas ($T < 30$ K) e para alguns dos campos aplicados até sugere a saturação deste comportamento. Este comportamento está de acordo com o que foi apresentado na literatura para amostras texturizadas e monocristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[64,65] e para um policristal de MgB_2 dopados com partículas de TiO_2 .^[74] Por outro lado, os monocristais dopados nesta faixa de temperatura, $T < 30$ K, apresentam um comportamento para $M_{\text{FC}}(T)$ o qual não mostra tendência de saturação, aumentando abruptamente logo após ter ultrapassado a temperatura de “dip” ainda na região diamagnética.

O comportamento da magnitude do sinal paramagnético do HFPME em função da substituição de até 10% do Y por Ca para o máximo valor de campo aplicado é ilustrado pela figura 4.14 e 4.15.

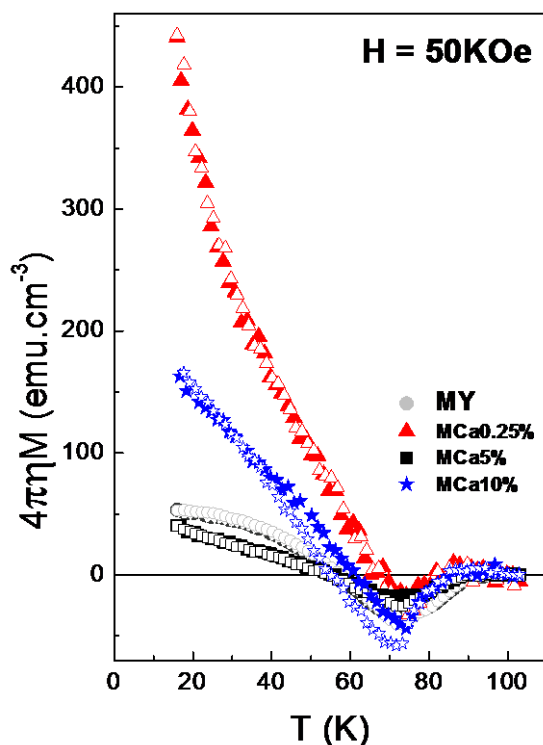


Figura 4.14 – O comportamento das magnetizações $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ para as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10% quando o $H = 50 \text{ kOe} // c$.

A figura 4.14 amplifica o resultado obtido para $M_{FC}(T)$ no sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7.6}$ em termos do máximo valor de campo aplicado ($H = 50 \text{ kOe}$) ao passo que a figura 4.15 explora a dependência desse comportamento agora em função da aplicação de campo magnético em $T = 20 \text{ K}$, onde o efeito apresenta uma magnitude robusta.

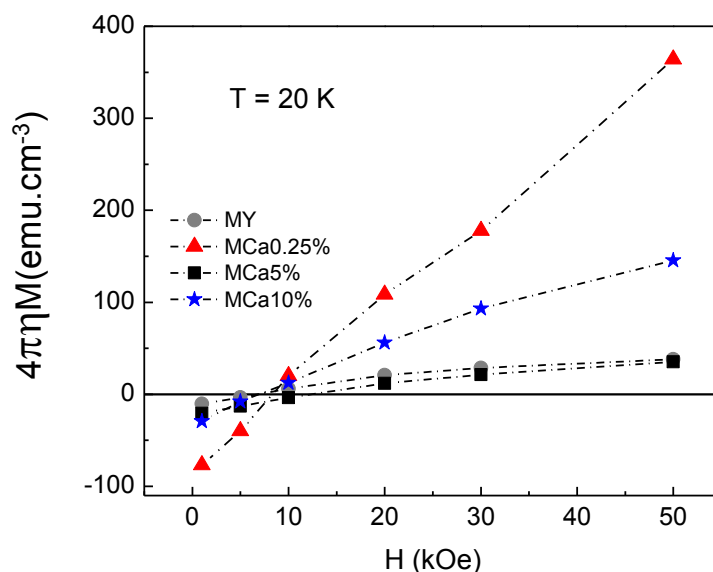


Figura 4.15 – O comportamento da magnetização $M_{FCC}(T)$ para as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10% em $T = 20 \text{ K}$ quando o $1 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ são aplicados.

Comparando os resultados expressos nas figuras 4.14 e 4.15 percebe-se que a substituição nominal de até 10% do Y por Ca no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ atinge o seu máximo, em $T = 20$ K, em termos da amplitude do sinal paramagnético quando 0.25% do Y foi substituído nominalmente por Ca, seguido da concentração de 10%, ao passo que para a amostra com 5% é observado que a amplitude de sinal paramagnético por ela apresentada é da ordem da observada para o material puro. A evolução da amplitude de sinal paramagnético, em função do campo magnético aplicado, nas amostras em $T = 20$ K, mostra que o sinal paramagnético começa a se intensificar a partir de $H \approx 10$ kOe não exibindo tendência a saturação até o máximo valor de campo empregado especialmente para as amostras MCa0.25% e MCa10%.

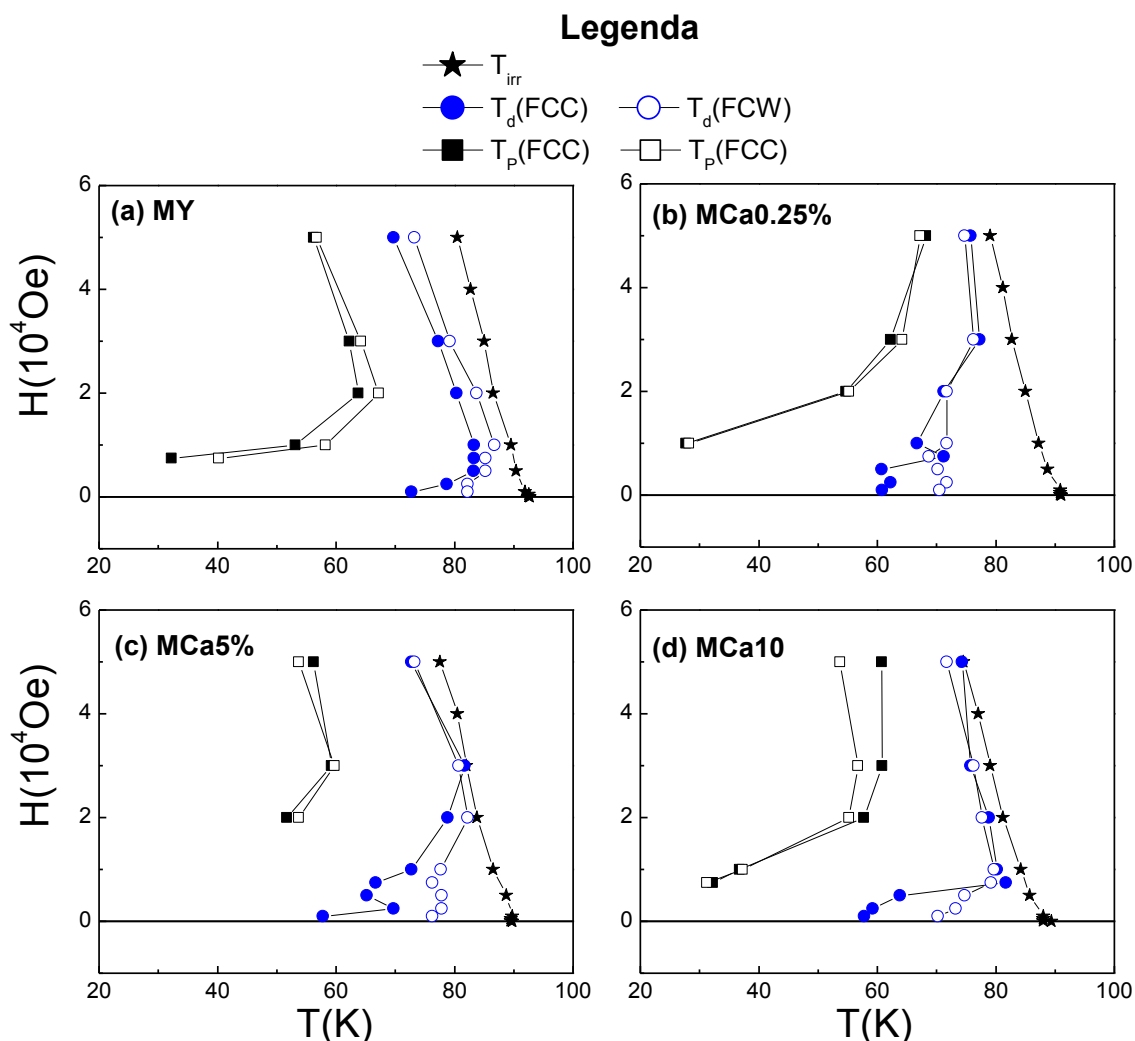


Figura 4.16 – Diagrama $H - T$ onde encontram-se dispostas $T_{irr}(H)$, $T_d(H)$ e $T_p(H)$ para as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10% obtido para os procedimentos FCC (símbolos fechados) e FCW (símbolos abertos).

A figura 4.16 apresenta a disposição do conjunto de dados de $T_{irr}(H)$, $T_d(H)$ e $T_p(H)$ no diagrama $H - T$. $T_d(H)$ é definida como sendo o valor de temperatura na qual ocorre o máximo para o diamagnetismo nas curvas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ (“dip”) das figuras 4.12 e 4.13. Além disso, $T_p(H)$ é definida como sendo o valor de temperatura no qual o sinal de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$, nas figuras 4.12 e 4.13, torna-se paramagnético. É importante verificar que para todas as amostras da figura 4.16 o estabelecimento efetivo do HFPME em $T > T_p$ ocorreu em temperaturas bem inferiores a $T_{irr}(H)$. Por outro lado, a $T_d(H)$ assumiu valores muito próximos dos obtidos para $T_{irr}(H)$ quando campos magnéticos da ordem de dezenas de kOe foram aplicados. A região delimitada entre $T_p < T < T_d$ é ampliada pela coexistência de ambos os mecanismos de expulsão e de compressão do fluxo magnético. À medida que o campo magnético aplicado é incrementado, a região compreendida entre T_p e T_d é reduzida, especialmente nas amostras MCa0.25% e MCa10%, o que indica um aumento substancial dos efeitos de compressão de fluxo nestas amostras indicando que para campos magnéticos ainda maiores este mecanismo torna-se preponderante na dinâmica de fluxo destas amostras.

Um aspecto importante, observado nas medidas de $M_{FC}(T)$, para todas as amostras, foi que quando valores de campos intermediários foram aplicados, figura 4.12, tornou-se proeminente a irreversibilidade entre as curvas $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$, sendo na maioria dos resultados a $M_{FCW}(T)$ apresentando uma resposta diamagnética mais forte que a $M_{FCC}(T)$. Para os monocristais dopados, observa-se que esta irreversibilidade é menos intensa e, com exceção da amostra MCa5%, localiza-se na região de temperatura vizinha ao “dip” diamagnético, sendo suprimida a medida que o campo magnético aplicado aproxima-se de 10 kOe e praticamente desaparecendo para valores de campo magnético aplicados superiores a este. Por outro lado, para MY, esta irreversibilidade é observada em torno de T_d e para $T < T_d$, diminuindo gradativamente para $H > 20$ kOe.

Na figura 4.17 estão apresentados os resultados obtidos para o comportamento de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ em função da taxa de variação de temperatura para $H = 10$ kOe // c. Esse procedimento foi adotado com o objetivo de se obter mais informações a respeito do comportamento da irreversibilidade $M_{FCC}(T)-M_{FCW}(T)$ e como esta influencia no comportamento de HFPME.

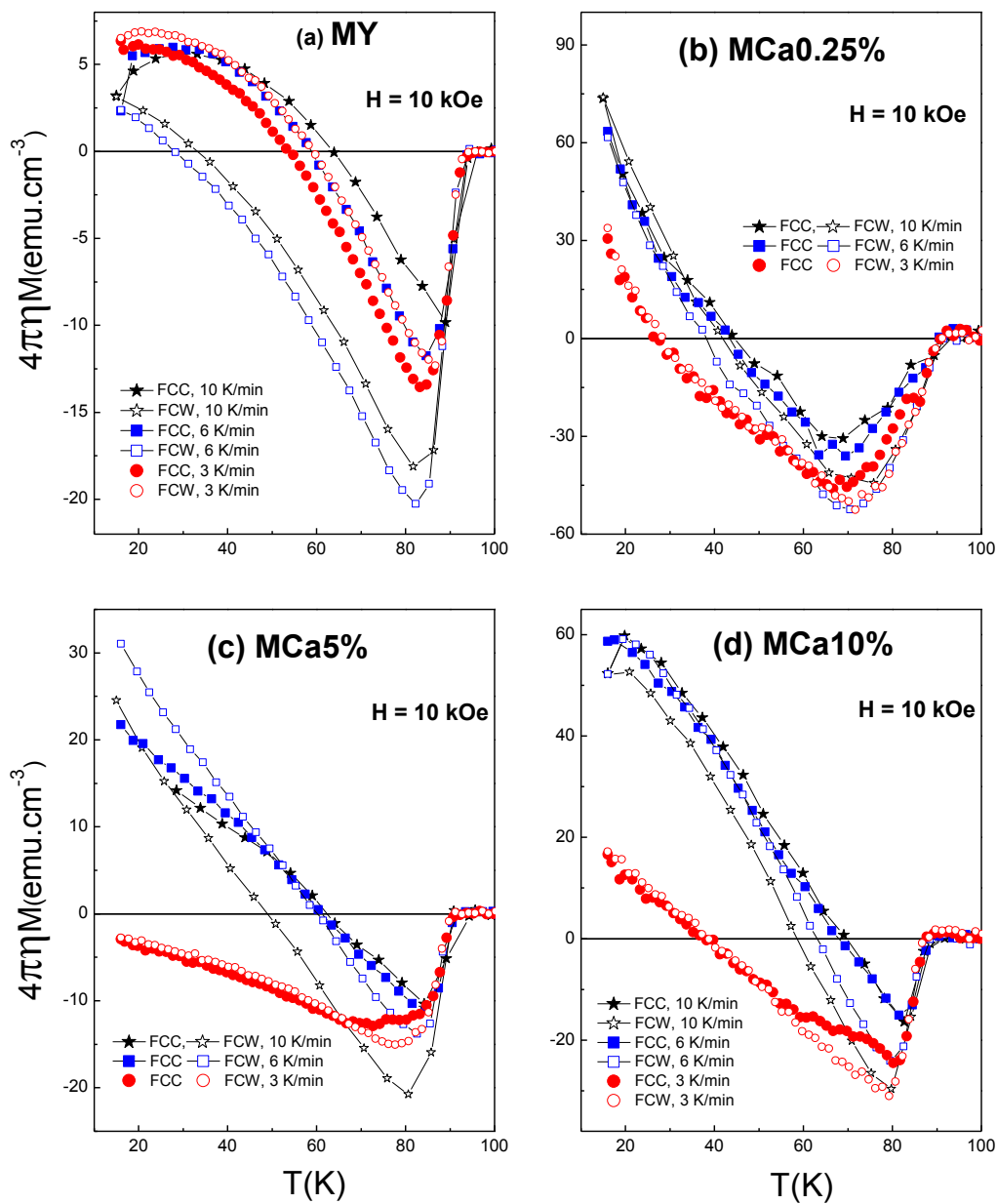


Figura 4.17 – Comportamento de $M_{\text{FCC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ para $H = 10$ kOe, quando as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10% foram submetidas as taxas de temperaturas de 3 K/min, 6 K/min e 10 K/min.

A irreversibilidade das curvas $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ para MY, observada em 3 K/min, aumenta significativamente à medida que a taxa de variação de temperatura evolui até 10 K/min. A magnetização FCW torna-se menos paramagnética que a FCC, comportamento oposto do que foi observado para 3 K/min, vindo a tornar-se paramagnética em temperaturas 30 K menores que as registradas para a magnetização FCC, sendo que esta diferença foi de aproximadamente 5 K para a taxa de 3 K/min. Por outro lado, a amplitude do sinal paramagnético para $M_{FCC}(T)$ apresentou uma suave variação em função do aumento da taxa de variação de temperatura, ao passo que foi registrado uma diminuição de até 50% na magnitude do sinal paramagnético das curvas de $M_{FCW}(T)$ quando a taxa de variação da temperatura foi elevada de 3 K/min para 10 K/min.

As amostras dopadas apresentaram comportamento comum em torno da elevação da amplitude do sinal paramagnético quando a taxa de temperatura variou de 3K/min para 10 K/min, em média, esta elevação chegou a atingir percentuais superiores a 200%, quando observada em $T \approx 20$ K. Quanto à irreversibilidade $M_{FCC}(T)-M_{FCW}(T)$ pode-se afirmar que ela praticamente foi inexistente para a amostra MCa0.25%, sendo que ambas as magnetizações passaram a tornarem-se paramagnéticas a temperaturas 20 K acima das que foram observadas ocorrer para a taxa de 3 K/min. Por outro lado, as amostras MCa5% e MCa10% exibiram irreversibilidades $M_{FCC}(T)-M_{FCW}(T)$ com um comportamento semelhante ao observado para a amostra MY, ou seja, a resposta paramagnética da $M_{FCC}(T)$ foi mais forte que a $M_{FCW}(T)$ quando a variação de temperatura foi majorada de 3 K/min para 10 K/min, entretanto as temperaturas nas quais as $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ tornaram-se paramagnéticas e exibiram um comportamento diferente do observado para MY. Na amostra MCa5% em 10 K/min, a $M_{FCC}(T)$ tornou-se paramagnética por volta de 60 K, ao passo que a $M_{FCW}(T)$ à 50 K, apresentando portanto significativa elevação no valor da temperatura quando comparada aos resultados obtidos para MY e aos próprios resultados da MCa5% quando uma taxa de 3 K/min foi empregada. Particularmente, quando esta taxa foi empregada não foi verificada a inversão do sinal da magnetização para paramagnético, assim como as irreversibilidade $M_{FCC}(T)-M_{FCW}(T)$. A amostra MCa10% apresenta comportamento semelhante ao da amostra MCa 5%, ou seja, em 10 K/min, a $M_{FCC}(T)$ tornou-se paramagnética por volta de 70 K, ao passo que a $M_{FCW}(T)$ à 60 K, enquanto que para a taxa de 3 K/min esta passagem ocorreu por volta de 40 K para ambas magnetizações.

4.5.4 – Relaxação Magnética: Evolução Temporal do HFPME

Foram realizadas, paralelamente às medidas de magnetização ZFC e FC, medidas de relaxação temporal da magnetização FCC. Estas experiências foram feitas com os objetivos de caracterizar a evolução temporal do efeito Meissner paramagnético, observado nas curvas de magnetização FC (FCC e FCW) e verificar de que maneira a substituição parcial de Y por Ca afetaria essa evolução temporal.

As medidas de relaxação magnética apresentadas neste capítulo foram realizadas em função da taxa de resfriamento e em função da intensidade do campo magnético aplicado. Os procedimentos experimentais empregados na realização das medidas encontram-se descritos no capítulo 3. Para tornar comparáveis os resultados entre as amostras estudadas, todas as medidas de relaxação temporal de $M_{FCC}(t)$ em função da taxa de resfriamento ou da aplicação de campo foram realizadas em $T = 40$ K e a dependência temporal destes resultados foi expressa em função de $\ln|t|$. Em particular, esta temperatura foi selecionada por estar localizada na faixa de temperaturas na qual o HFPME se manifesta. Além disso, deve-se observar que em razão do protocolo experimental adotado, a análise quantitativa dos dados obtidos torna-se dependente da relaxação que ocorre durante os processos de resfriamento da amostra e estabilização de temperatura. Assim, procura-se estudar as variações relativas da relaxação, motivo pelo qual adota-se a normalização de valores de $M(t)$ em função de M_0 , valor da magnetização obtida para o instante inicial de medida. Ainda deve-se reforçar que a magnetização do porta-amostras mostrou-se invariante frente aos efeitos de relaxação e portanto não contribuiu para os efeitos observados.

4.5.4.1 – Dependência da Taxa de Resfriamento

A figura 4.18 mostra os resultados obtidos a partir de medidas de relaxação temporal, $M_{FCC}(t)$ para tempos da ordem de 50000 s, em um campo magnético de 10 kOe, para uma temperatura de 40 K, com taxas de 0.5 K/mim e 10 K/min para as amostra MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10%.

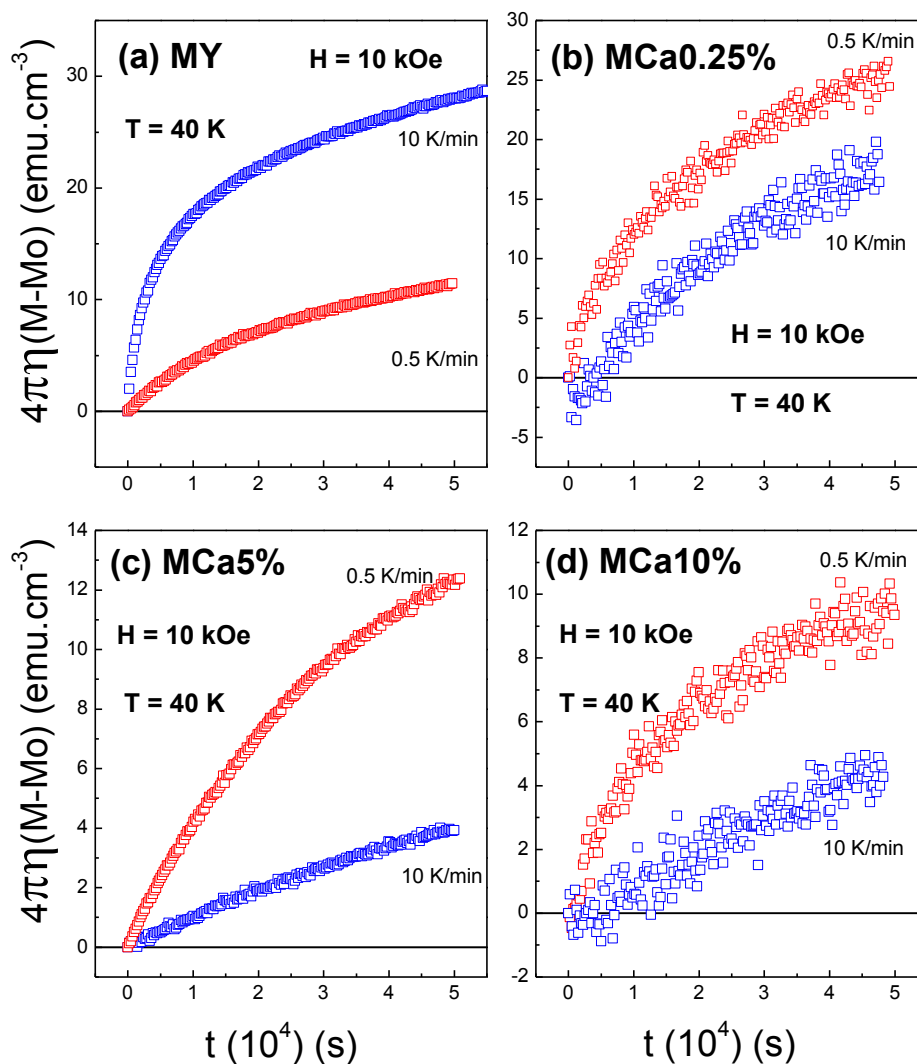


Figura 4.18 – Comportamento de $M_{FCC}(t)$ para as amostras (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% em um campo magnético de 10 kOe aplicado paralelamente ao eixo c, na temperatura de 40 K, com taxas de resfriamento de 0.5 K/min e 10 K/min.

Os resultados apresentados pela figura 4.18 são absolutamente não usuais, eles mostram uma surpreendente evolução do sinal paramagnético absoluto o qual aumenta com o passar do tempo sem mostrar tendência a saturação para todas as amostras pesquisadas. Deve-se chamar atenção ao fato da inversão da dependência da relaxação de $M_{FCC}(t)$ em relação à taxa de resfriamento empregada nos monocristais dopados em relação ao sistema puro. A diferença mais significativa observada foi a para a amostra MY e a menor para a amostra MCa0.25%. A figura 4.19 apresenta a evolução percentual de $M_{FCC}(t)$, em relação a M_0 , agora expressa em termos de $\ln |t|$.

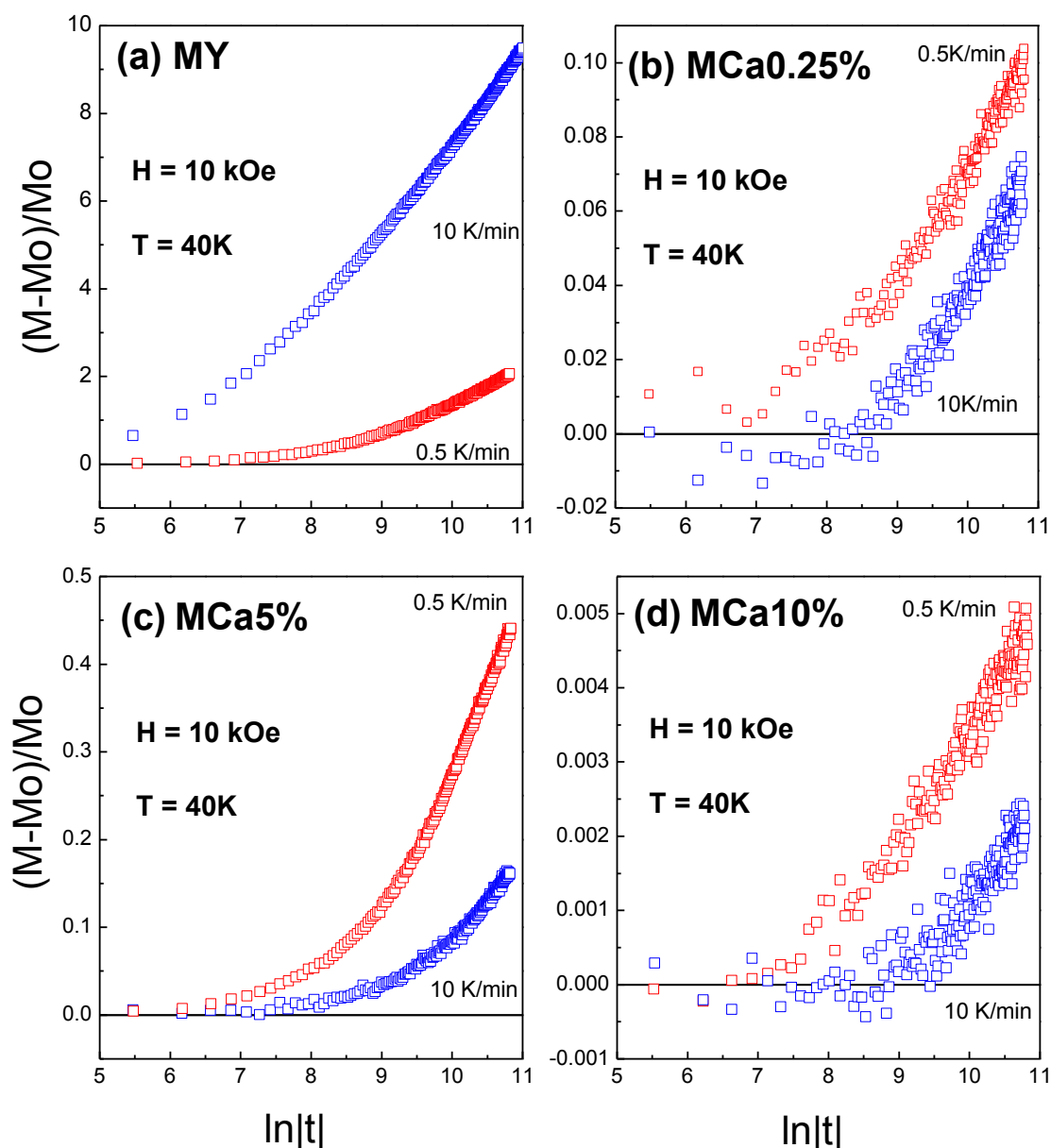


Figura 4.19 – Comportamento de $M_{\text{FCC}}(t)$, normalizada por M_0 , para as amostras (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% em um campo magnético de 10 kOe // c, na temperatura de 40 K, com taxas de resfriamento de 0.5 K/min e 10 K/min.

Os resultados apresentados na figura 4.19 mostram claramente que a disposição dos dados de $M(t)$ apresenta fortes desvios em relação a um comportamento de $M(t) \propto \ln(t)$. Particularmente, este comportamento, em média, é observado apenas para tempos de relaxação que, de acordo com a escala logarítmica, correspondam a 7500 s para as amostras dopadas e 1000 s para a amostra MY quando a taxa de resfriamento de 10 K/min é empregada, ao passo que este tempo varia entre 3000 s e 4000s para as amostras quando a taxa de 0.5K/min é empregada na medida de $M_{\text{FCC}}(t)$.

Quando se analisa a evolução percentual da amplitude de $M_{FCC}(t)$ verifica-se para a taxa de 10 K/min, após transcorrido aproximadamente 50000 s, que o valor de $M_{FCC}(t)$, na amostra MY, é aproximadamente cinco vezes maior que o observado para a taxa de 0.5 K/min, ao passo que para a amostra MCa5%, a qual apresenta a maior variação entre as taxas de resfriamento empregadas, este valor de $M_{FCC}(t)$ é aproximadamente maior, o que de certa forma atesta a natureza de não equilíbrio de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ observada de maneira mais acentuada para a amostra MY do que para as amostras MCa quando $H = 10$ kOe. Estes comportamentos por parte de $M_{FCC}(t)$ provavelmente encontram-se associados à entrada e a consequente compressão de fluxo magnético no interior dos monocristais. Comportamento semelhante foi observado para $M(t)$ em função da temperatura para um texturizado de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ^[65] e um policristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ^[67] mostrados na seção 2.1.7

A figura 4.20 apresenta o comportamento de $M_{FCC}(t)$ quanto ao emprego das taxas de resfriamento: (a) 10 K/min e (b) 0.5 K/min, focando os efeitos provenientes da substituição parcial do Y por Ca para $M_{FCC}(t)$.

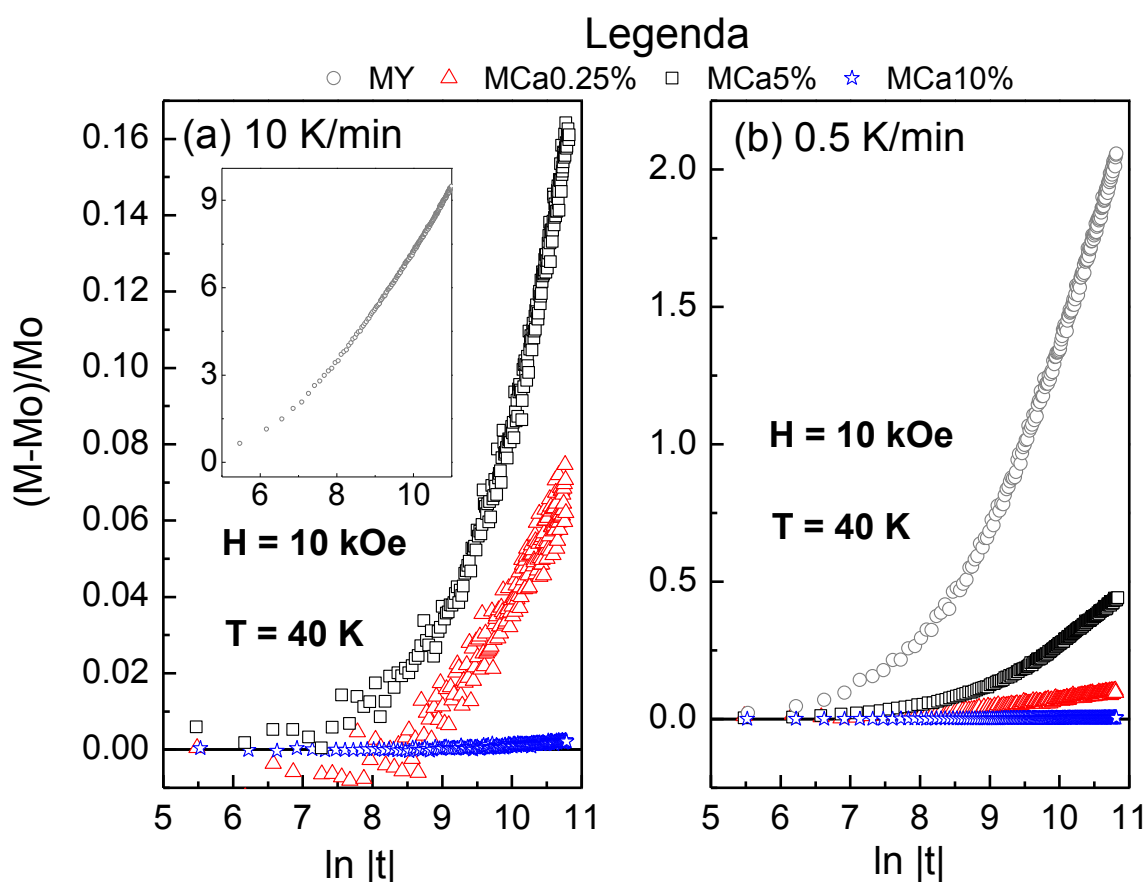


Figura 4.20 – Comportamento de $M_{FCC}(t)$, normalizadas por M_0 , para as taxas de resfriamento (a) 10 K/min e (b) 0.5 K/min em função da substituição parcial do Y por Ca.

De acordo com a figura 4.20 a variação da taxa de resfriamento de 0.5 K/min para 10 K/min, após transcorridos aproximadamente 50000 s, provocou a redução da taxa de compressão temporal dos vórtices nas amostras dopadas uma vez que o valor de $M_{FCC}(t)$ diminuiu para todas as amostras. Tomando como exemplo o resultado obtido para a amostra MCa5%, percebe-se que houve uma redução de aproximadamente 30%. Por outro lado, para a amostra MY a elevação da taxa de resfriamento de 0.5 K/min para 10 K/min causou a elevação do valor de $M_{FCC}(t)$ em aproximadamente 750% em relação a magnetização M_0 , veja o “inset” da figura 4.20. Aplicando os resultados da figura 4.20 aos resultados obtidos para $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ na figura 4.17, percebe-se o aumento da irreversibilidade $M_{FCC}(T)-M_{FCW}(T)$ em uma grande magnitude para MY, quando comparada com MCa5% e, posteriormente, a MCa0.25% e MCa10% as quais seguem, aproximadamente, a dinâmica da taxa de relaxação da figura 4.20.

A figura 4.21 apresenta os resultados obtidos para $M_{FCC}(t)$ quando $0.1 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ foram aplicados paralelamente ao eixo c dos monocristais. As amostras foram resfriadas em uma taxa de 10 K/min até 40 K. Esta figura apresenta a clara inversão do sinal da relaxação de $M_{FCC}(t)$ para valores positivos quando $H \geq 10 \text{ kOe}$ são aplicados as amostras. Fica, portanto, evidenciado experimentalmente a coexistência entre os mecanismos de compressão (valores positivos) e expulsão (valores negativos) de fluxo magnético sendo a preponderância de um em relação ao outro regulada pela aplicação de campo magnético e ativação dos mecanismos de “pinning” do material. A figura 4.22 apresenta a evolução de $M_{FCC}(t)$, normalizada em função de M_0 , em função do campo magnético aplicado, sendo a evolução temporal expressa em escala logarítmica que resultados obtidos para $M_{FCC}(t)$ quando $0.1 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ foram aplicados paralelamente ao eixo c dos monocristais. As amostras foram resfriadas em uma taxa de 10 K/min até 40 K.

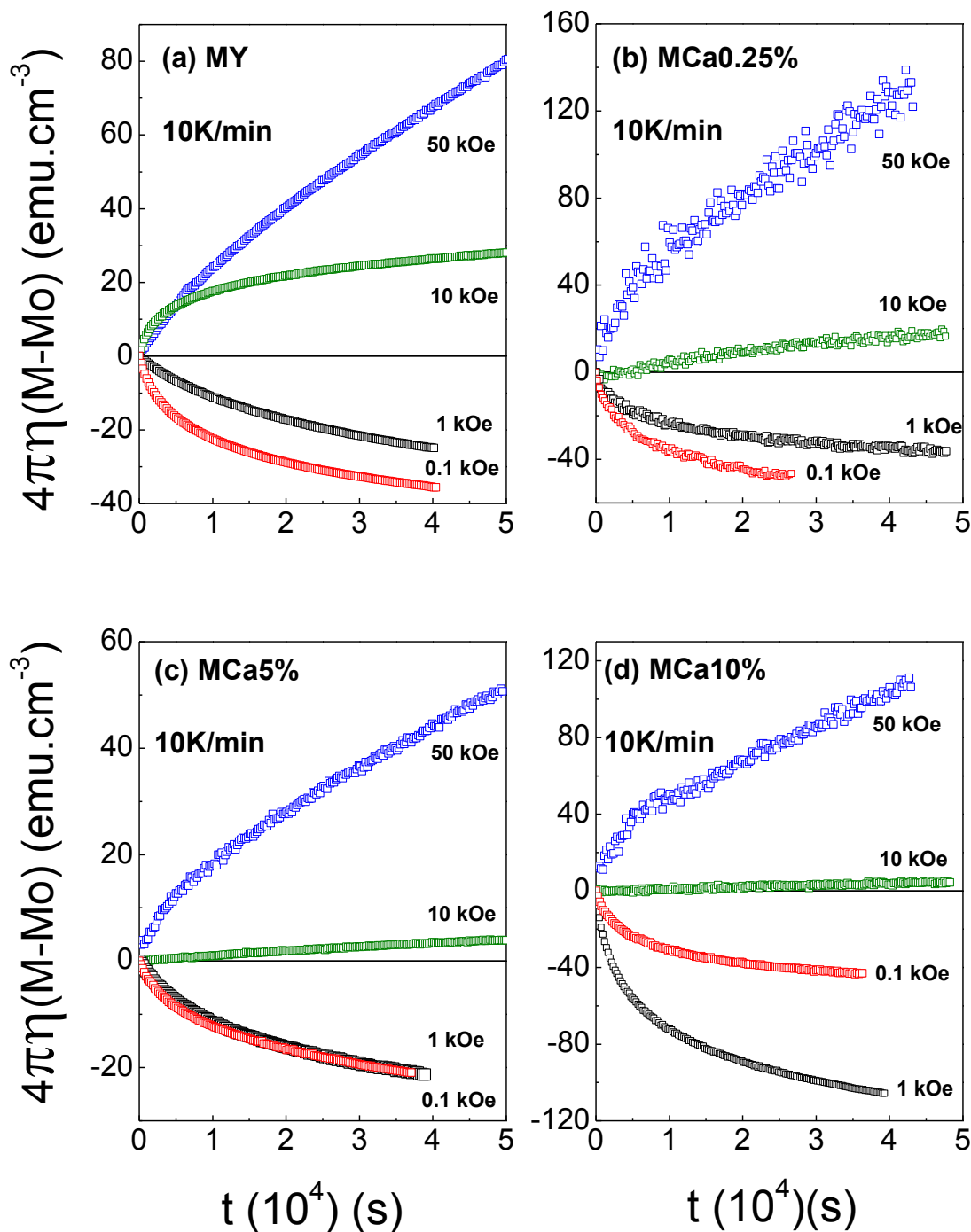


Figura 4.21 – Comportamento de $M_{FCC}(t)$ para as amostras (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando campos magnético variando entre 0.1 kOe e 50 kOe foram aplicados paralelamente ao eixo c, em 40 K, com taxas de resfriamento de 10 K/min.

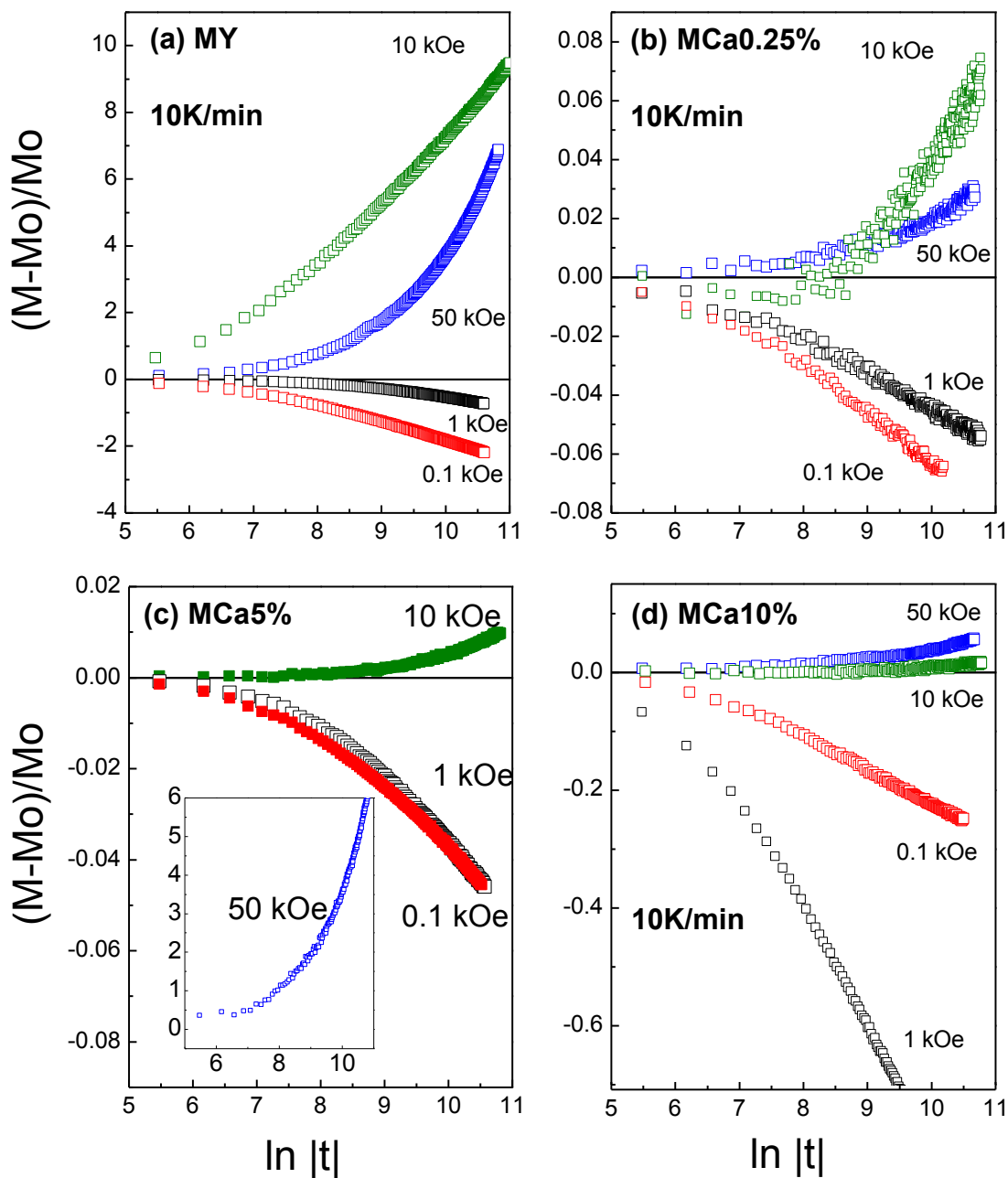


Figura 4.22 – Comportamento de $M_{FCC}(t)$ para as amostras (a) MY, (b) MCa0.25%, (c) MCa5% e (d) MCa10% quando campos magnético variando entre 0.1 kOe e 50 kOe foram aplicados paralelamente ao eixo c, em 40 K, com taxas de resfriamento de 10 K/min.

O comportamento de $M_{FCC}(t)$ apresenta fortes desvios de um comportamento $M(t) \propto \ln|t|$, apresentando tendência a saturação. Verifica-se a adesão a este comportamento apenas para valores de campo suficientemente grandes. Percebe-se da figura 4.22 que para $H \geq 10$ kOe a maior taxa de relaxação para $M_{FCC}(t)$ é observada ocorrer em $H = 10$ kOe para as amostras MY e MCa0.25%, ao passo que para MCa5% e MCa10% este valor ocorre quando $H = 50$ kOe. Nas duas situações verifica-se a grande diferença para a taxa de relaxação, normalizada por M_0 , de MY em relação a MCa0.25% e MCa5% em relação a MCa10%. Portanto, a taxa temporal de compressão tende a ser dependente da amostra e, portanto, dos mecanismos de “pinning” atuantes. Por outro lado, a relaxação $M_{FCC}(t)$ para $H \leq 1$ kOe é dominada pelo mecanismo de expulsão de fluxo magnético associado ao efeito Meissner, não apresentando tendência a saturação por parte de $M_{FCC}(t)$.

A figura 4.23 apresenta o comportamento de $M_{FCC}(t)$ quando do emprego de $H = 0.1, 1, 10$ e 50 kOe focando os efeitos provenientes da substituição parcial do Y por Ca sobre $M_{FCC}(t)$ para cada um dos campos aplicados.

Analisando a figura 4.23 percebe-se a contribuição do Ca para os mecanismos de expulsão e compressão do fluxo magnético. Para os valores de campos aplicados, os quais abrangem a região dominada pelo mecanismo de expulsão de fluxo (Efeito Meissner tradicional) verifica-se que a amostra MCa5% tem o melhor desempenho, ou seja, a relaxação temporal da magnetização é suprimida, quando comparada à MY, o que proporciona uma melhor eficácia no aprisionamento dos vórtices. Entretanto, à medida que o valor de H aplicado é aumentado, os mecanismos deixam de expulsar fluxo magnético para fora das amostras e agora passam a comprimi-lo junto aos centros aprisionadores. Neste quesito, percebe-se que a amostra dopada com 5% de Ca apresenta um desempenho, em $H = 50$ kOe, semelhante ao do MY. De maneira geral, verifica-se que os efeitos de relaxação temporal de $M_{FCC}(t)$, em função de H , especialmente no que se refere à compressão de fluxo, não apresentam uma variação significativa com exceção da MCa5% para $H = 50$ kOe, quando comparados a apresentada pelo supercondutor puro.

Legenda

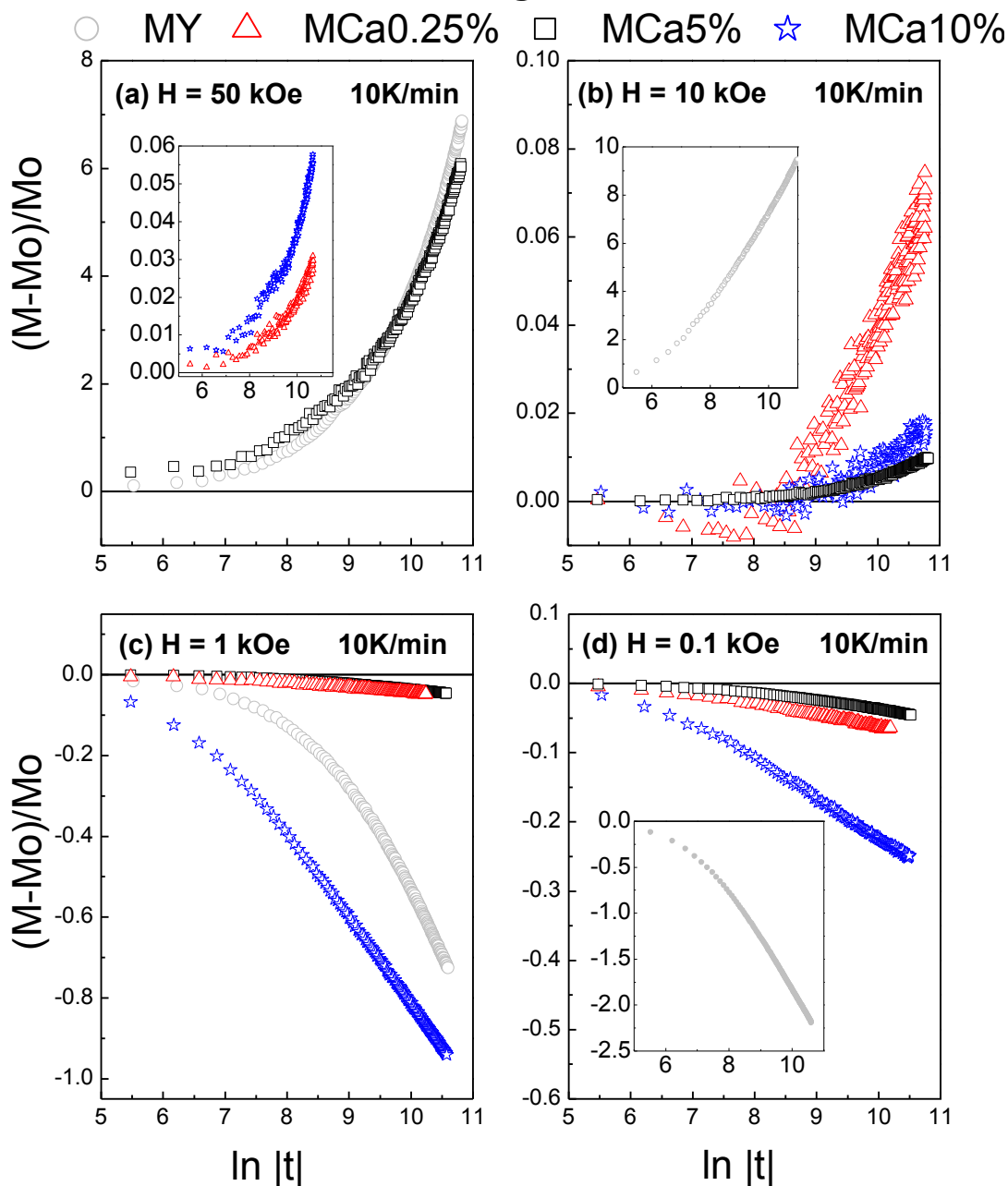


Figura 4.23 – Comportamento de $M_{FCC}(t)$, normalizada por M_0 , separados por campo aplicado para as amostras MY, MCa0.25%, MCa5% e MCa10% onde os efeitos da dopagem do Y por Ca são verificados individualmente para cada campo aplicado.

É muito difícil estabelecer uma relação pontualmente entre os resultados de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ com os de $M_{FCC}(t)$. Isto ocorre, primeiramente, porque a relaxação magnética foi pesquisada para apenas uma temperatura quando da variação de alguns campos aplicados e o emprego de duas taxas de resfriamento, sendo que uma delas não foi empregada para a realização das medidas de $M_{FCC}(T)$

e $M_{FCW}(T)$, portanto, necessitaríamos de um mapeamento mais amplo em termos da escala de temperaturas para poder traçar um paralelo mais consistente entre os resultados obtidos pelas duas técnicas. Por outro lado, os resultados obtidos confirmam a existência do HFPME em nossas amostras.

4.6 – Discussão dos Resultados

A discussão dos resultados será realizada de acordo com a seguinte estrutura: primeiramente, serão discutidos os resultados provenientes da caracterização estrutural, temperatura crítica de transição, irreversibilidade magnética e densidade de corrente crítica. Na sequência, serão discutidos os resultados referentes às magnetizações ZFC, FCC e FCW e relaxação magnética. Em particular, os resultados provenientes das magnetizações FCC e FCW juntamente com a relaxação magnética serão discutidos sob o ponto de vista da manifestação do HFPME e da possível influência que a dopagem com Ca terá sobre este efeito.

4.6.1 – Caracterização Estrutural, Transição Supercondutora, Irreversibilidade Magnética e Densidade de Corrente Crítica

As técnicas experimentais empregadas para a caracterização estrutural das amostras não permitem afirmar que quantidade de átomos de Ca foi efetivamente incorporada pela estrutura cristalina de nossas amostras. A análise dos difratogramas de raios X revela que os cristais apresentam uma orientação cristalográfica bem definida, onde a dimensão do eixo c mostra-se suavemente afetada pelo montante de Y substituído por Ca, sendo que não foi verificada a formação de fases espúrias à fase Y123. O emprego da microscopia de luz polarizada revelou a existência de maclas em todas as amostras.

A temperatura de transição supercondutora foi decrescendo à medida que a porcentagem de Y substituída por Ca foi elevada até atingir o patamar de 10%. Neste cenário, o decréscimo de $T_C(x)$ é um forte indicativo de que os átomos de Ca estão sendo efetivamente absorvidos pela estrutura supercondutora dos monocristais. A transição dos monocristais do estado normal para o supercondutor é bem definida. Quanto ao conteúdo de oxigênio das amostras não temos com precisá-lo, mas

podemos garantir que todas as amostras empregadas neste trabalho foram submetidas ao mesmo processo de oxigenação descrito na seção 3.1.2.3 com objetivo de se obter a otimização desta quantidade em todas as amostras.

As medidas de magnetização $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$, empregadas na obtenção da LIM das amostras, revelaram que a disposição dos dados de $T_{irr}(H)$, para todas as amostras, foi ajustada por uma lei de potências, equação 2.1, regida pelo modelo de “flux creep” gigante. De acordo com esse modelo a LIM é interpretada essencialmente como sendo uma linha de “depinning” onde acima dessa os vórtices se movimentam livremente e abaixo dessa os vórtices ativados termicamente são aprisionados pelos defeitos estruturais do material.

As medidas de $M-H$ realizadas em $T = 77.5$ K revelaram, com exceção da amostra MCa0.25%, a existência de um segundo pico nas curvas de magnetização (SPM) para três das quatro amostras submetidas a esta medida. A ocorrência do SPM nos HTSC é resultado da eficiência dos centros de “pinning” em aprisionar de maneira mais efetiva possível os vórtices existentes na fase magneticamente irreversível dos HTSC. A eficiência do “pinning” é medida pelo grau de interconectividade existente entre os defeitos estendidos (maclas, “clusters” de vacâncias de oxigênio) e os pontuais (vacâncias de oxigênio, lacunas, átomos etc.) inerente a estrutura desses materiais. Particularmente, para o MY acredita-se que a ocorrência do SPM deve-se à ativação dos mecanismos de “pinning” provenientes da coexistência entre as vacâncias de oxigênio e os planos de maclas.^[86,98] Por outro lado, o mecanismo de “pinning” das amostras dopadas com Ca, de acordo com a seção 1.3, está relacionado a efetividade da dinâmica estabelecida entre as vacâncias de oxigênio, localizadas junto aos planos de Cu_2-O_2 e o interrelacionamento desta com as maclas e os átomos de Ca segregados da estrutura, os quais localizam-se, em maior percentual, nas proximidades das interfaces de grãos (maclas). A interação desta complexa estrutura de “flux pinning” com a dinâmica de vórtices seria a provável responsável pela manifestação do SPM nestas amostras. As medidas de $M-H$ em 6 K foram particularizadas por não apresentarem o SPM. De acordo com a literatura,^[86,98] a não predominância do SPM nos ciclos de $M-H$ de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é verificada para $T \leq 30$ K. Este comportamento, de acordo com alguns trabalhos,^[7,86,97,98] deve-se principalmente pelo fortalecimento dos mecanismos de “pinning” volumétrico em baixas temperaturas. Gostaríamos de esclarecer que o SPM não é o objetivo principal de

estudo desse trabalho, mas a sua manifestação nas propriedades magnéticas irreversíveis dos monocristais pode ser relevante para a compreensão do HFPME.

A densidade de corrente crítica, $J_C(H)$, das amostras reproduz em seu comportamento as características apresentadas pelos mecanismos de “flux pinning” dos ciclos de $M-H$. Na temperatura de 77.5K, com exceção de MCa0.25%, as curvas de $J_C(H)$ exibem um segundo máximo o qual está relacionado a ativação dos mecanismos de “pinning” relativos a efeitos pontuais provavelmente correlacionados. Em $T = 6K$, $J_C(H)$ é caracterizada pela predominância de um máximo seguido por um suave decréscimo de seu valor à medida que o campo aplicado é elevado. Este comportamento encontra-se associado à ocorrência da maximização dos mecanismos de “flux pinning” volumétrico, os quais se tornam robustos em baixas temperaturas.

4.6.2 – Magnetização FC e Relaxação Magnética: HFPME

4.6.2.1 – Magnetização FC

Os resultados obtidos para o comportamento de $M_{FC}(T)$ [$M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$] apresentados em função do campo magnético, figuras 4.11 a 4.15, revelam inicialmente que para o regime de baixos campos magnéticos ($10e \leq H \leq 1 \text{ kOe}$) o LFPME não foi caracterizado experimentalmente na $M_{FC}(T)$ de nossas amostras. A resposta apresentada pelas curvas $M_{FC}(T)$ nesta faixa de campos foi a usual, ou seja, o efeito Meissner foi verificado. Em outras palavras, a resposta da $M_{FC}(T)$ é caracterizada pela expulsão do fluxo magnético do interior do material em virtude da ação das correntes de blindagem, o que justifica o aumento observado para o sinal diamagnético das curvas de $M_{FC}(T)$ à medida que H é elevado. Esta expulsão não ocorre na sua totalidade o que justifica a ação dos potenciais de “pinning” os quais mantêm aprisionados uma fração do fluxo magnético total anteriormente contido nas amostras, sendo este comportamento representado pela invariância de $M_{FC}(T)$ à medida que a temperatura é diminuída. Na literatura encontram-se alguns trabalhos nos quais a manifestação de HFPME ocorre independentemente da ocorrência do LFPME.^[64,65,74]

Por outro lado, os resultados apresentados pelas magnetizações $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ expressas nas figuras 4.12 e 4.13, para $1\text{kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$, identificam e

caracterizam a dinâmica de evolução do HFPME em função de H para as amostras. É importante verificar que quando campos intermediários foram aplicados ($1\text{kOe} \leq H \leq 10\text{ kOe}$), figura 4.12, é possível verificar que o comportamento apresentado por $M_{\text{FCC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ para, $T < 85\text{ K}$, é caracterizado pela significativa diminuição do sinal diamagnético a medida que a temperatura vai decrescendo. A extensão da faixa de temperatura, a partir de $T < 85\text{ K}$, na qual a resposta diamagnética prevalece vai diminuindo até tornar-se predominantemente paramagnética quando $H \geq 10\text{ kOe}$ são aplicados. A figura 4.16 ilustra este panorama quando da disposição de T_p , T_d e T_{irr} no diagrama $H-T$. A observação de irreversibilidades $M_{\text{FCC}}(T)-M_{\text{FCW}}(T)$ e a dependência destas frente à taxa de variação de temperatura e campo magnético fornecem informações relevantes sobre a evolução do HFPME em nossas amostras. Resultados semelhantes para $M_{\text{FC}}(T)$ foram observados em filmes finos,^[82] texturizados^[65] e monocristais^[64] de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e em uma amostra policristalina de MgB_2 com inclusões de TiO_2 .^[74]

No capítulo 2 foram apresentados os principais modelos empregados para na compreensão do LFPME os quais não se aplicam para o HFPME. Entretanto, a concepção da compressão de fluxo magnético, implantada por Koshelev e Larkin^[77] vem sendo empregada na compreensão qualitativa do HFPME das quatro amostras citadas no parágrafo anterior.

Os resultados mostrados nas figuras 4.12 e 4.13 também serão interpretados sobre o ponto de vista dos conceitos de compressão de fluxo magnético. Entretanto, conforme a discussão desses avançar, tentaremos diferenciar os mecanismos responsáveis pela compressão de fluxo no HFPME em nossas amostras.

De acordo com os resultados apresentados pela figura 4.12, a ação da compressão do fluxo magnético já interfere no comportamento de $M_{\text{FC}}(T)$ das amostras quando campos intermediários são empregados. Esta verificação ocorre por meio da contínua diminuição do sinal diamagnético de ambas as magnetizações à medida que a temperatura é decrescida e o valor de campo magnético aplicado é intensificado. A figura 4.16 apresenta a amplificação dessa região situada entre as temperaturas T_d e T_p onde os efeitos de expulsão de fluxo, ainda predominantes, coexistem com os mecanismos responsáveis pela compressão do fluxo magnético, sendo que ambas, T_d e T_p , localizam-se em temperaturas inferiores a T_{irr} , o que torna acentuando os efeitos de ativação térmica de vórtices para esta região situada ente T_d e T_p . A observação de irreversibilidades $M_{\text{FCC}}(T)-M_{\text{FCW}}(T)$,

para $T < 85$ K, somadas a dependência destas magnetizações em relação à taxa de variação de temperatura, figura 4.17 sinalizam para a manifestação de um cenário de compressão de fluxo magnético segundo as predições de Koshelev e Larkin,^[77] para a explicação deste comportamento. Neste cenário, o fluxo magnético localizado na periferia das amostras seria direcionado para as suas regiões mais internas devido, provavelmente, a ação do gradiente de temperatura resultante do resfriamento inhomogêneo que estas foram submetidas. Com isso, através da ação dos centros de aprisionamento, o fluxo seria comprimido e estabilizado até que a supercondutividade se estabelecesse totalmente nas amostras. Esta interpretação foi empregada para explicação do comportamento de $M_{FC}(T)$ de filmes finos, texturizados e monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[64,65,82] Entretanto, se observarmos os resultados apresentados na figura 4.13 percebe-se que a irreversibilidade $M_{FCC}(T) - M_{FCW}(T)$, especialmente para as amostras dopadas, é totalmente suprimida à medida que H é intensificado e passando a ser tratada como uma resposta de equilíbrio. Se novamente voltarmos à figura 4.17, observa-se que a resposta paramagnética das amostras dopadas apresenta irreversibilidade $M_{FCC}(T) - M_{FCW}(T)$ bem inferior a mesma região em temperatura observada para MY. No contexto das observações anteriores, o HFPME, efetivamente caracterizado pelas respostas $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$, para $H \geq 10$ kOe, não poderia ser interpretado a partir do emprego da compressão de fluxo devido a um gradiente de temperatura como foi observado quando campos intermediários foram aplicados.

Neste cenário, a interação entre o “pinning”, potencializado pela interconectividade dos defeitos microscópicos e mesoscópicos existentes na estrutura das amostras, e a ativação térmica dos vórtices, atuaria como um dos principais sujeitos responsáveis pela manifestação do HFPME em nossas amostras. Na amostra MY, conforme discutido na seção anterior, a manifestação do SPM, em ciclos de $M-H$, está ligada a interconectividade das maclas com as vacâncias de oxigênio as quais funcionam como eficientes centros aprisionadores de vórtices quando tratados de maneira correlacionados. Segundo Rykov e colaboradores,^[64] seção 2.3.2, a compreensão do HFPME estaria fortemente conectada a elucidação dos mecanismos responsáveis pelo SPM. De acordo com estes autores, o surgimento de centros de “pinning” induzidos pela aplicação de campo^[74,86] seria a causa mais provável da observação de uma distribuição inhomogênea por parte dos vórtices. Em particular, a ocorrência deste tipo de distribuição culminaria com o

estabelecimento de um estado de vórtices altamente comprimido junto às regiões onde estes centros de “pinning” estiverem localizados, o que resultaria em uma densidade de vórtices abaixo do considerado para uma situação de equilíbrio nas demais regiões da amostra.^[64,65,82] Desta forma, efetivar-se-ia a admissão extra de vórtices para o interior da amostra culminando com a observação da reposta paramagnética de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ crescente em função da aplicação do campo magnético.^[64,65]

A ocorrência do HFPME nas amostras dopadas também estaria vinculada fortemente às características do “pinning” produzido em virtude da dopagem com Ca. Conforme explicitado na seção anterior e no item 1.3, a dopagem com Ca possivelmente colabora para a formação artificial de nanopontos à estrutura.^[11] Por outro lado, os átomos de Ca não absorvidos pela estrutura supercondutora dos monocristais estariam segregados, em maior porcentagem, junto às regiões ocupadas pelos planos de maclas, conforme observado ocorrer em um bicristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,^[10] estabelecendo desta forma um acoplamento entre as fronteiras de grãos menos susceptível a efeitos granulares. Portanto, a dinâmica do HFPME nas amostras dopadas com Ca pode estar vinculada à resposta conjunta desta estrutura de “flux pinning”. Desta forma, podemos sugerir que o HFPME nos monocristais dopados com Ca, assim como para MY, ocorre em virtude do estabelecimento de um estado de vórtice altamente comprimido pelas regiões onde o potencial de “pinning” é intenso o que proporciona a formação de regiões na amostra com baixa densidade de vórtices e que desencadearia, sob a perspectiva de um processo de equilíbrio, a admissão de fluxo magnético externo para o interior do material.

Na figura 4.13 é possível verificar a existência de um possível patamar para $T < 30$ K nas magnetizações $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ de MY. Este fato não é verificado para os monocristais dopados, pelo contrário, a magnetização paramagnética continua aumentando, independente do valor de campo aplicado. Uma sugestão de explicação para este comportamento estaria atrelada a predominância do SPM nas curvas de $M-H$ no MY, onde este atuaria como um importante indicador para a detecção de uma possível mudança dos mecanismos de “flux pinning” nas amostras, conforme sugerido pela referência 64. Particularmente, conforme discutido na seção anterior, em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com valor de T_C próximo ao ótimo, o SPM é suprimido para $T \leq 30$ K, em virtude da forte ação do “pinning” volumétrico que predomina em baixas temperaturas. Desta forma, estruturas correlacionadas

como os planos de maclas não atuam com a mesma eficiência para o aprisionamento de vórtices o que resultaria na atenuação dos efeitos de compressão de fluxo o que resultaria na observação de uma possível saturação, por parte da resposta paramagnética, para as magnetizações $M_{\text{FC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ em $T < 30$ K. Por outro lado, a melhora produzida devido à dopagem com Ca junto às interfaces de grãos nos monocristais dopados seria a provável razão para que os mecanismos responsáveis pela compressão de fluxo magnético continuassem atuando eficientemente em baixas temperaturas onde os efeitos de ativação térmica dos vórtices não são tão intensos.

No que tange ao comportamento do HFPME em relação ao conteúdo de Ca empregado nas substituições químicas, podemos concluir que, no geral, foram mantidas as mesmas características para as respostas $M_{\text{FC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ independente da quantidade de Ca empregada.

Quanto ao comportamento enfatizado pelas figuras 4.14 e 4.15, podemos verificar que o HFPME se manifestou de maneira mais intensa para a amostra MCa0.25%, seguido da amostra MCa10% quando comparados a amostra não dopada. Por outro lado, a amostra MCa5% obteve uma amplitude para o HFPME semelhante à obtida pela amostra MY. Este discernimento fica evidenciado quando da análise pontual dos valores de $M_{\text{FC}}(H)$, obtidos em $T = 20$ K, os quais são apresentados na figura 4.15. Explicar esta diferença certamente não é uma tarefa simples, entretanto, como a amplitude da resposta do HFPME está diretamente conectada a eficiência dos mecanismos de “pinning” em colaborar para a promoção da compressão de fluxo magnético e uma vez que o “pinning” das amostras dopadas está diretamente relacionado à eficiência que a inter-conectividade entre as maclas e os átomos de Ca segregados em torno destas oferece para a promoção do aprisionamento de vórtices, podemos então sugerir que a intensidade do HFPME é suprimida na amostra MCa5% em virtude desta apresentar uma alta densidade de maclas, veja figura 3.3 à 3.6, fato que implicaria que muitas destas maclas não estivessem inter-relacionadas ao forte potencial de aprisionamento representado pelos átomos de Ca o que, no contexto geral, provocaria o enfraquecimento do potencial de “pinning” direcionado a promoção do efeito de compressão de fluxo, o que justificaria a observação da redução do HFPME nesta amostra. Da mesma forma para a amostra MCa10% em relação à amostra MCa0.25%.

É importante salientar que os resultados para o HFPME das nossas amostras chamam a atenção para o fato de que os modelos existentes que se utilizam das idéias de compressão de fluxo não levam em consideração a relevância da interação entre o “flux pinning” e a dinâmica de vórtices para a compreensão do HFPME.

4.6.2.2 – Relaxação Magnética

Os resultados obtidos para a relaxação temporal de $M_{FCC}(t)$, em função da taxa de resfriamento e do campo magnético, em $T = 40$ K, representados pelas figuras 4.18 à 4.23, revelaram uma forte conexão com os resultados obtidos para as medidas de magnetização $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$, principalmente, no que tange a caracterização experimental do HFPME.

Alguns aspectos dos resultados mostraram características comuns, independentemente das amostras, entre eles, destacam-se: crescimento do sinal paramagnético de $M_{FCC}(t)$ sem tendência a saturação e observação de um comportamento não logarítmico por parte da evolução temporal da $M_{FCC}(t)$.

As propostas teóricas encontradas na literatura não se aplicam para a compreensão das particularidades acima citadas. Na sua maioria, elas se restringem a compreensão do comportamento de $M_{FC}(t)$ quando da manifestação do LFPME.

Uma dessas propostas foi empregada na interpretação do comportamento de $M_{FC}(t)$ expressa pela figura 2.21 do capítulo 2. A proposta encontra-se fundamentada nos efeitos de junções π ,^[76] a qual prevê que a relaxação de $M_{FC}(t)$ deve apresentar uma dependência logarítmica acima dos 100 s iniciais de medida, sendo que este comportamento logarítmico permanecerá paramagnético apenas para baixos campos magnéticos aplicados, portanto diferindo completamente dos resultados apresentados pelas figuras 4.18 à 4.23

Em outra proposta,^[83] o comportamento de $M_{FC}(t)$ para o PME é tratado teoricamente a partir de uma hipotética casca cilíndrica supercondutora. O autor desta proposta prediz que o PME pode ser oriundo da geometria da amostra sendo favorecido pela penetração de fluxo magnético através dos cantos e arestas desta. Segundo este autor, o sinal de $M_{FC}(t)$ pode não somente aumentar com o tempo como também passar de diamagnético para paramagnético em medidas de longa duração. Esta mudança de sinal seria decorrente da captura de linhas de fluxo magnético no interior da amostra em conseqüência de um efeito de compressão de

fluxo devido à atração de vórtices pelos centros de aprisionamento. Apesar de ser uma proposta interessante, devemos ressaltar que a inversão de sinal da magnetização não foi observada em nossas medidas provavelmente por que na temperatura selecionada para realizá-las o sinal paramagnético de $M_{FCC}(T)$ encontrava-se estabelecido. Entretanto, a mudança de uma resposta diamagnética para paramagnética, por parte de $M_{FCC}(t)$, normalizada em relação a M_0 , foi verificada em função da aplicação de campo magnético, figura 4.22.

Portanto, podemos concluir que nenhum dos modelos teóricos apresentados na seção 2.17, a saber, o “flux creep” e o “flux creep” coletivo se aplicam para a explicação dos resultados de $M_{FCC}(t)$ observados em nossas amostras.

A ausência de um modelo que possa explicar satisfatoriamente o comportamento dos mecanismos responsáveis pela relaxação $M_{FCC}(t)$ em nossas amostras não nos impossibilita de realizar um paralelo com outros trabalhos existentes na literatura os quais apresentam resultados semelhantes aos nossos.

O trabalho realizado por A. Terentiev^[68] em filmes finos de Nb é um dos escassos trabalhos referenciados pelo parágrafo anterior. Os resultados obtidos para $M_{FC}(t)$, quando $H = 700$ Oe, revelam que a magnetização apresenta um comportamento paramagnético que evolui positivamente com o passar do tempo, sendo que esta evolução de $M_{FC}(t)$ não obedece a um comportamento logarítmico.

Outro trabalho que apresenta resultados semelhantes aos nossos foi realizado em uma amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,^[65] figura 2.22, onde $M_{FC}(t)$ foi obtida para $H = 2$ kOe. Os autores sugerem que a taxa de relaxação em função da temperatura, $S(T)$ apresenta um comportamento característico ao do “flux creep” descrito em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[52]

Conforme dito anteriormente, os resultados de $M_{FCC}(t)$ observados em nossas amostras estão ligados diretamente aos resultados obtidos com as medidas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ onde o HFPME é estabelecido.

No que tange a dependência do HFPME em relação à taxa de resfriamento empregada, constata-se, a partir da avaliação da figura 4.19, que os efeitos provenientes do aumento dessa taxa não apresentam variações significativas para o efeito de compressão de fluxo nos monocristais dopados, pelo contrário, é observado um decréscimo para os valores de $M_{FCC}(t)$ quando o valor da taxa de resfriamento é elevada de 0.5 K/min para 10 K/min. Este efeito deve estar ligado a observação de uma pequena irreversibilidade $M_{FCC}(T) - M_{FCW}(T)$ para os valores de

temperatura e campo empregados nas medidas de relaxação o que é resultado do estabelecimento de um comportamento de equilíbrio onde os efeitos de relaxação temporal da magnetização são irrelevantes. Por outro lado, a amostra MY exibe uma forte dependência de $M_{FC}(t)$ em relação à taxa de resfriamento, fato que ratifica a observação de uma forte irreversibilidade $M_{FCC}(T)-M_{FCW}(T)$ para $H = 10$ kOe e $T = 40$ K na figura 4.17. A figura 4.20 fornece uma representação dos efeitos provenientes do emprego das taxas de 0.5 K/min e 10 K/min para as amostras em função da dopagem com Ca.

Os resultados apresentados na figura 4.22 mostraram claramente a evolução do comportamento dos mecanismos de expulsão e compressão de fluxo magnético de nossas amostras. Quando $H \leq 1$ kOe, a $M_{FCC}(t)$ apresenta um aumento significativo do sinal diamagnético em função do tempo, sendo que a evolução temporal do sinal diamagnético, em relação a M_0 , mostra-se suprimida para as amostras MCa0.25% e MCa5% quando eles são comparados com os resultados obtidos para MY o que sugere o estabelecimento da efetividade dos centros de aprisionamentos devido a dopagem com Ca. Por outro lado, quando analisamos o comportamento de $M_{FCC}(t)$ para $H \geq 10$ kOe, verifica-se que a taxa de compressão de fluxo magnético aumenta significativamente para a MY quando $H = 10$ kOe ao passo que para as amostras dopadas com Ca, exceção da MCa5% com $H = 50$ kOe, os efeitos são bem menos generosos. A figura 4.23 ilustra estas peculiaridades.

Gostaríamos de encerrar essa seção esclarecendo que a relaxação paramagnética é um efeito anômalo, sem descrição apropriada. Poucos resultados similares estão à disposição na literatura e, assim sendo, muitas questões permanecem em aberto, entre elas destaca-se a compreensão do comportamento funcional da relaxação. Nosso principal objetivo em realizar medidas de $M_{FCC}(t)$ em um valor de temperatura e campo específico é buscar suporte experimental para a observação do HFPME, o que foi alcançado pelos resultados.

Conclusões:

Realizamos um estudo experimental com o objetivo de pesquisar o efeito da substituição parcial do Y por Ca no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristalino sobre o efeito Meissner paramagnético de alto campo (HFPME). Para isso, foram preparados uma série de monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.0025, 0.05$ e 0.1) e as medidas de magnetização ZFC, FCC e FCW e de relaxação temporal foram realizadas para campos magnéticos entre $1 \text{ Oe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ foram aplicados paralelamente ao eixo c das amostras. As principais conclusões obtidas a partir da realização deste estudo serão enumeradas a seguir.

1 – Estrutura Cristalina, Transição Supercondutora, Irreversibilidade Magnética e Densidade de Corrente Crítica

(a) Comparando os difratogramas de raios x dos monocristais dopados com o do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, constata-se que a substituição parcial do Y, em até 10 %, por Ca provoca pequenas alterações nos valores do parâmetro de rede c não causando distorção ortorrômbica relevante nem formação de fases espúrias neste sistema.

(b) Através do emprego da técnica de MLP conclui-se que as superfícies de todos os monocristais utilizados neste trabalho são caracterizadas por apresentar mosaicos de regiões macladas ortogonalmente, sendo que nas superfícies dos monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 5\%$) estes mosaicos são mais pronunciados.

(c) A temperatura crítica de transição, T_c das amostras foi caracterizada por apresentar um contínuo decréscimo em termos do seu valor à medida que a porcentagem de Y substituída por Ca foi elevada até atingir 10%.

(d) O comportamento da LIM das amostras é interpretado de acordo com a teoria de “flux-creep” gigante especialmente para a região de campos elevados. A substituição química do Ca não altera o perfil da LIM em relação à amostra pura. O principal efeito verificado é o deslocamento dessas para mais baixas temperaturas na proporção que a quantidade de Y substituída por Ca vai sendo elevada.

(e) As medidas de $M-H$ revelaram a ocorrência de um segundo pico na magnetização das amostras, com exceção de M_{Ca0.25%}, em $T = 77.5$ K. Quando a temperatura foi reduzida para 6 K o SPM não se fez presente para os monocristais dopados.

(f) Através da análise das densidades de corrente crítica em função do campo magnético, $J_C(H)$ observa-se uma elevação na sua magnitude de aproximadamente duas ordens de grandeza quando a temperatura foi diminuída de 77.5 K para 6 K. Percebe-se que o comportamento apresentado por $J_C(H)$ em $T = 77.5$ K e $T = 6$ K é devido à ação de diferentes mecanismos de “pinning”, os quais tornam-se preponderantes de acordo com a intensidade de campo aplicado.

2 – Magnetização ZFC e FCC e FCW

2.1 – Magnetização $M_{ZFC}(T)$: Efeito de Blindagem

(a) As respostas $M_{ZFC}(T)$ apresentaram comportamento usual frente à aplicação de campo. Nenhum processo anômalo de comportamento de $M_{ZFC}(T)$ foi observado o que afirma a qualidade das propriedades supercondutoras de nossas amostras e permite ressaltar os efeitos de HFPME na magnetização $M_{ZFC}(T)$.

(b) Em todas as amostras há um enfraquecimento do efeito de blindagem em função de temperatura e de campo magnético empregados o que é característico da resposta $M_{ZFC}(T)$ nos HTSC.

2.1 – Magnetização $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$: Efeito Meissner e HFPME

(a) A resposta da magnetização FC (FCC e FCW) é diamagnética em todas as amostras estudadas quando $1 \text{ Oe} \leq H \leq 1 \text{ kOe}$ são aplicados. A $M_{FC}(T)$ é caracterizada pela expulsão do fluxo magnético do interior da amostra promovida pelo efeito Meissner tradicional.

(b) Quando $0.5 \text{ kOe} \leq H \leq 1 \text{ kOe}$ a resposta magnética FC na fase supercondutora permanece praticamente invariante sendo que esta resposta esboça uma tendência de diminuição da magnitude para o sinal diamagnético a baixas temperaturas. Este comportamento de $M_{\text{FCC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ provavelmente está relacionado à efetivação de mecanismos de compressão de fluxo magnético, o qual será relevante para o estabelecimento do HFPME à medida que o campo magnético aplicado for aumentado.

(c) Nos monocristais estudados não se observa o surgimento de momentos paramagnéticos em baixo campo o que leva a conclusão de que o LFPME e os mecanismos a ele relacionados, seção 2.3.1, não estão presentes na dinâmica de vórtices das amostras.

(d) Para todas as amostras o estabelecimento efetivo do HFPME em $T > T_p$ ocorreu em temperaturas bem inferiores a $T_{\text{irr}}(H)$. Por outro lado, a $T_d(H)$ assumiu valores muito próximos dos obtidos para $T_{\text{irr}}(H)$ quando campos magnéticos da ordem de dezenas de kOe foram aplicados. A região delimitada entre $T_p < T < T_d$ é aumentada pela coexistência de ambos os mecanismos de expulsão e de compressão do fluxo magnético no interior das amostras. À medida que o campo magnético aplicado é incrementado, a região compreendida entre T_p e T_d é reduzida o que indica um aumento substancial dos efeitos de compressão de fluxo nestas amostras indicando que para campos magnéticos ainda maiores faça com que este mecanismo torna-se preponderante na dinâmica de fluxo destas amostras.

(e) Quando campos intermediários foram aplicados a $M_{\text{FCC}}(T)$ e $M_{\text{FCW}}(T)$ é caracterizada pela significativa diminuição da resposta diamagnética à medida que a temperatura decresce. A extensão da faixa de temperatura na qual a resposta diamagnética ocorre vai diminuindo até tornar-se predominantemente paramagnética quando $H \geq 10 \text{ kOe}$ são aplicados apresentando um sinal paramagnético maior do que o apresentado para a fase normal, ou seja, este comportamento caracteriza o HFPME.

(f) A observação de irreversibilidades $M_{\text{FCC}}(T)-M_{\text{FCW}}(T)$, principalmente quando campos intermediários foram aplicados, e a dependência destas frente à taxa de variação de temperatura e campo magnético sinalizam para a manifestação de um cenário de compressão de fluxo magnético segundo as previsões de Koshelev e Larkin.^[77]

(g) Quando $H \geq 10$ kOe foram aplicados às amostras percebe-se que a irreversibilidade $M_{FCC}(T) - M_{FCW}(T)$ praticamente é suprimida e a considerável diminuição de dependência temporal da resposta paramagnética $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$ em relação a taxa de variação de temperatura empregada. Logo, a interação entre o “pinning”, potencializado pela inter-conectividade dos defeitos microscópicos e mesoscópicos presentes na estrutura das amostras e a ativação térmica dos vórtices seriam os prováveis responsáveis pela observação do HFPME em nossas amostras, sendo este efeito modulado pelas vacâncias de oxigênio em MY e pelos átomos de Ca segregados através da estrutura nas amostras MCa.

(h) A dependência do HFPME nas amostras dopadas se mostrou fortemente dependente do inter-relacionamento existente entre a densidade de maclas e os átomos de Ca segregados da estrutura supercondutora, ao passo que a amplitude do HFPME mostra uma tendência a saturação por parte do seu sinal paramagnético em $T \leq 30$ K no MY.

3 – Relaxação magnética: Dependência temporal de $M_{FCC}(t)$

(a) As medidas de $M_{FCC}(t)$, em $t = 40$ K, para tempos da ordem de 50000 s, em função da taxa de resfriamento e da aplicação de campo magnético para $H > 10$ kOe caracteriza-se por apresentarem resultados não usuais, mostrando uma surpreendente evolução do sinal paramagnético absoluto o qual aumenta com o passar do tempo sem mostrar tendência a saturação para todas as amostras pesquisadas. O comportamento não logarítmico por parte de $M_{FCC}(t)$ com sinal paramagnético em função do tempo não encontra enquadramento frente às teorias de “flux creep” coletivo, usualmente empregadas.

(b) A variação da taxa de resfriamento de $M_{FCC}(t)$ para $H = 10$ kOe, mostrou resultados distintos para as amostras. Nas amostras dopadas a $M_{FCC}(t)$ mostrou-se decrescente em função da taxa de resfriamento ao passo que para MY mostrou comportamento crescente. Os efeitos de relaxação foram mais intensos para a amostra MY do que para as amostras dopadas, sendo que em todas as amostras o comportamento de $M_{FCC}(t)$ caracterizou-se por um sinal paramagnético.

(c) A $M_{FCC}(t)$ das amostras quando $0.1 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ foram aplicados após as amostras terem sido resfriadas a uma taxa de 10 k/min revelaram uma importante inversão do sinal de $M_{FCC}(t)$ em função da aplicação de H . A $M_{FCC}(t)$

mostrou comportamento diamagnético para $H \leq 1$ kOe, ao passo que, para $H \geq 10$ kOe a resposta de $M_{FCC}(t)$ passou a ser paramagnética durante todo o tempo de relaxação. O comportamento de $M_{FCC}(t)$, independente do valor de campo aplicado, mostra nenhuma tendência à saturação, crescendo em função do tempo.

(d) Os comportamentos descritos nos itens anteriores de $M_{FCC}(t)$ reafirmam o HFPME, caracterizados nas medidas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{FCW}(T)$. Particularmente, a inversão do sinal de $M_{FCC}(t)$ de diamagnético para paramagnético quando H passa de 1 kOe para 10 kOe confirmam a faixa de campos aplicados nas medidas de $M_{FC}(T)$ na qual foi observada a inversão de sinal de diamagnético para paramagnético. Desta forma, pode-se sugerir a modificação dos mecanismos de expulsão de fluxo, para $H \leq 1$ kOe, para compressão de fluxo, $H \geq 10$ kOe.

Referências

- [1] KAKIHANA, M.; ERIKSSON, S. G. Charge-transfer and compression effects of isomorphous substitutions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 9, p. 5359–5366, 1993.
- [2] LICCI, F.; GAUZZI, A. Structural and electronic effects of Sr substitution for Ba in $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_w$ at varying w . *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 58, n. 22, p. 15208–15217, 1998.
- [3] XIAO, G.; CIEPLAK, M. Z. High-temperature superconductivity in tetragonal perovskite structures: Is oxygen-vacancy order important? *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v.60, n. 14, p. 1446–1449, 1988.
- [4] CHIEN, T. R.; WANG, Z. Z. Effect of Zn impurities on the normal-state Hall angle in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 67, n. 15, p. 2088–2091, 1991.
- [5] TALLON, J. L.; BERNHARD, C. Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 51, n. 18, p. 12911–12914, 1995.
- [6] SEDKY, A.; GUPTA, A. Structural and superconducting properties of $\text{R}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with $0.50 > x > 0.00$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v.58, n. 18, p.12495–12502, 1998.
- [7] SAITO, K.; NISSEN, H. U. Influence of Sr doping on twin-wall structure and flux pinning of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 58, n. 10, p. 6645–6649, 1998.

- [8] FIGUERAS, J.; PUIG, T. In-plane Mg doping in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: influence on the superconducting anisotropy. *Supercond. Sci. Technol.*, Bristol, v.13, n.7, p. 1067, 2000.
- [9] SHLYK, L.; KRABBES, G. Melt-processed YBCO doped with Ca and Cd: comparison of superconducting properties. *Physica C*, Amsterdam, v. 383, n. 1–2, p. 175–182, 2002.
- [10] CHENG, C. H.; ZHU, X. T. Chemical preferential doping in grain boundaries of melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, Bristol, v. 16, n. 1, p. 130, 2003.
- [11] HUHTINEN, H.; AWANA, V. P. S. Pinning centres and enhancement of critical current density in YBCO doped with Pr, Ca and Ni. *Supercond. Sci. Technol.*, Bristol, v. 20, n. 9, p. S159, 2007
- [12] AUGIERI, A.; CELENTANO, G. Analysis of angular dependence of pinning mechanisms on Ca-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ epitaxial thin films. *Supercond. Sci. Technol.*, Bristol, v. 20, n. 4, p. 381, 2007.
- [13] NAQIB, S.H.; SEMWAL, A. Low-temperature critical current of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films as a function of hole content and oxygen deficiency. *Physica C*, Amsterdam, v. 425, n. 1–2, p. 14–20, 2005.
- [14] HEWITT, K. C.; CHEN, X. K. Hole concentration and phonon renormalization of the 340-cm^{-1} B_{1g} mode in 2% Ca-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($6.76 < y < 7.00$). *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 69, n. 6 p. 064514-06522, 2004.
- [15] SANNA, S.; CONERI, F. Experimental evidence of two distinct charge carriers in underdoped cuprate superconductors. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 77, n. 22 p. 224511-224515, 2008.

- [16] AWANA, V.P.S.; NARLIKAR, A. V. Role of calcium in suppressing the superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 49, n. 9, p. 6353-6355, 1994.
- [17] WU, M. K.; ASHBURN, J. R. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v.58, n.9 p. 908–910, 1987.
- [18] CAVA, R. J.; BATLOGG, B. Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 58, n. 16, p. 1676–1679, 1987.
- [19] JORGENSEN, J. D.; VEAL, B. W. Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 41, n. 4, p. 1863–1877, 1990.
- [20] CAVA, R. J.; HEWAT, A. W. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$. *Physica C*, Amsterdam, v. 165, n. 5-6, Pages 419-433, 1990.
- [21] BENO, M. A.; SODERHOLM, L. Structure of the single-phase high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 51, n. 1, p.57-59, 1987.
- [22] UPTON A.C. Health effects of low-level ionizing radiation. *Physics Today*, v. 44, p. 34-39, 1991.
- [23] BEYERS, R.; LIM, G. Crystallography and microstructure of $Y_1Ba_2Cu_3O_{9-x}$, a perovskite-based superconducting oxide. *Appl. Phys. Lett.*, Woodbury, v. 50, n. 26, p. 1918-1920, 1987.
- [24] TARASCON, J. M.; MCKINNON, W. R. Oxygen and rare-earth doping of the 90-K superconducting perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 36, n. 1, p. 226–234, 1987.

- [25] CHEN, C.; WONDRE, F. Crystal growth and superconducting properties of $(Y,Ca)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ with BaF_2 additive. *Physica C*, Amsterdam, v. 341-348, n. 1 p. 589–592, 2000.
- [26] SCHLACHTER, S. I.; FIETZ, W. H. The effect of chemical doping and hydrostatic pressure on T_c of $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ single crystals. *Physica C*, Amsterdam, v. 328, n. 1–2, p. 1–13, 1999.
- [27] GIRI, R.; AWANA, V. P. S. Effect of Ca doping for Y on structural/microstructural and superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 419, n. 3–4, p. 101–108, 2005.
- [28] SU, H.; WELCH, D. O. The effects of space charge, dopants, and strain fields on surfaces and grain boundaries in YBCO compounds. *Supercond. Sci. Technol.*, Bristol, v. 18, n. 1, p. 24-34, 2005.
- [29] LAVAL, J. Y.; ORLOVA, T.S. Effect of Ca doping on microstructural and superconducting properties of $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ca_z$ ($0 \leq z \leq 0.2$) ceramics. *Supercond. Sci. Technol.*, Bristol, v. 16, n.10, p. 1139-1146, 2003.
- [30] ZHAO, Y.E.; HE, Z.H. The structure and superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ coatings on YSZ single crystal substrat . *Physica C*, Amsterdam, v. 415, n. 4, p. 197–202, 2004.
- [31] MASUI, T.; OHMACHI, E. Irreversibility field and coherence length of Ca-substituted YBCO single crystals. *Physica C*, Amsterdam, v. 426-431, n. 1, p. 335–339, 2005.
- [32] DARK, C.; KILBURN, M. R. NanoSIMS analysis of Ca doping at a grain boundary in a superconducting YBCO Ca-123/123 bicrystal. *Journal of Physics*, Vienna, v. 43, p. 272–276, 2006.

- [33] HUHTINEN, H.; IRJALA, M. Growth and BZO-doping of the nanostructured YBCO thin films on buffered metal substrates. *Physica C*, Amsterdam, v. 470, p. S1013-S1015, 2010.
- [34] WEE, S. H.; GOYAL, A. Strong flux-pinning in epitaxial $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with columnar defects comprised of self-assembled nanodots of BaZrO_3 . *Supercond. Sci. Technol., Bristol*, v. 19, n. 10, p. L42, 2006.
- [35] STOLBOV, S. V.; MIRONOVA, M. K. Microscopic origins of the grain boundary effect on the critical current in superconducting copper oxides. *Supercond. Sci. Technol., Bristol*, v. 12, n. 12, p. 1071, 1999.
- [36] CYROT, M.; PAVUNA, D. *Introduction to superconductivity and high-Tc materials*. World Scientific, p. 32, 1992.
- [37] YESHURUN, Y et al. Magnetic relaxation in high-temperature superconductors. *Rev. of Mod. Phys.*, New York, v. 68, n. 3, p. 911–949, 1996.
- [38] ROSE-INNES, A.C.; RHODERICK, E. H. *Introduction to Superconductivity*. Editora Pergamon Press, Oxford, 2ªed., 1978.
- [39] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. Editora John Wiley, 8ªed., 2004.
- [40] BLATTER, G.; FEIGEL'MAN, M. V. Vortices in high-temperature superconductors *Rev. Mod. Phys.*, New York, v. 66, n. 4, p. 1125–1388, 1994.
- [41] PANDE, C. S. et al. Domainlike defects observed in the high-temperature superconductor Y-Ba-Cu-O. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 36, n. 10, p. 5669–5671, 1987.
- [42] ABRIKOSOV, A. A. On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group, *Soviet Physics JETP.*, New York, v. 5, p. 1174-1182, 1957.

- [43] CLEM, J. R. Two-dimensional vortices in a stack of thin superconducting films: A model for high-temperature superconducting multilayers. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 43, n. 10, p. 7837–7846, 1991.
- [44] KOLINKO, M. I. Electronic energy-structure calculations for orthorhombic inl single crystals. *Journal of Physics, Vienna*, v. 6, n. 1, p. 183, 1994.
- [45] Gammel, P. L. ; Schneemeyer, L. F. Evidence from Mechanical Measurements for Flux-Lattice Melting in Single-Crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v.61, n. 14, p. 1666–1669, 1988.
- [46] NELSON, D. R.; SEUNG, H. S. Theory of melted flux liquids. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 39, n. 13, p. 9153–9174, 1989.
- [47] FISHER, M. P. A. Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk high-Tc oxides. *Phy. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 62, n. 12, p. 1415 – 1419, 1989.
- [48] LARKIN, A. I.; OVCHINNIKOV, YU. N. Pinning in Type II Superconductors. *Journal of Low Temperature Physics*, New York, v. 34, n. 3/4, 1979.
- [49] FISHER, D. S. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 43, n. 1, p. 130–159, 1991.
- [50] VIEIRA, V. N.; SCHAF, J. Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: Bose-glass and vortex-glass features. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 65, n. 14, p.144531–144540, 2002.
- [51] MÜLLER, K. A.; TAKASHIGE, M.; Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}:\text{Ba}$. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 58, n. 11, p. 1143–1146, 1987.

- [52] YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P. Giant Flux Creep and Irreversibility in an Y-Ba-Cu-O Crystal: An Alternative to the Superconducting-Glass Model. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, 60, n. 21, p. 2202–2205, 1988.
- [53] NELSON, D. R.; VINOKUR, V. M. Boson localization and pinning by correlated disorder in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 68, n. 15, p. 2398–2401, 1992.
- [54] PUREUR, P. et al. Breaking of ergodicity in high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_7$. *Solid State Communications*, Oxford, v. 66, n. 9, p. 931–935, 1988.
- [55] ANDERSON, P. W. Theory of flux-creep in hard superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 9, n. 7, p. 309–311, 1962.
- [56] ANDERSON, P. W.; KIM, Y. B. Hard superconductivity: theory of the motion of Abrikosov flux lines. *Rev. Mod. Phys.*, New York, v. 36, n. 1, p. 39–43, 1964.
- [57] KIM, Y. B.; HEMPSTEAD, C. F. Critical Persistent Currents in Hard Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 9, n. 7, p. 306–309, 1962.
- [58] THOMPSON, J. R. et al. Long-term nonlogarithmic magnetic relaxation in singlecrystal $YBa_2Cu_3O_7$ superconductors. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 44, n. 1, p. 458–461, 1991.
- [59] FEIGEL'MAN, M. V.; GESHKENBEIN, V. B.; VINOKUR, V. M. Flux creep and current relaxation in high- T_C superconductors. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 43, n. 7, p. 6263–6265, 1991.
- [60] FEIGEL'MAN, M. V. et al. Theory of collective flux creep. *Phys. Rev. Letters*, Woodbury, v. 63, n. 20, p. 2303–2306, 1989.
- [61] PAULIUS, L. M.; ALMASAN, C. C. Enhancement of flux pinning by Pr doping in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$). *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 47, n. 17, p. 11627–11630, 1993.

- [62] BALANDA, M.; BAJOREK, A. Flux creep in Pr-substituted systems: A comparative study of $\text{Eu}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ *Physica C*, Amsterdam, v. 205, n. 3-4, p. 280–288, 1993.
- [63] QIN, W.; XIANGHUA, Z. Studies of superconductivity in 118 K high- T_c (Bi,Pb)SrCaCuO-F superconductors. *Physica C*, Amsterdam, v. 208, n. 3-4, p. 347–350, 1993.
- [64] RYKOV, A. I.; TAJIMA, S. High-field paramagnetic effect in large crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 55, n. 13 p. 8557–8563, 1997.
- [65] DIAS, F. T.; PUREUR, P. Paramagnetic effect at low and high magnetic fields in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 70, n. 22 p. 224519–224538, 2004.
- [66] BRAUNISCH, W.; KNAUF, N.; WOHLLEBEN, D. Paramagnetic Meissner effect in Bi high-temperature superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v.68, n.12 p. 1908–1911, 1992.
- [67] SIGRIST, M.; RICE, T. M. Unusual paramagnetic phenomena in granular high-temperature superconductors. A consequence of d-wave pairing? *Rev. Mod. Phys.*, New York, v. 67, n. 2, p. 503–513, 1995.
- [68] TERENTIEV, A.; WATKINS, D. B. De Long Paramagnetic relaxation and Wohlleben effect in field-cooled Nb thin films. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 60, n. 2, p. 761–764, 1999.
- [69] XING, Y. T.; MICKLITZ, H. Controlled switching between paramagnetic and diamagnetic Meissner effects in superconductor-ferromagnet Pb-Co nanocomposites. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 80, n. 22, p. 224505–224510, 2009.

- [70] KIM, H.; MINAMI, H.; SCHMIDBAUER, W.: Paramagnetic Meissner Effect in Superconducting Single Crystals of $Ba_{1-x}K_xBiO_3$. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 71, n. 9, p. 2106, 2002.
- [71] RIEDLING, S. et al. Observation of the Wohleben effect in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. *Physical Review B*, Woodbury, v. 49, n. 18, p. 13283-13286, 1994.
- [72] THOMPSON, D. J.; MINHAI, M. S. M. Observation of Paramagnetic Meissner Effect in Niobium Disks. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 75, n. 3, p. 529–532, 1995.
- [73] KOSTIC, P.; VEAL, B. Paramagnetic Meissner effect in Nb. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 53, n. 2, p. 791–801, 1996.
- [74] PROKHOROV, V. G.; SVETCHNIKOV, V. L. Flux pinning and the paramagnetic Meissner effect in MgB_2 with TiO_2 inclusions. *Supercond. Sci. Technol.*, Bristol, v. 22, n. 4, p. 045027–045034, 2009.
- [75] MAGNUSSON, J. et al. Time dependence of the paramagnetic Meissner effect: comparison between model calculations and experiments. *Physical Review B*, Woodbury, v. 51, n. 18, p. 12776–12781, 1995.
- [76] KUSMARTSEV, F. V. Orbital glass. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 169, n. 1/2, p. 108–114, 1992.
- [77] KOSHELEV, A. E.; LARKIN, A. I. Paramagnetic moment in field-cooled superconducting plates: paramagnetic Meissner effect. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 18, p. 13559-13562, 1995.
- [78] MOSHCHALKOV, V. V.; QIU, X. G.; BRUYNDONCX, V. Paramagnetic Meissner effect from the self-consistent solution of the Ginzburg-Landau equations. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 17, p. 11793-11801, 1997.

- [79] MOSHCHALCOV, V. V.; QIU, X. G.; BRUYNDONCX, V. The paramagnetic Meissner of the giant vortex state. *Journal of Low Temperature Physics*, Bristol, v. 105, n. 3/4, p. 515-520, 1996.
- [80] EBNER, C.; STROUD, D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: spin-glass behavior. *Physical Review B*, Woodbury, v. 31, n. 1, p. 165-171, 1985.
- [81] SIGRIST, M.; RICE, T. M. Paramagnetism in granular high-TC superconductors. *Physica B*, Amsterdam, v. 186–188, p. 866–868, 1993.
- [82] LUZHBIN, D. A.; PAN, A. V. Origin of paramagnetic magnetization in field-cooled $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 69, n. 2, p. 024506–024513, 2004.
- [83] OBUKHOV, Y. V. The “Paramagnetic” Meissner effect in superconductors. *Journal of Superconductivity*, New York, v. 11, n. 6, p. 733-736, 1998.
- [84] PUST, L.; WENGER, L. E.; KOBLISCHKA, M. R. Detailed investigation of the superconducting transition of niobium disks exhibiting the paramagnetic Meissner effect. *Physical Review B*, Woodbury, v. 58, n. 21, p. 14191-14194, 1998.
- [85] DIAS, F.T.; PUREUR, P. High-field paramagnetic Meissner effect in melt-textured YBCO. *Physica C*, Amsterdam, v. 408–410, p. 653–654, 2004.
- [86] DAEUMLING, M.; SEUNTJENS, J. M. Oxygen-defect flux pinning, anomalous magnetization and intra-grain granularity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Nature*, London, v. 346, n. 6282, p. 332-335, 1990.
- [87] MURAKAMI, M. *Melt processed high-temperature superconductors*. Singapore: World Scientific, 1992.
- [88] YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF A. P. Giant Flux Creep and Irreversibility in an Y-Ba-Cu-O Crystal: An Alternative to the Superconducting-Glass Model *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 60, n. 21, p. 2202–2205, 1988.

- [89] KAISER, D. L. et al. Growth and microstructure of superconducting YBa₂Cu₃O_x single crystals. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 85, n. 4, p. 593-598, 1987.
- [90] KEESTER, K. L.; HOUSLEY, R. M.; MARSHALL, D. B. Growth and characterization of large YBa₂Cu₃O_{7-x} single crystals. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 91, n. 3, p. 295-301, 1988.
- [91] LIN, C. T. et al. Growth of large and untwinned single crystal of YBCO. *Physica C*, Amsterdam, v. 195, n. 3/4, p. 291-300, 1992.
- [92] WANG, Y. et al. Crystal growth and surface morphology of Pb, Bi, Sr, Ca, Cu, O high T_c superconductors. *Applied Physics A*, Berlin, v. 52, n. 5, p. 348-352, 1991.
- [93] SANO, M.; HAYAKAWA, Y.; KUMAGAWA, M. Crystal growth of YBa₂Cu₃O_x in boat crucibles under a horizontal thermal gradient. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 9, n. 10, p. 864-868, 1996.
- [94] ROUTBORT, J. L.; ROTHMAN, S. J. Oxygen diffusion in cuprate superconductors. *Journal of Applied Physics*, Woodbury, v. 76, n. 10, p. 5615-5628, 1994.
- [95] CONDER, K.; KRUGER, C. Low temperature (< 325 °C) chemical diffusion of oxygen in the orthorhombic YBa₂Cu₃O_x. *Physica C*, Amsterdam, v. 269, n. 1/2, p. 92-98, 1996.
- [96] GANGNOM, R.; OUSSENA, M.; AUBIN, M. Growth of large YBa₂Cu₃O_{7-x} crystals in the presence of a temperature gradient. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 114, n. 1/2, p. 186-190, 1991.
- [97] Küpfer, H.; Zhukov, A. A. Anisotropy in the irreversible behavior of pointlike defects and twins in YBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals with a peak effect. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v.54, n. 1, p. 644-655, 1996.

[98] Küpfer, H.; Wolf, Th. Peak effect and its evolution from oxygen deficiency in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 58, n. 5, p. 2886–2894, 1998.

[99] Konczykowski, M.; Burlachkov, L. I. Evidence for surface barriers and their effect on irreversibility and lower-critical-field measurements in Y-Ba-Cu-O crystals. *Phys. Rev. B*, Woodbury, v. 43, n. 16 p. 13707–13710, 1991.

[100] Zeldov, E.; Larkin, A. I. Geometrical Barriers in High-Temperature Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, Woodbury, v. 73, n. 21, p. 1428–1431, 1994.

[101] BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors. *Physical Review Letters*, New York, v.8, n.6 p. 250-253, 1962.

[102] OSBORN, J. A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical Review*, New York, v. 67, n. 11/12, p. 351-357, 1945.