

Universidade Federal de Pelotas  
Instituto de Física e Matemática  
Programa de Pós-graduação em Física

# **Estudo da microestrutura e da relaxação magnética em supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado**

**Cristol de Paiva Gouvêa**

Dissertação realizada  
sob orientação do Prof. Dr.  
Fábio Teixeira Dias e  
coorientação do Dr. Bráulio  
Soares Archanjo, apresentada  
ao Instituto de Física e  
Matemática da UFPEL em  
preenchimento parcial dos  
requisitos para a obtenção do  
título de Mestre em Física.

Pelotas, outubro de 2012

## **Agradecimentos:**

- Agradeço pelos dias que passaram e pelos que virão, pela saúde que tenho e pelo anseio e vontade de seguir sempre em frente.
- À minha mãe Gilneida, ao meu pai Sérgio e às minhas irmãs Rafaela e Roberta pelo carinho, amor e admiração.
- À minha amada Rosalia Castro pelo seu amor e pela compreensão da minha ausência nesta etapa da minha vida.
- Ao meu orientador, Dr. Fábio Dias pela confiança depositada, dedicação e paciência empenhada neste trabalho;
- Ao Dr. Bráulio Archanjo pela orientação neste trabalho, no qual se fizeram indispensáveis as discussões realizadas sobre microscopia eletrônica;
- À CPG e aos professores Dr. Rudi Gaelzer e Dr. Douglas Langie por permitirem a continuação deste trabalho mesmo na minha ausência física;
- Aos colegas do Grupo de Estudo em Supercondutividade e Magnetismo pelas valiosas discussões a respeito da supercondutividade e demais assuntos;
- Aos pesquisadores Dr. Xavier Obradors e Dra. Teresa Puig, do *Institut de Ciència de Materials de Barcelona*, Espanha, pelo envio de parte das amostras investigadas neste trabalho;
- Ao pesquisador Dr. Joan Josep Roa Rovira, da *Université de Poitiers*, França, pelo envio de parte das amostras investigadas neste trabalho;
- À empresa espanhola DIOPMA pela colaboração referente ao fornecimento dos pós precursores utilizados neste trabalho;
- Aos pesquisadores Dr. Paulo Pureur e Dr. Jacob Schaf, do Laboratório de Magnetismo e Supercondutividade da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ceder espaço no respectivo laboratório para a realização de grande parte das medidas magnéticas apresentadas neste trabalho;
- Aos pesquisadores Dr. Frederik Wolff Fabris e Dr. Erik Kampert, do *Dresden High Magnetic Field Laboratory*, em Dresden, na Alemanha, pela colaboração na realização de parte das medidas magnéticas apresentadas neste trabalho;
- Aos colegas da Divisão de Metrologia de Materiais, do Inmetro, pela ótima recepção na instituição, em especial à colega Dra. Andréa Campos e ao Carlos

Alberto Senna pela ajuda prestada nas análises por microscopia eletrônica feitas nas amostras investigadas nesta dissertação;

- Aos colegas do mestrado Leonardo Pinheiro, Maurício Thiel, Rován Lopes, Ana Paula Mendonça, Sabrina Nunes, Patrícia Hepp, Fábio da Silva, Msc. Rosalia de Castro, Msc. Bruno Moreira, Msc. Ronaldo Afonso, Msc. Lúcia Leitão, Msc. Moisés de Almeida, Msc. Sandra Jaeckel e Msc. Anelise Menezes pela boa convivência durante a graduação e o mestrado e pelas ajudas prestadas durante a realização das disciplinas.
- A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Dedico este trabalho à  
minha colega, amiga e esposa  
Rosalia Castro por toda ajuda  
prestada durante esta etapa da  
minha vida e à minha mãe  
Gilneida Paiva por todo amor e  
incentivo aos estudos.

## Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo experimental sobre a relaxação da magnetização *Field Cooled* (FC) em amostras texturizadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) crescidas pelas técnicas *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT) e Bridgman, correlacionando os efeitos da magnetização com aspectos morfológicos e estruturais obtidos por microscopia eletrônica.

Foram aplicados campos magnéticos paralelamente ao plano *ab* e ao longo do eixo-*c*, para diferentes temperaturas e taxas de resfriamento. As medidas de magnetização FC resultaram paramagnéticas e associadas ao efeito Meissner paramagnético (PME) exibido por estas amostras.

O aparecimento da resposta paramagnética nas curvas de relaxação magnética sugere um cenário de compressão de fluxo magnético no interior do supercondutor, sendo que o comportamento da evolução temporal da magnetização sugere a ocorrência de dois diferentes regimes, correspondendo a diferentes dinâmicas de vórtices dentro do material supercondutor.

Estes efeitos temporais são correlacionados com resultados obtidos através de técnicas de microscopia. Pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM) observou-se a dispersão de fases secundárias na matriz supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , na qual se destaca a fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) adicionada durante a etapa de preparação das amostras. A partir da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram observados defeitos estruturais no interior dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , os quais sugerem que cada grão atua como um complexo centro de *pinning* dentro do material supercondutor.

Nossos resultados sugerem que a relaxação magnética associada ao PME possa ser explicada pela formação de um cenário de compressão de fluxo magnético no interior do supercondutor, de modo que os regimes de relaxação magnética observados possam ser atribuídos à mobilidade intra e extragranular de vórtices no interior dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ .

Maiores investigações são necessárias para esclarecer e confirmar nossos resultados.

## Abstract

In this work we report an experimental study about the Field Cooled (FC) magnetic relaxation in melt-textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) samples, growing by Top Seeding Melt-Texturing (TSMT) and Bridgman techniques, correlating the magnetization effects with morphological and structural aspects obtained by electronic microscopy.

Magnetic fields were applied parallel and perpendicular to the  $ab$  plane with different temperatures and cooling rates. The FC magnetization measurements showed a paramagnetic response associated to the paramagnetic Meissner effect (PME). The appearance of the paramagnetic response in magnetic relaxation measurements suggests a magnetic flux compression scenario into the sample, with two different regimes, corresponding to different vortex dynamics.

The time effects are correlated to the experimental results obtained by microscopy techniques. By scanning electron microscopy technique (SEM) it was possible to observe the occurrence of secondary phases dispersed into the superconducting matrix related to  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) phase added during the preparation of the samples. By transmission electron microscopy technique (TEM) it was possible to observe structural defects into the  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  grains, which shows a complex microstructure acting as a strong pinning center into the superconducting material.

Our results suggest that a magnetic relaxation associated with the PME might be explained by the magnetic flux compression scenario into the superconducting sample, and the different regimes of magnetic relaxation can be attributed to an intra and extragranular vortex dynamic inside the  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  grain.

More investigation is need in order to clarify and confirm our results.

# Índice

## Introdução

### 1. O supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

- 1.1 Introdução, 10
- 1.2 A estrutura cristalina, 10
- 1.3 Técnicas de crescimento de amostras policristalinas, 12
  - 1.3.1 Sinterização, 12
    - 1.3.1.1 Microestrutura de amostras sinterizadas, 12
    - 1.3.1.2 Texturização, 14
      - 1.3.1.2.1 Método Bridgman, 15
      - 1.3.1.2.2 *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT), 15
      - 1.3.1.2.3 A importância da fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , 16
      - 1.3.1.2.4 Microestrutura de amostras texturizadas, 18
  - 1.3.2 Texturização, 14
    - 1.3.2.1 Método Bridgman, 15
    - 1.3.2.2 *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT), 15
    - 1.3.2.3 A importância da fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , 16
    - 1.3.2.4 Microestrutura de amostras texturizadas, 18
- 1.4 Propriedades físicas do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 20
- 1.5 Interesse tecnológico pelo supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , 21

### 2. Fundamentação teórica

- 2.1 Transição supercondutora, 23
- 2.2 Generalidades do comportamento magnético, 25
  - 2.2.1 A estrutura do vórtice, 27
- 2.3 Magnetizações ZFC, FC e remanência, 29
- 2.4 Linha de irreversibilidade magnética, 31
- 2.5 Relaxação magnética, 33
  - 2.5.1 O modelo de Anderson-Kim – Relação linear de  $U(J)$ , 33
  - 2.5.2 Alternativa para o modelo de Anderson-Kim – Relação não linear de  $U(J)$ , 36
- 2.6 Efeito Meissner Paramagnético (PME), 37
  - 2.6.1 Possíveis interpretações do PME, 39
    - 2.6.1.1 *Orbital Glass*, 39
    - 2.6.1.2 Compressão de fluxo magnético, 41
    - 2.6.1.3 Estado de vórtice gigante, 43
    - 2.6.1.4 Efeito de superfície, 44

### 3. Técnicas experimentais

- 3.1 Crescimento de amostras texturizadas, 46
  - 3.1.1 Amostra crescida pela técnica Bridgman, 46

- 3.1.2 Amostra crescida pela técnica *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT), 47
- 3.2 Preparação das amostras para medidas de magnetização, 47
  - 3.2.1 Medidas de transição resistiva, 48
  - 3.2.2 Medidas de relaxação magnética, 48
- 3.3 Preparação das amostras para análise por microscopia, 51
  - 3.3.1 Análise por microscopia, 56

#### **4. Resultados experimentais: Análise difrativa e microscópica**

- 4.1 Introdução, 58
- 4.2 Microscopia óptica, 60
- 4.3 Microscopia eletrônica, 63
  - 4.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning electron microscopy*), 63
  - 4.3.2 Espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDS – *Energy dispersive X-rays spectroscopy*), 65
  - 4.3.3 Distribuição dos precipitados de  $Y_2BaCuO_5$ , 70
  - 4.3.4 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission electron microscopy*), 72
- 4.4 Discussões dos resultados, 77

#### **5. Resultados experimentais: Transição resistiva e relaxação magnética**

- 5.1 Introdução, 82
- 5.2 Análise qualitativa, 85
  - 5.2.1 Amostra a1, 86
  - 5.2.2 Amostra a2, 91
  - 5.2.3 Amostra a3, 95
  - 5.2.4 Discussão dos resultados qualitativos, 96
- 5.3 Análise quantitativa, 98
  - 5.3.1 Amostra a1, 100
  - 5.3.2 Amostra a2, 101
  - 5.3.3 Amostra a3, 102
  - 5.3.4 Amostra a4, 102
- 5.4 Discussão dos resultados quantitativos, 102

#### **Conclusões**

#### **Referências Bibliográficas**



## Introdução

Desde 1987 um dos materiais supercondutores mais estudados, por inúmeras vantagens e características, é o sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Este material pode ser sintetizado de várias formas. Através da técnica de sinterização obtêm-se um material policristalino poroso, com grãos desorientados e de baixa conectividade entre eles. Devido a essas características, o material crescido pela técnica de sinterização apresenta uma baixa densidade de corrente crítica.

Já os materiais policristalinos crescidos pela técnica da texturização apresentam elevados valores de densidade de corrente crítica, pois a partir desta técnica os grãos encontram-se fortemente acoplados e cristalograficamente orientados.

O  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  também pode ser crescido na forma de filmes finos, os quais geralmente apresentam elevados valores de densidade de corrente crítica.

Nesta dissertação iremos tratar da relaxação magnética da magnetização *Field Cooled* (FC) em amostras texturizadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , correlacionando as propriedades magnéticas com os aspectos morfológicos e estruturais observados por diferentes técnicas de microscopia. Este tema é de grande interesse, pois trata da evolução temporal de uma propriedade magnética que influencia drasticamente as aplicações tecnológicas deste sistema. A relevância deste trabalho se deve a inexistência de um modelo teórico que explique conclusivamente os efeitos observados.

O capítulo 1 descreve o supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , focando nas suas características estruturais, técnicas de crescimento e principais características magnéticas e de transporte elétrico.

No capítulo 2 é feita uma breve revisão da fundamentação teórica na qual se baseiam algumas das propriedades magnéticas dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), com destaque para o comportamento da relaxação magnética.

No capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais utilizadas para o crescimento das amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  texturizado utilizadas nesta dissertação, bem como as técnicas usadas para a caracterização microscópica e magnética.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas técnicas de microscopia óptica e eletrônica, destacando os aspectos morfológicos e estruturais do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  texturizado.

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados referentes ao comportamento da relaxação magnética. Os resultados são discutidos em termos dos modelos existentes na literatura e em conexão com os resultados do capítulo 4.

Ao final, são apresentadas as principais conclusões obtidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

# Capítulo 1 – O supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

## 1.1 - Introdução

Em 1986, Müller e Bednorz <sup>[1]</sup> descobriram um novo material supercondutor, o  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Surgia então uma nova classe de materiais supercondutores, os chamados cupratos supercondutores. O material  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  apresentava o estado supercondutor a uma temperatura crítica ( $T_C$ ) de 30K.

Logo após essa novidade, em 1987, M. K. Wu e colaboradores <sup>[2]</sup> substituíram o íon  $\text{La}^{3+}$  por um íon menor, o  $\text{Y}^{3+}$ , no composto  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ . Isto acarretou na elevação da  $T_C$  para aproximadamente 93K <sup>[3]</sup>. Surgia, então, o supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123).

Devido ao alto valor de  $T_C$ , esse material passou a ser bastante investigado, pois sua temperatura crítica mostrava-se superior à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77K), podendo este ser usado como líquido refrigerante. Isso acarretou num grande entusiasmo tecnológico, visto que o nitrogênio é abundante na natureza e sua liquefação é de baixo custo se comparado com o hélio líquido.

## 1.2 - A estrutura cristalina

A estrutura cristalina do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é ortorrômbica e apresenta os seguintes parâmetros de rede:  $a = 3,82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,89 \text{ \AA}$  e  $c = 11,69 \text{ \AA}$ . <sup>[4,5,6]</sup> Esta estrutura ortorrômbica, assim como a disposição dos átomos, pode ser observada na figura 1.1.

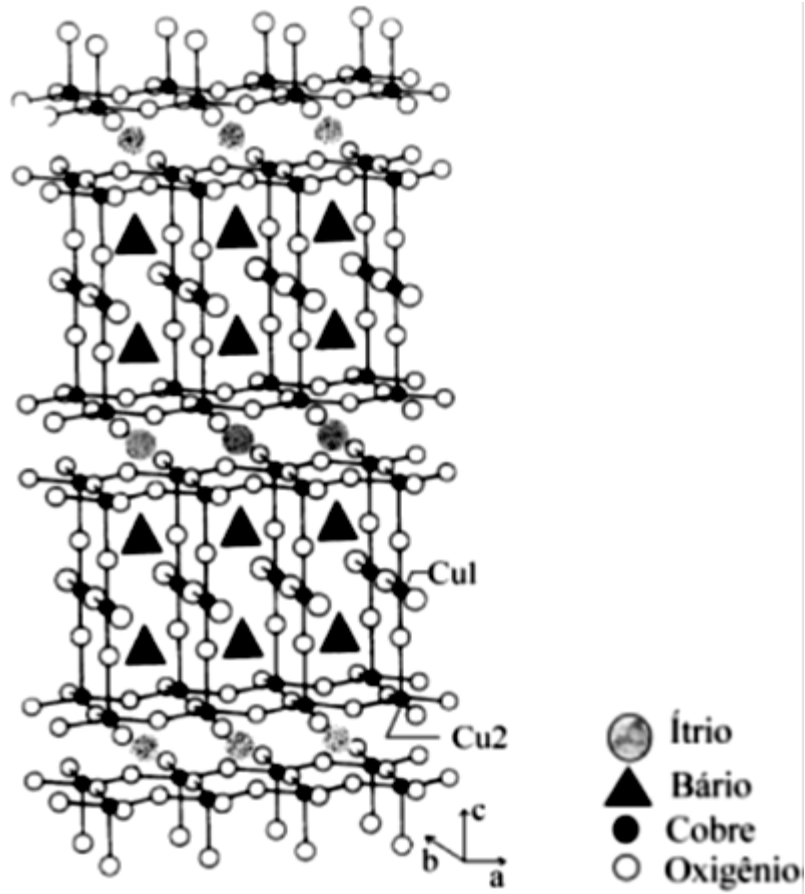


Fig. 1.1: Estrutura cristalina do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .<sup>[6]</sup>

A partir da figura 1.1 pode-se observar que a estrutura cristalina é formada por planos duplos de  $\text{Cu-O}_2$  separados por um plano formado por átomos de Y. Estes planos duplos de  $\text{Cu-O}_2$  recebem o nome de planos de condução.

Os planos de condução são separados por uma camada chamada de reservatório de carga. Estes reservatórios contêm camadas de bário, cobre e oxigênio, ordenados e justapostos ao longo do eixo cristalográfico  $c$ .

Dois átomos de cobre, indicados por  $\text{Cu}_2$  na figura 1.1, encontram-se no plano  $\text{Cu-O}_2$  e ligados a cinco átomos de oxigênio. Um terceiro átomo de cobre (indicado como  $\text{Cu}_1$  na figura 1.1), ligado a quatro átomos de oxigênio na camada reservatório de carga, forma cadeias unidimensionais de  $\text{Cu-O}$  presentes ao longo do eixo cristalográfico  $b$ .

## 1.3– Técnicas de crescimento de amostras policristalinas

### 1.3.1 - Sinterização

Dentre as técnicas para a fabricação de amostras supercondutoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , a sinterização se destacou por ser uma técnica relativamente simples e que possibilita crescer materiais com formato definido.

A obtenção do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ocorre através da combinação de pós de alta pureza de óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e monóxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), obedecendo à seguinte estequiometria:



Após ser misturado, o pó resultante é calcinado entre 850 °C e 950 °C por um período que varia de 1 até 24 horas. Este processo em geral é repetido para garantir uma melhor homogeneização da mistura. A seguir o pó resultante é prensado no formato desejado e sinterizado em temperaturas ao redor de 950 °C (no ar ou em atmosfera de  $\text{O}_2$ ). Durante o processo térmico ocorre uma transição estrutural de tetragonal para ortorrômbica, em aproximadamente 700°C.<sup>[14]</sup>

No sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a supercondutividade ocorre na fase ortorrômbica e para essa transição ocorrer faz-se necessário uma taxa de resfriamento lenta da amostra durante o processo térmico, para que o oxigênio penetre em cada célula unitária do composto.

Após a finalização do processo de sinterização faz-se uma oxigenação em torno de 500°C para otimização do  $T_C$ .

#### 1.3.1.1 - Microestrutura de amostras sinterizadas

As amostras produzidas por esse método geralmente apresentam uma grande desordem granular, alta porosidade e conseqüentemente uma fraca ligação entre os grãos supercondutores.

A figura 1.2 apresenta uma imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de uma amostra supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtida através da técnica de sinterização.

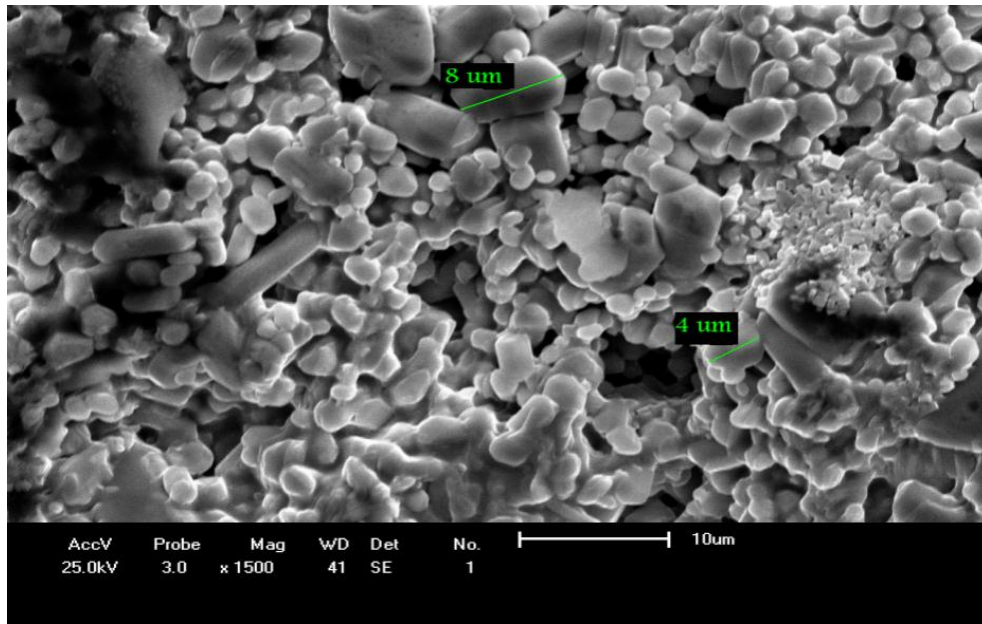


Fig. 1.2: Imagem de uma amostra de Y123 sinterizada obtida por SEM.

Devido às características morfológicas citadas anteriormente, a sinterização do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  deixou de ter interesse tecnológico. Isso decorre do fato de que as características acima descritas acarretam numa baixa densidade de corrente crítica.

S. Jin e colaboradores [7] e M. Murakami [8] desenvolveram e aprimoraram a técnica de texturização, aumentando significativamente o valor da densidade de corrente crítica, como pode ser observado na figura 1.3, o qual apresenta a variação da densidade de corrente crítica em relação ao campo magnético aplicado em amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crescidas por três diferentes técnicas. Na figura destaca-se o alto valor da densidade de corrente crítica apresentado pelos filmes finos.

Atualmente, filmes finos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crescidos epitaxialmente apresentam os maiores valores de densidade de corrente crítica obtidos para este supercondutor. [9,10]

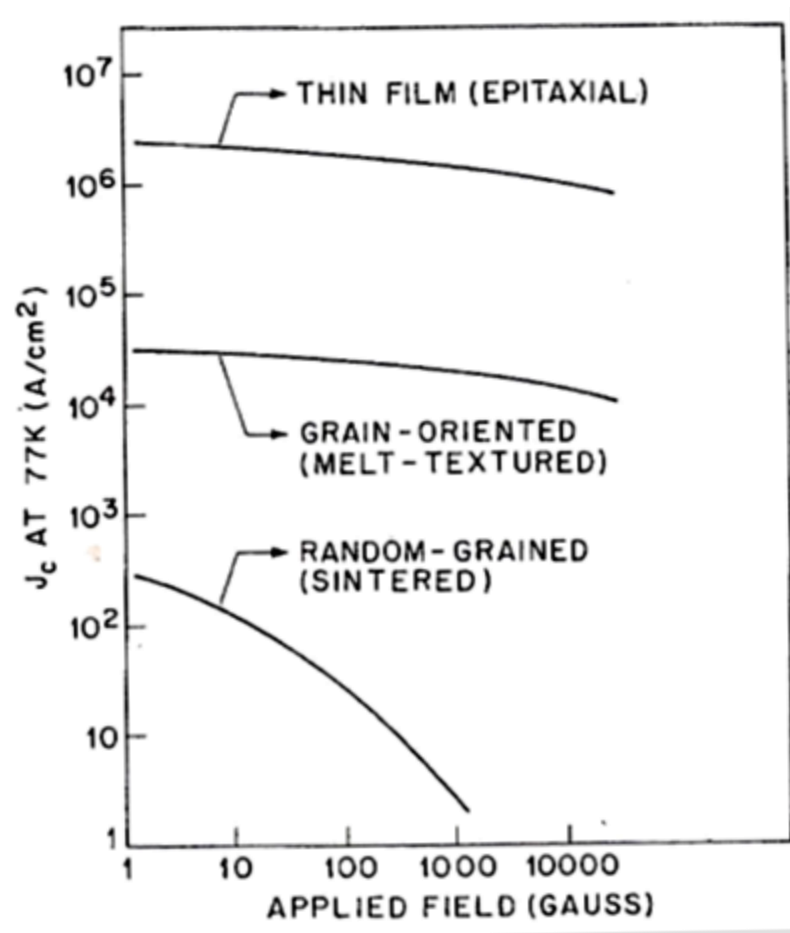


Fig. 1.3: Variação da densidade de corrente crítica com o campo magnético, em 77K, para amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crescidas por sinterização, texturização e na forma de filmes finos. <sup>[10]</sup>

Nesta dissertação serão apresentados e discutidos resultados referentes a amostras texturizadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Sendo assim, neste capítulo nos concentraremos na descrição das técnicas de texturização.

### 1.3.2 - Texturização

Apesar da existência de vários métodos de texturização, a texturização por fusão é um dos métodos mais utilizados para o crescimento de amostras supercondutoras, tanto para fins tecnológicos quanto científicos.

Dentre as técnicas da texturização por fusão destacam-se os métodos Bridgman e *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT). Pelo fato das amostras estudadas nesta dissertação terem sido crescidas por estas duas técnicas, nos concentraremos na descrição das mesmas.

### 1.3.2.1 – Método Bridgman

O método Bridgman se baseia na excursão da amostra no interior do forno, <sup>[11]</sup> através de um gradiente térmico longitudinal na zona de aquecimento.

A taxa de excursão da amostra geralmente situa-se entre 1 e 3 mm/h, o que também acarreta numa lenta solidificação. A alta direcionalidade apresentada pelos grãos, característica desta técnica de crescimento, é consequência da lenta solidificação empregada.

Para a utilização da técnica Bridgman parte-se do composto de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  na forma de pó compactado ou de uma amostra sinterizada <sup>[12]</sup>. A figura 1.4 ilustra o princípio da texturização através do método Bridgman.

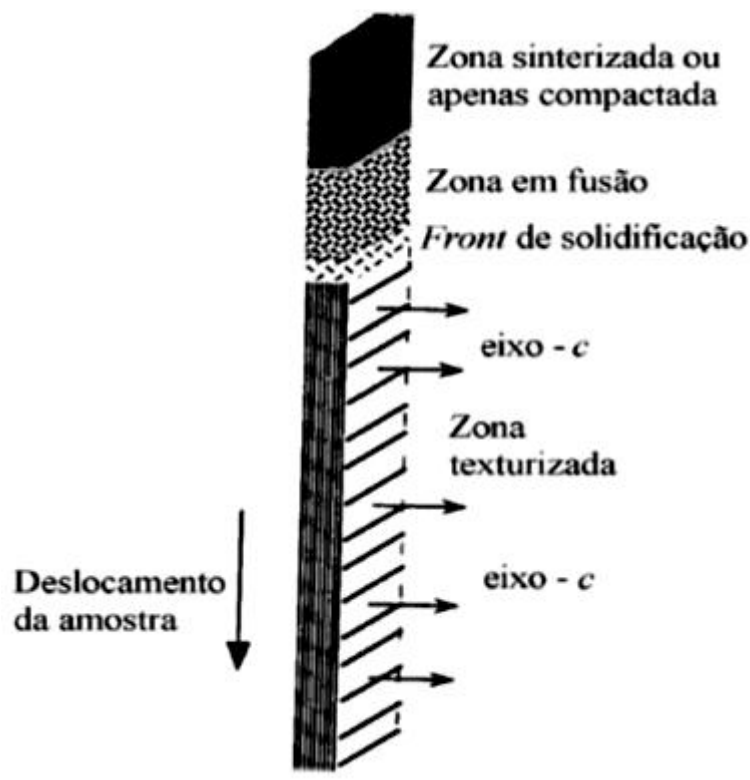


Fig. 1.4: Processo de crescimento de uma amostra texturizada pelo método Bridgman. <sup>[12]</sup>

### 1.3.2.2 – Método *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT)

Esta técnica também é conhecida como técnica da semente, pois utiliza outra amostra (semente) para induzir o crescimento orientado do material precursor durante o processo de solidificação.

A semente utilizada nesta técnica geralmente pode ser um monocristal ou um pedaço de amostra texturizada de boa qualidade. Para a escolha desta semente são necessários alguns cuidados. Para a obtenção de uma amostra de boa qualidade é necessário que a semente esteja bem orientada, o que se justifica pelo fato da semente

ser a responsável pela orientação cristalográfica da amostra precursora durante o crescimento.

Também se faz necessário que o ponto de fusão da semente seja maior do que o material que se quer texturizar, visto que a semente não pode fundir junto com o material. Caso isso ocorra, perde-se o controle sobre a orientação do material que se deseja texturizar.

Visto que o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  possui ponto de fusão de aproximadamente  $1010^\circ\text{C}$ , faz-se necessária a utilização de monocristais de  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ou  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , por exemplo, cujos pontos de fusão são  $1060^\circ\text{C}$  e  $1085^\circ\text{C}$ , respectivamente. <sup>[13]</sup> Por fim, outro ponto fundamental é que os parâmetros de rede da semente sejam similares ao da estrutura que se deseja obter no final do processo de texturização.

A figura 1.5 ilustra a montagem experimental para o crescimento de uma amostra texturizada pelo método da semente.

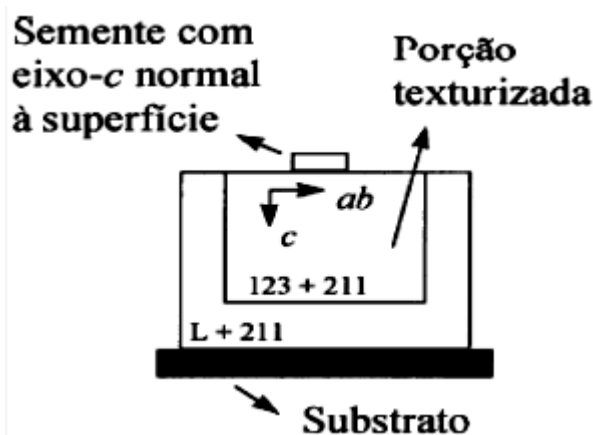


Fig. 1.5: Montagem experimental para o processo de texturização através da técnica *Top Seeding Melt-Texturing*. <sup>[14]</sup>

### 1.3.2.3 – A importância da fase $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$

O  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  apresenta uma temperatura de fusão de aproximadamente  $1010^\circ\text{C}$ . Acima desta temperatura o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) sofre as seguintes decomposições:

- Para  $1010^\circ\text{C} < T < 1300^\circ\text{C}$ , temos:



- Para  $1300^\circ\text{C} < T < 1500^\circ\text{C}$ , temos:



A fase sólida  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211), oriunda da decomposição do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , não é supercondutora e é comumente chamada de fase verde, devido à sua coloração.



Vários modelos foram desenvolvidos para interpretar o mecanismo de crescimento do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  texturizado, porém um dos modelos mais aceitos é aquele que supõe que as partículas de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  sirvam como fonte de ítrio para a fase líquida.

A figura 1.6 apresenta dois possíveis tipos de reação peritética, a saber, uma reação em que não ocorre a fusão de todas as fases do composto. As reações ilustradas na figura 1.6 são definidas como clássica e não clássica.

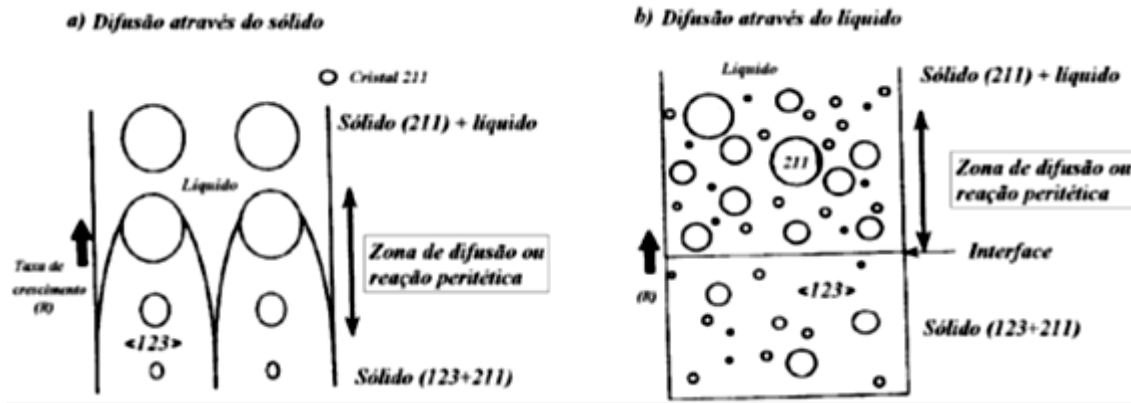


Fig. 1.6: Descrição de uma reação peritética (a) clássica e (b) não clássica. [8]

No processo de reação peritética clássica, figura 1.6 (a), ocorre a formação de um envoltório de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre cada partícula de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , o que resulta em uma estrutura com muitos domínios e diferentes orientações. Por outro lado, a figura 1.6 (b) apresenta uma reação peritética não clássica. Nesta reação ocorre a formação de um *front* de crescimento que avança ao longo da solidificação do material, formando uma estrutura de um único domínio, com a difusão acontecendo através do líquido.

O sistema de reação peritética não clássica apresenta-se como o modelo mais aceito para interpretar os mecanismos de texturização do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , visto que não é observada a formação de diversos domínios.

A figura 1.7, obtida por SEM, mostra o *front* de crescimento de uma amostra supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , obtida por SEM, cujo tratamento térmico foi interrompido para análise do processo de texturização. Esta fronteira de crescimento desenvolveu-se ao redor da semente indutora de crescimento, a qual foi colocada no centro do material.

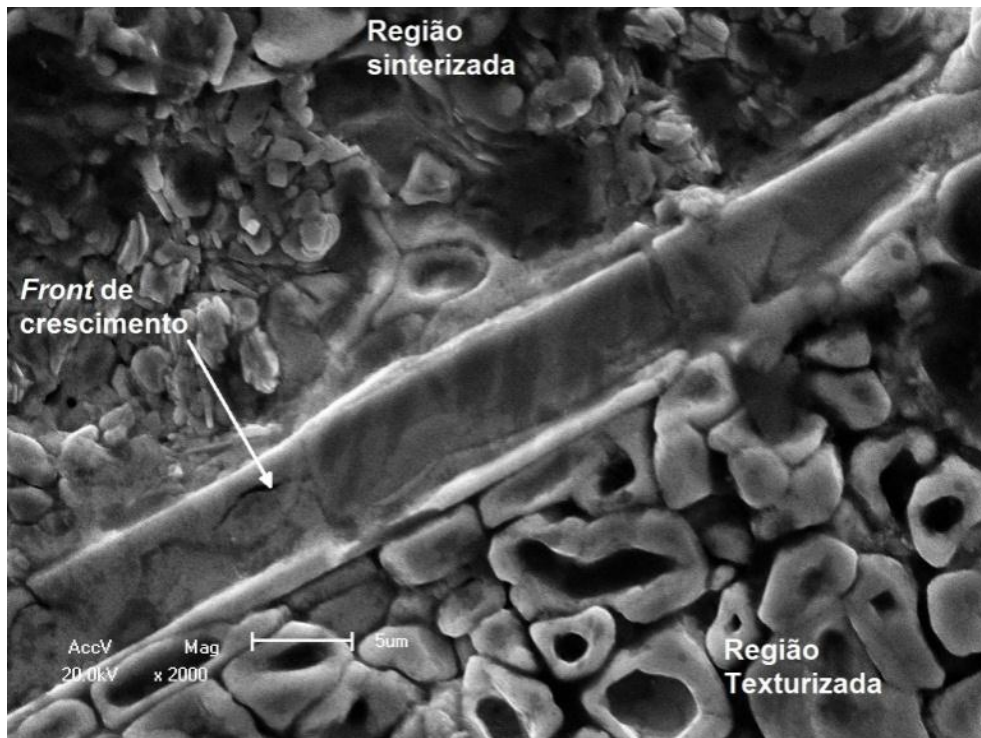


Fig. 1.7: Interface da difusão através do líquido, de acordo com a reação peritética não clássica, obtida por SEM, em uma amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  parcialmente texturizada.

Os grãos formados, após o completo processo de texturização, possuem geralmente a forma de longas placas ao longo do plano  $ab$ . Todavia, o processo de crescimento ao longo do eixo- $c$  é mais lento do que no plano  $ab$ , conseqüentemente a dimensão dos grãos supercondutores ao longo do eixo- $c$  possui uma espessura média da ordem de  $10 - 20\mu\text{m}$ , ao passo que no plano  $ab$  esta dimensão pode ser de alguns milímetros. [14]

Além da importância da fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  durante o processo de crescimento das amostras texturizadas, esta fase apresenta-se relevante também nas propriedades magnéticas e de transporte elétrico, já que a mesma apresenta-se como uma impureza dentro da matriz supercondutora, o que a faz atuar como um centro de aprisionamento (*pinning*) de fluxo magnético dentro do material supercondutor.

#### 1.3.2.4 – Microestrutura de amostras texturizadas

Ao contrário das amostras obtidas pela técnica de sinterização, as amostras texturizadas apresentam estruturas muito complexas, com a formação de grãos com alto alinhamento cristalográfico, além da formação de fases secundárias.

A formação de grãos alinhados pode ser observada na figura 1.8, cuja imagem foi obtida através de microscopia eletrônica de varredura (SEM). [15]

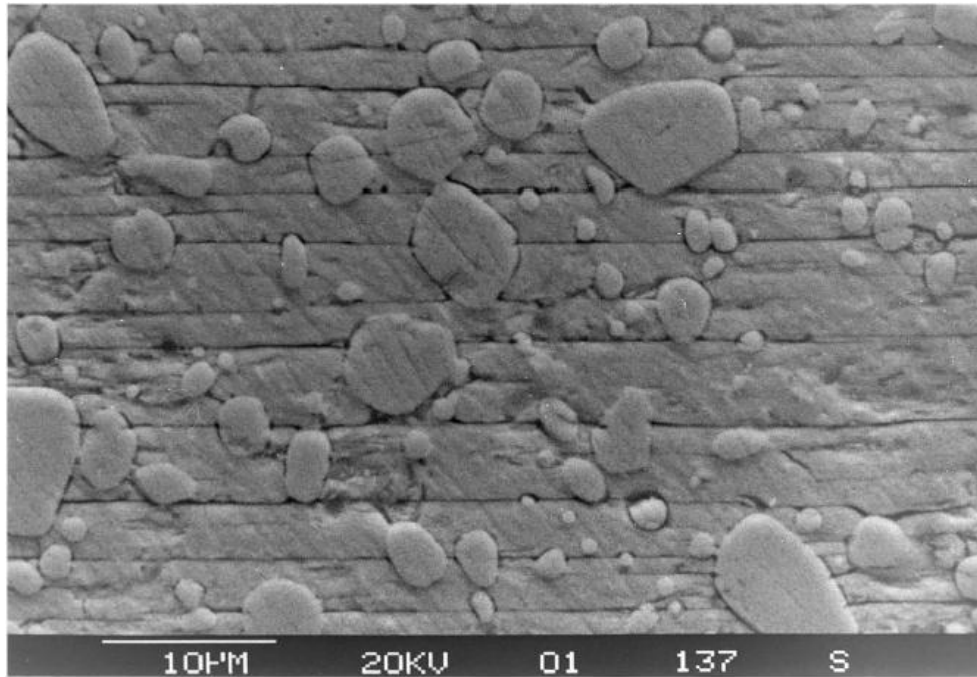


Fig. 1.8: Imagem de uma amostra texturizada de Y123 mostrando o grau de alinhamento dos grãos. <sup>[15]</sup>

Na figura 1.8 também se observa a existência de uma fase dispersa na matriz supercondutora. Esta fase é o composto  $Y_2BaCuO_5$  (Y211), cuja existência auxilia nas propriedades magnéticas e de transporte, como dito anteriormente.

Conforme mencionado no item 1.2.1, em aproximadamente  $700^\circ\text{C}$  o  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sofre uma transição da estrutura tetragonal para ortorrômbica durante o tratamento térmico. Como consequência surgem rachaduras, deslocamentos, falhas de empilhamento e outros defeitos, como podem ser observados na figura 1.9 obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em uma amostra supercondutora de  $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . <sup>[16]</sup>

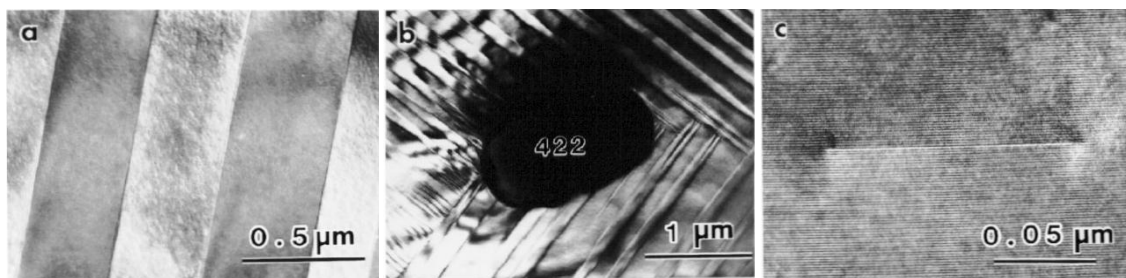


Fig. 1.9: Defeitos estruturais em uma amostra texturizada de  $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , observados por TEM, tais como estrutura de maclas (figuras *a* e *b*) e falha de empilhamento (figura *c*). <sup>[16]</sup>

## 1.4 - Propriedades físicas do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Devido às propriedades estruturais e morfológicas apresentadas pelos supercondutores texturizados, esta técnica apresenta-se com maior relevância tecnológica quando comparada com a técnica de sinterização.

A figura 1.10 apresenta a variação da resistividade elétrica em função da temperatura em uma amostra texturizada de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , para diferentes valores de campo magnético aplicado ao longo do plano  $ab$  e do eixo- $c$ .<sup>[17]</sup>

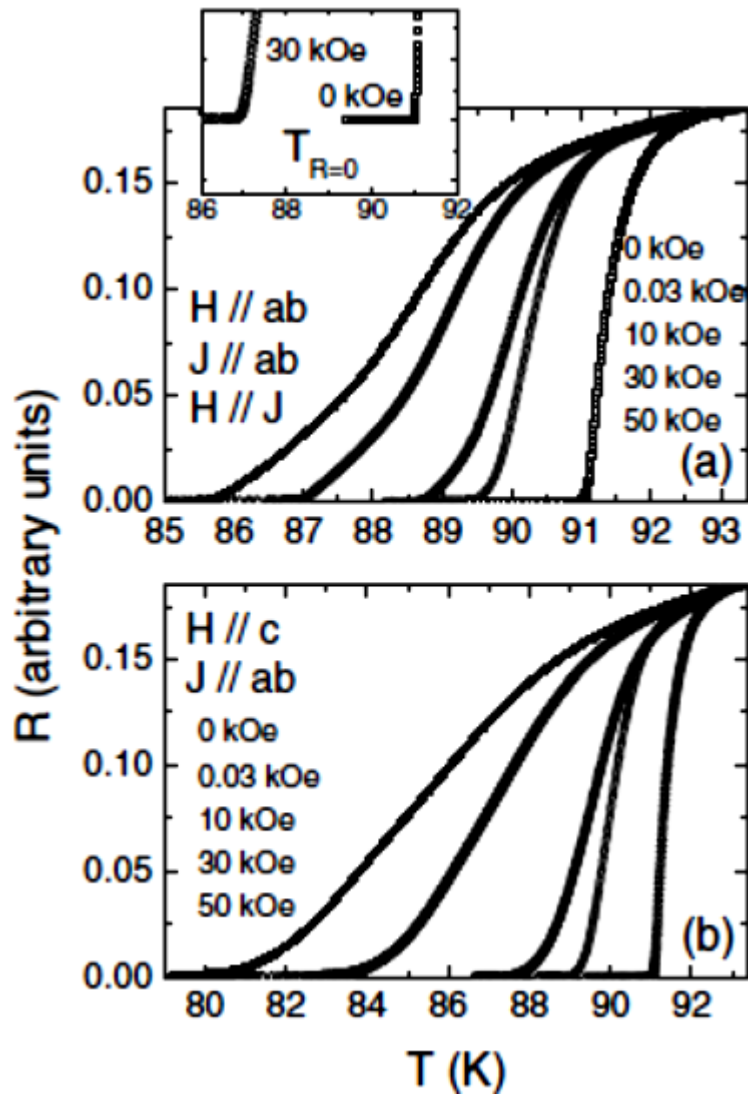


Fig. 1.10: Variação da resistividade elétrica em função da temperatura em uma amostra texturizada de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , para diferentes valores de campo magnético e com (a)  $H//ab$  e (b)  $H//c$ . O gráfico inserido na figura (a) resalta a temperatura em que a resistividade elétrica é nula para o campo magnético aplicado de 30 kOe e em campo nulo.<sup>[17]</sup>

Observa-se na figura 1.10 que em campo magnético nulo o  $T_c$  é de aproximadamente 91K, sendo que o campo magnético externo faz com que a temperatura na qual ocorre a transição supercondutora decresça. Observa-se também na

mesma figura que o campo magnético aplicado produz um alargamento na transição resistiva.

A partir de medidas de magnetização em função da temperatura verifica-se que os materiais texturizados apresentam uma estreita transição magnética, como pode ser observado na figura 1.11, para o caso da amostra com alto grau de oxigenação.

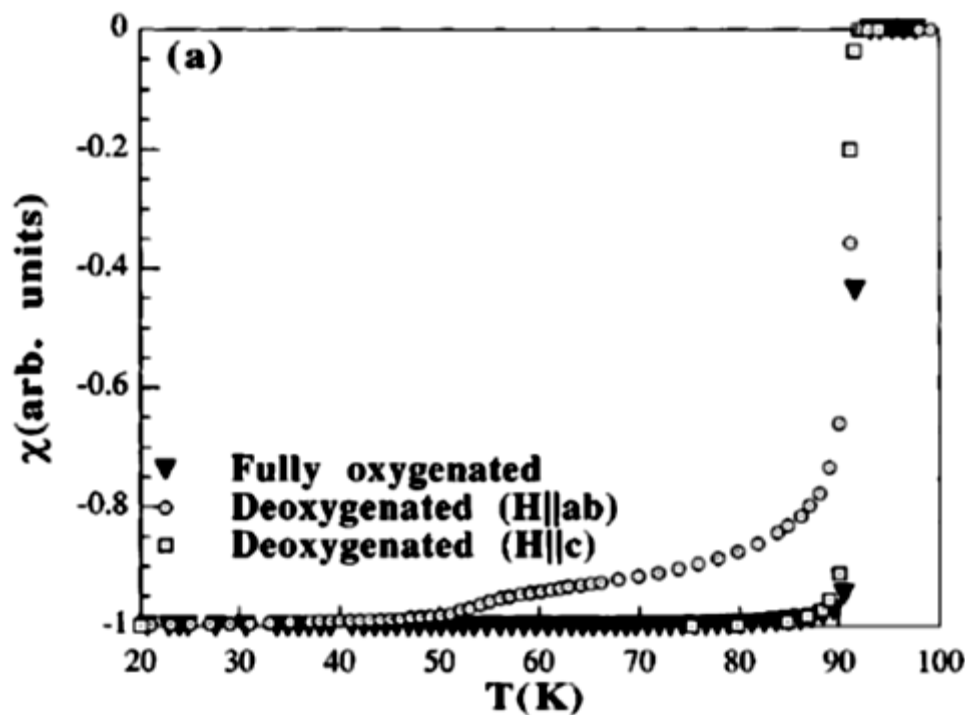


Fig. 1.11: Susceptibilidade magnética em função da temperatura de uma amostra texturizada de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  desoxigenada, nas configurações  $H//ab$  e  $H//c$ , e de outro com alta oxigenação, mostrando uma estreita transição magnética no caso da amostra com alto grau de oxigenação. <sup>[18]</sup>

### 1.5 - Interesse tecnológico pelo supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Devido ao fato do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  apresentar uma temperatura de transição superior à temperatura de liquefação do nitrogênio e às suas excelentes propriedades supercondutoras, como o elevado valor de densidade de corrente crítica e a capacidade de suportar elevados valores de campo magnético, este material torna-se muito atrativo para aplicações tecnológicas, substituindo os tradicionais supercondutores metálicos de baixa temperatura crítica.

Cabos e fitas fabricados com supercondutores de alta temperatura crítica já são utilizados para o transporte elétrico, a fim de minimizar perdas energéticas por efeito Joule. A figura 1.12 apresenta um protótipo de condutor elétrico de potência, usando um material supercondutor de alta temperatura crítica.

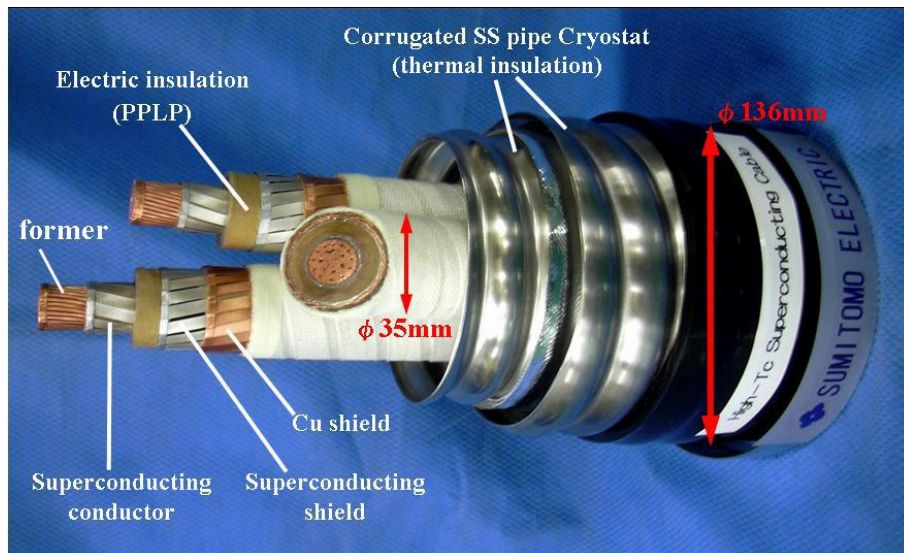


Fig. 1.12: Cabo de alta potência para transmissão de energia elétrica, fabricado com supercondutores de alta temperatura crítica. <sup>[19]</sup>

## Capítulo 2 – Fundamentação teórica

### 2.1 - Transição supercondutora

Em 1911 Heike Kamerlingh Onnes <sup>[20]</sup>, ao estudar as propriedades físicas de alguns materiais em baixíssimas temperaturas, percebeu que a resistividade elétrica de uma amostra de mercúrio caía abruptamente para zero à temperatura de aproximadamente 4,2K. Onnes definiu esse estado de resistividade nula como um estado supercondutor.

Assim, desde 1911, vários pesquisadores focaram na descoberta de novos materiais que apresentassem o estado supercondutor, além de investigar suas propriedades fundamentais pela busca de modelos teóricos que explicassem o efeito. <sup>[21, 22]</sup>

A partir da descoberta do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  em 1987 <sup>[2]</sup>, foram intensificadas as pesquisas nos cupratos supercondutores, os quais apresentam características peculiares. Por apresentarem planos de cobre e oxigênio, como apresentado na figura 1.1, estes sistemas podem apresentar deficiência de oxigênio nestes planos, o que afeta sensivelmente as suas propriedades supercondutoras. <sup>[23]</sup>

Ainda na figura 1.1 é possível perceber a acentuada anisotropia do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  devido à configuração planar da sua estrutura cristalina. Essa é uma das características que diferenciam os supercondutores de alta temperatura crítica dos sistemas convencionais. Devido à anisotropia estrutural, as suas propriedades elétricas apresentam-se igualmente anisotrópicas, como pode ser observado nas figuras 1.10 e 2.1.

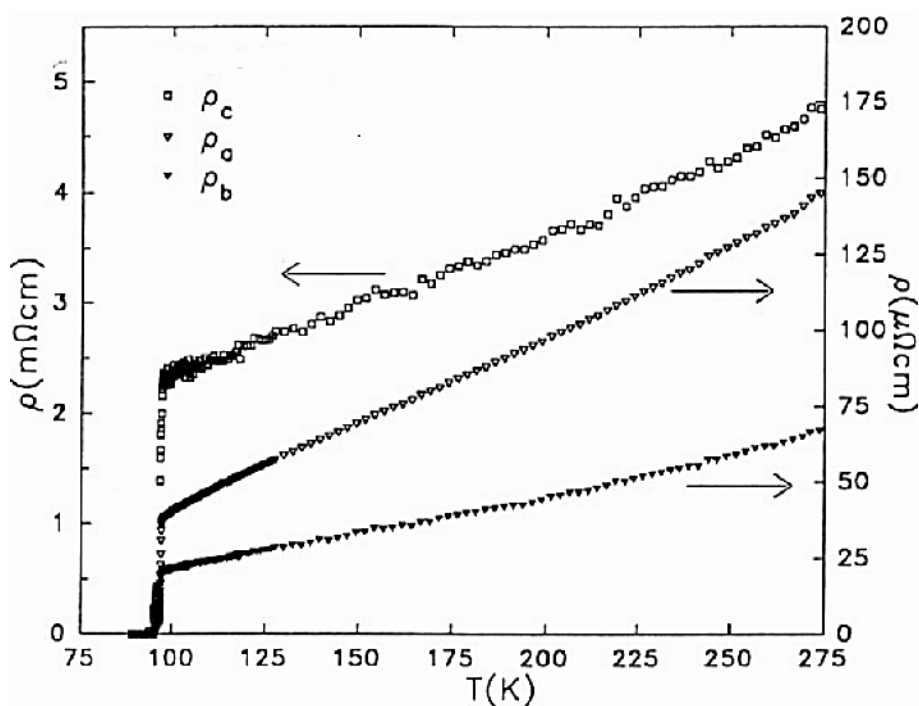


Fig. 2.1: Anisotropia na transição resistiva do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . <sup>[24]</sup>

Observa-se também na figura 2.1 que a resistividade é nitidamente maior ao longo do eixo-*c*, quando comparada com as demais orientações. Esta anisotropia na transição resistiva ocorre pois a condutividade é favorecida na direção dos planos de Cu-O<sub>2</sub>, ou seja, na direção do plano *ab*, de acordo com a estrutura cristalina da figura 1.1. Ao longo do eixo-*c* os planos de Cu-O<sub>2</sub> são separados por uma camada isolante, justificando a baixa condutividade nesta direção.

A figura 2.2 apresenta resultados do comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado em uma amostra policristalina de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

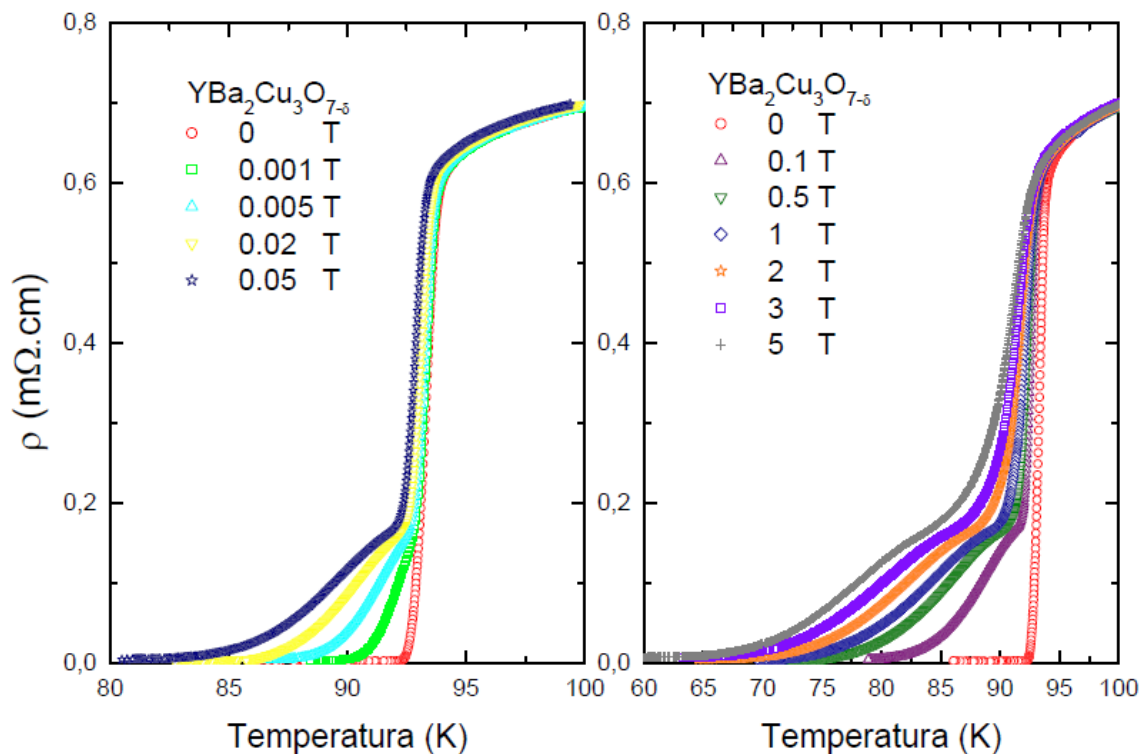


Fig. 2.2: Resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados em uma amostra policristalina de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> .<sup>[25]</sup>

Contudo, através da análise de sua derivada ( $d\rho/dt$ ) é possível determinar com maior exatidão o valor de  $T_C$ . Assim, para alguns dos resultados apresentados na figura 2.2, temos as suas respectivas derivadas, conforme ilustra a figura 2.3.



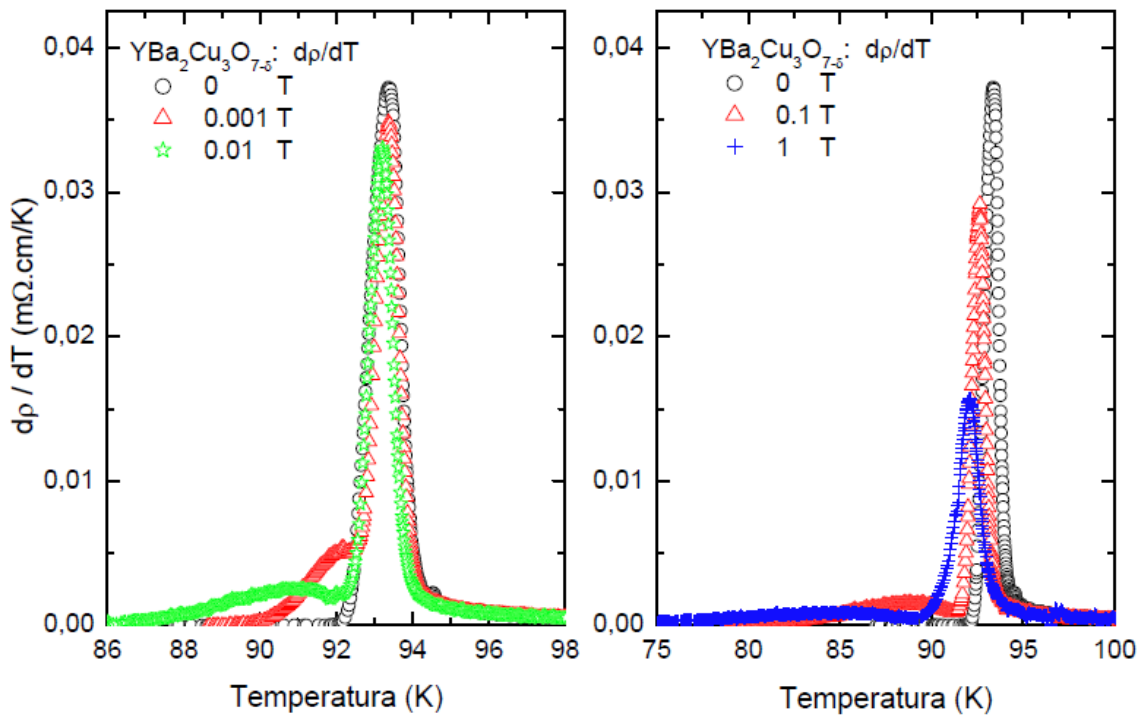


Fig. 2.3: Derivada da resistividade elétrica em função da temperatura, de acordo com alguns dos resultados apresentados na figura 2.2. [25]

Na figura 2.3 verifica-se a formação de dois picos distintos, correspondendo a duas descontinuidades nas curvas de resistividade elétrica em função da temperatura. A descontinuidade de maior intensidade, a qual ocorre em uma temperatura mais elevada, corresponde à transição supercondutora intragranular, ou seja, quando os grãos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  encontram-se individualmente no estado supercondutor.

Por outro lado, a descontinuidade de menor intensidade corresponde à temperatura no qual ocorre a transição supercondutora intergranular. Logo, para temperaturas inferiores ao pico de menor intensidade, o sistema apresenta-se fortemente acoplado com a obtenção da resistividade nula em toda a amostra.

## 2.2 – Generalidades do comportamento magnético

Em 1933 Walther Meissner e Robert Ochsenfeld [26] perceberam que ao analisar a magnetização de uma amostra de estanho, em função do campo magnético aplicado e da temperatura, o fluxo magnético era expulso do interior da amostra a partir do momento em que a mesma era resfriada para temperaturas abaixo de  $T_C$ . Este efeito foi chamado de efeito Meissner.

Portanto, o que difere um hipotético condutor perfeito de um supercondutor é também a existência do efeito Meissner, e não apenas a resistividade nula a baixas temperaturas.

Nos supercondutores do tipo II, como o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , o estado Meissner existe apenas para baixos valores de campo magnético. Isso ocorre porque acima de um determinado valor de campo magnético, chamado de  $B_{C1}$ , linhas de fluxo magnético

passam a existir em determinadas regiões dentro do supercondutor, originando o chamado estado misto.

Esta situação de penetração parcial do fluxo magnético no interior do material persiste até um segundo campo magnético crítico, chamado de  $B_{C2}$ , o qual é muito maior do que  $B_{C1}$ .

Uma representação destes limites de campo magnético pode ser visualizada no diagrama da figura 2.4.

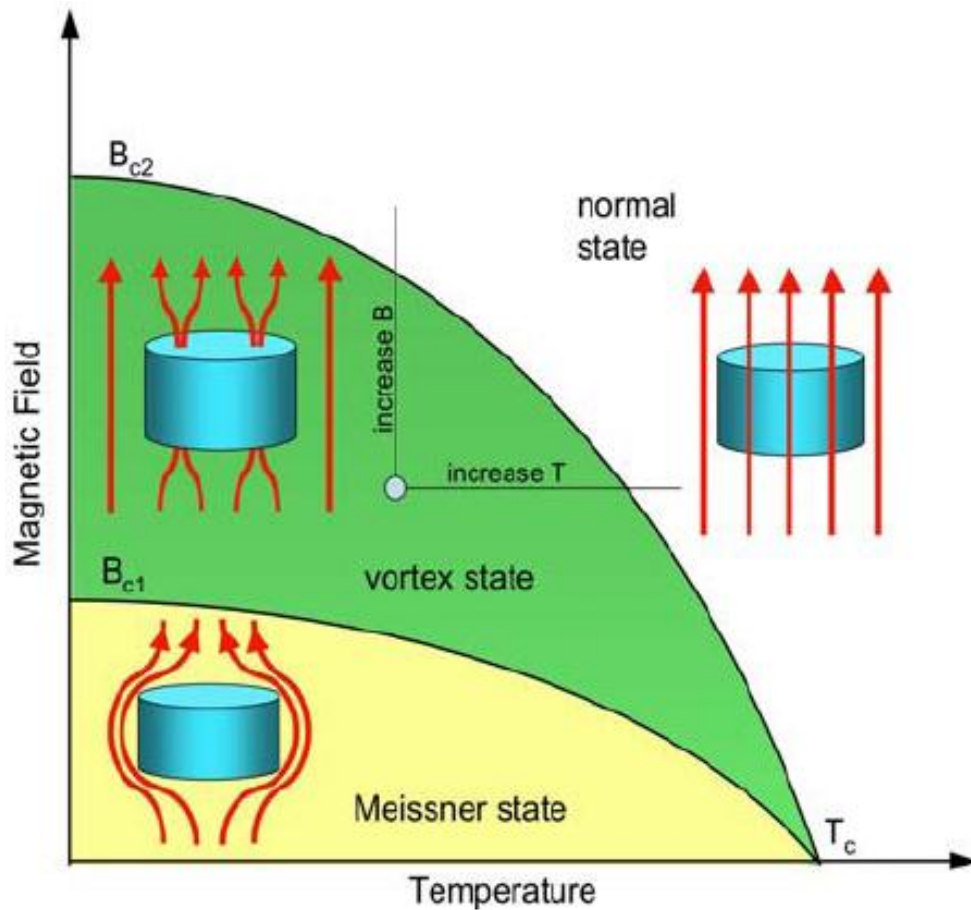


Fig. 2.4: Diagrama de fase para um supercondutor do tipo II. <sup>[19]</sup>

Por outro lado, os supercondutores do tipo I como o Hg e o Pb apresentam apenas os estados Meissner e normal. Para estes sistemas, abaixo de  $T_c$  e com um campo magnético aplicado inferior ao valor crítico  $B_c$ , o material não admite a existência de fluxo magnético, expulsando-o do seu interior. Quando o campo magnético aplicado ultrapassa o valor do campo crítico o material transita do estado supercondutor para o estado normal, como ilustra a figura 2.5.

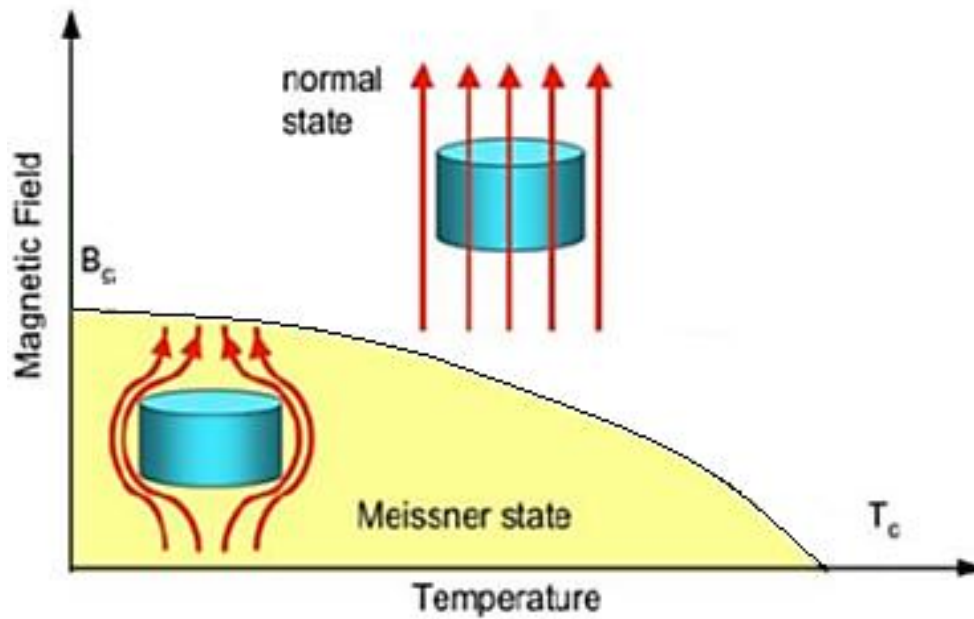


Fig. 2.5: Diagrama de fase para um supercondutor do tipo I. <sup>[19]</sup>

### 2.2.1 – A estrutura do vórtice

Como discutido anteriormente, no estado misto ocorre a penetração do fluxo magnético no interior do material supercondutor. A penetração do fluxo magnético ocorre no formato de um tubo que atravessa a amostra na direção do vetor de indução do campo magnético aplicado. Estas linhas de fluxo magnético que penetram o supercondutor são quantizadas e recebem o nome de fluxóides, ou "flúxons", onde cada uma dessas linhas de fluxo contém um quantum de fluxo magnético, denominado  $\Phi_0$ , cujo valor é

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,067 \cdot 10^{-15} \text{ Weber} \quad . \quad (4)$$

O fluxo magnético tende a ficar confinado em uma região não supercondutora. Entre estas regiões não supercondutoras podemos citar, por exemplo, impurezas, deficiência de oxigênio e fases não supercondutoras, como a fase  $Y_2BaCuO_5$  e etc. Supercorrentes de blindagem circundam o fluxo magnético, sendo que essa estrutura recebe o nome de vórtice. Em um supercondutor homogêneo do tipo II, os vórtices ficam dispostos em uma estrutura hexagonal, chamada de rede de vórtices de Abrikosov, como ilustra a figura 2.6.

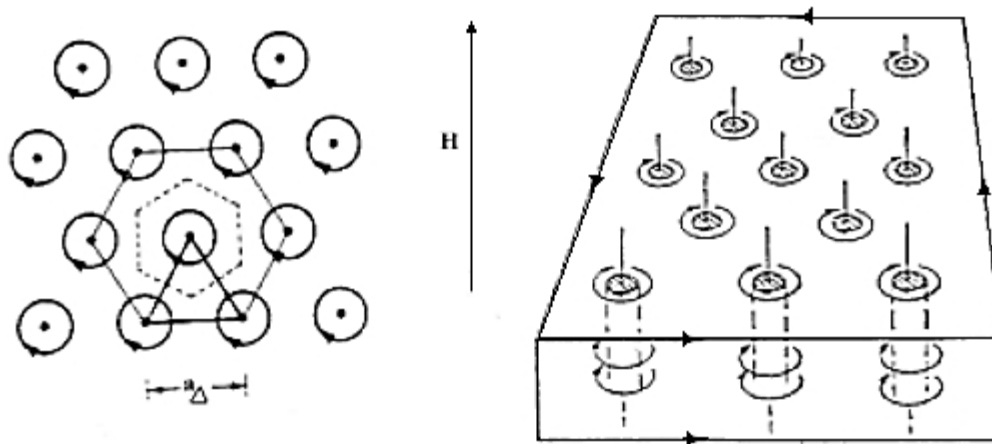


Fig. 2.6: Estrutura da rede de Abrikosov, mostrando o formato hexagonal da distribuição dos vórtices num supercondutor homogêneo. <sup>[27]</sup>

Os vórtices, no arranjo da rede de Abrikosov, estão separados por uma distância dada por

$$a_{\Delta} = 1,075 \sqrt{\Phi_0 / B} \quad (5)$$

Uma maneira de visualizar a rede de Abrikosov pode ser obtida através da técnica de microscopia eletrônica de tunelamento (STM). A figura 2.7 apresenta a técnica de STM aplicada a uma amostra de NbSe<sub>2</sub>, onde a distribuição das cores tendendo ao vermelho indica a existência de fluxo magnético no local.

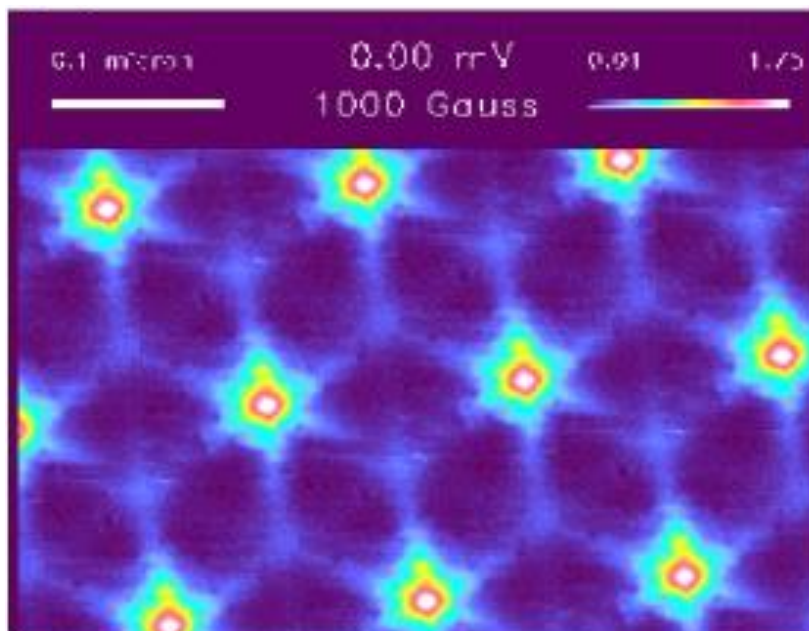


Fig. 2.7: Técnica de STM aplicada em uma amostra de NbSe<sub>2</sub>, indicando o arranjo de vórtices no seu interior. <sup>[19]</sup>

A densidade das partículas supercondutoras ou superpartículas ( $n_s$ ), as quais são responsáveis pela formação do estado supercondutor, tende a diminuir na região do vórtice. O máximo da penetração de campo magnético ocorre no centro do vórtice, no qual a supercondutividade local é suprimida.

A figura 2.8 representa a densidade de superpartículas e a penetração de campo magnético de acordo com a posição do núcleo de um vórtice. O raio do vórtice corresponde ao comprimento de coerência ( $\xi$ ) o qual varia entre 10 e 20Å [28]. O comprimento de penetração ( $\lambda$ ) de campo magnético varia aproximadamente de 1000 a 2000Å [28].

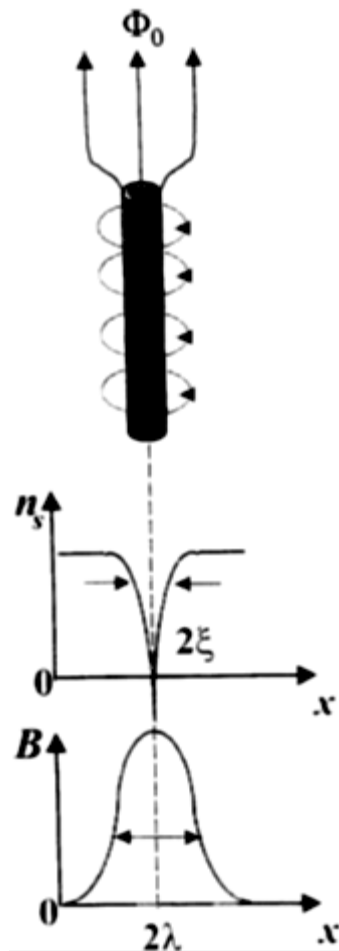


Fig. 2.8: Estrutura espacial de um vórtice em termos da densidade de superpartículas e da penetração do campo magnético. [30]

### 2.3 – Magnetizações ZFC, FC e remanência

Os efeitos de aprisionamento de fluxo magnético no interior de um supercondutor (*pinning*) podem ser evidenciados a partir de medidas de magnetização através das prescrições FC (*Field Cooled*), ZFC (*Zero Field Cooled*) e remanência.

Na prescrição FC o campo magnético é aplicado quando a amostra apresenta-se no estado normal. Após isso, a amostra é resfriada até atingir o estado supercondutor. A

medida pode ser realizada durante o decréscimo da temperatura (procedimento FCC – *Field Cooled Cooling*) ou na elevação da temperatura (procedimento FCW- *Field Cooled Warming*). Observam-se nestes procedimentos um momento diamagnético resultante da expulsão do fluxo magnético do interior da amostra, decorrente do efeito Meissner.

Já na prescrição ZFC é necessário que a amostra esteja no estado supercondutor, para que o campo magnético externo seja aplicado. Como a amostra já encontra-se no estado supercondutor, ocorrerá o efeito de blindagem magnética decorrente das supercorrentes que surgem na superfície da amostra, ocasionando uma resposta diamagnética.

Nas medidas de momento remanente resfria-se a amostra até a mesma entrar no estado supercondutor com o campo magnético aplicado, procedimento este similar à prescrição FC. Contudo, ao atingir uma determinada temperatura o campo magnético é removido. O sinal do momento magnético remanente tende a cair devido à dinâmica dos vórtices (*Flux Creep*), evidenciando a dependência deste com a capacidade de aprisionamento de fluxo magnético no interior do material.

A figura 2.9 apresenta resultados do comportamento do momento magnético em função da temperatura para uma amostra policristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , obtidos através das prescrições ZFC e FC e para um campo magnético de 5T. [25]

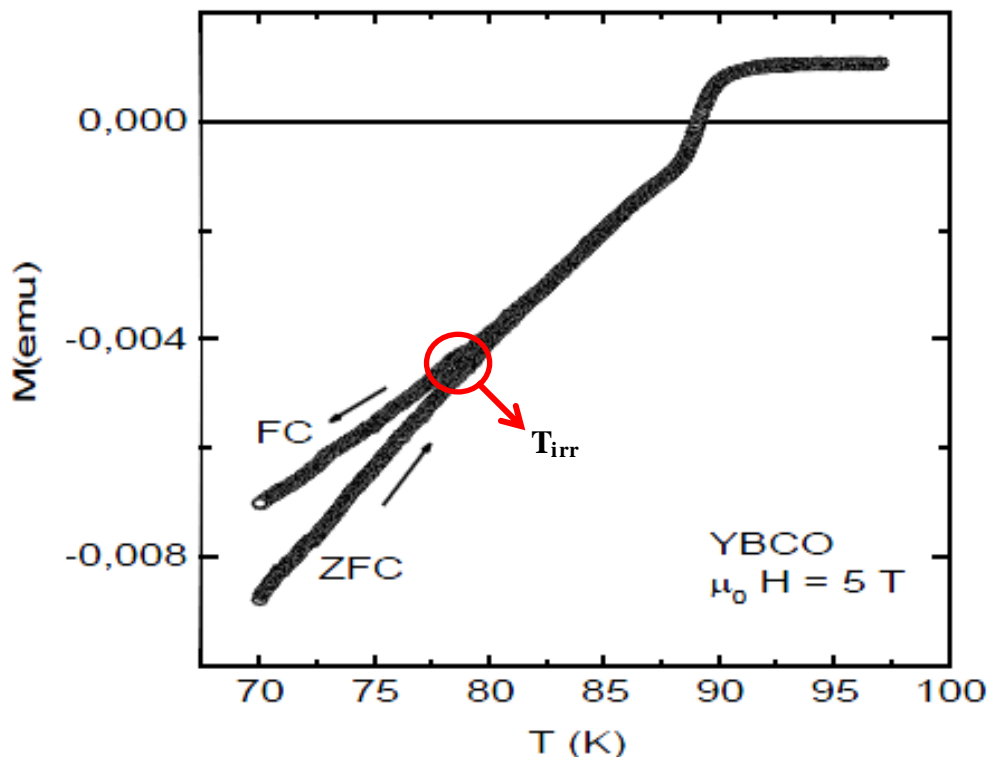


Fig. 2.9: Medidas do momento magnético em função da temperatura para uma amostra policristalina de Y123, através das prescrições ZFC e FC. [25]

## 2.4 – Linha de irreversibilidade magnética

Analisando a figura 2.9 é possível observar que a partir de uma determinada temperatura as curvas de magnetização ZFC e FC divergem. Logo, concluímos que a partir desta temperatura a magnetização passa de um estado reversível para um estado irreversível. Esta irreversibilidade magnética deve-se aos efeitos de aprisionamento de vórtices no supercondutor (*pinning*).

A temperatura em que ocorre essa divergência nos comportamentos ZFC e FC recebe o nome de temperatura de irreversibilidade magnética ( $T_{irr}$ ). Na figura 2.9 a  $T_{irr}$  é de aproximadamente 80K.

A  $T_{irr}$ , assim como o  $T_C$ , é fortemente influenciada pelo campo magnético aplicado. Portanto, é possível obtermos num diagrama do tipo  $H \times T$  a formação de uma linha que separa a fase magneticamente reversível, cujas temperaturas desta fase são acima da  $T_{irr}$ , da fase irreversível, com temperaturas inferiores. Esta linha que separa estas duas regiões recebe o nome de linha de irreversibilidade magnética (LIM).

A figura 2.10 mostra a LIM para uma amostra de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  texturizado, no qual o campo magnético foi aplicado nas direções paralela e perpendicular ao plano  $ab$ .

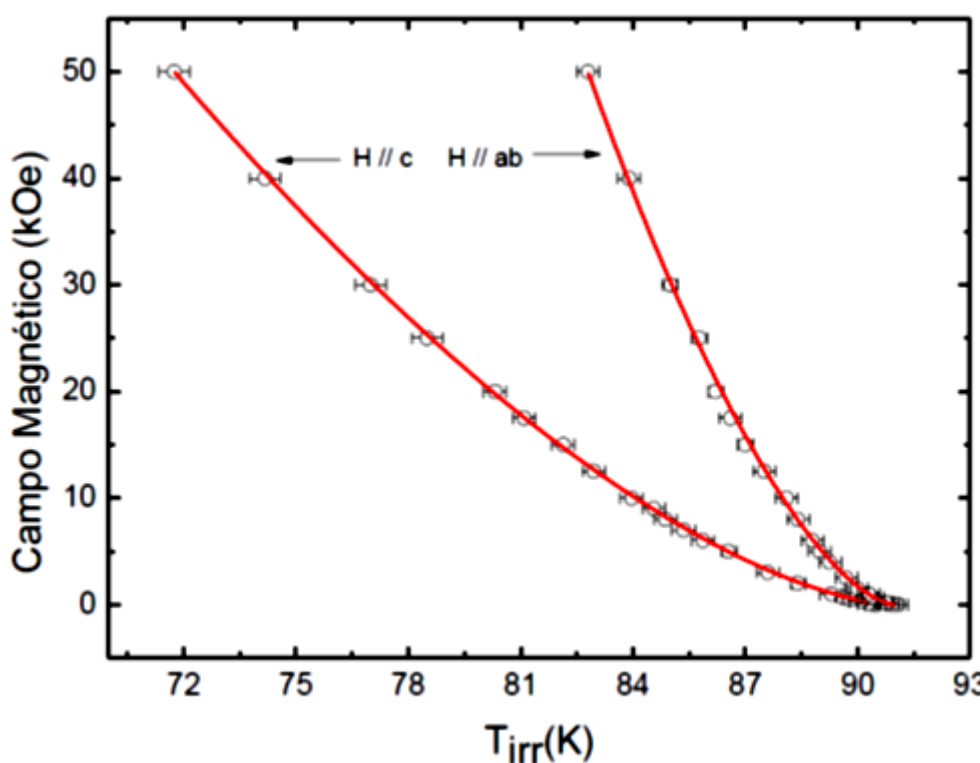


Fig. 2.10: LIM em uma amostra texturizada de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , para  $H//c$  e  $H//ab$ .<sup>[29]</sup>

M. P. A. Fisher<sup>[41]</sup> propôs um modelo no qual abaixo da LIM os vórtices têm sua mobilidade diminuída e apresentam-se como se estivessem congelados, sendo que essa região foi denominada de Vidro de Vórtices (*Vortex Glass*).

Por outro lado, acima da LIM, e devido à agitação térmica, os efeitos de *pinning* são reduzidos e os vórtices podem movimentar-se livremente. Essa região é denominada de líquido de vórtices. Assim, a LIM separa o estado misto em duas regiões, nos quais

em uma delas os efeitos de magnetização são reversíveis e na outra irreversíveis, como pode ser observado na figura 2.11.

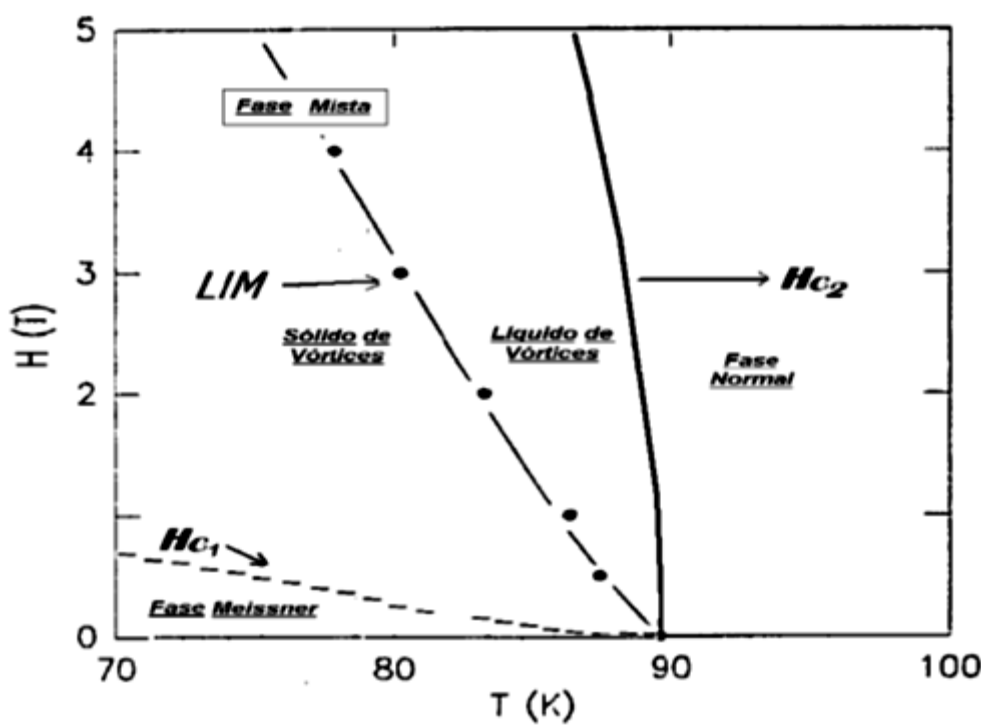


Fig. 2.11: Separação da fase mista, pela LIM, em duas regiões distintas: vidro de vórtices e líquido de vórtices.<sup>[30]</sup>

Uma possível interpretação para a LIM foi proposta por Y. Yeshurun e A. P. Malozemoff<sup>[3939]</sup>, baseado nas ideias de P. W. Anderson e Y. B. Kim<sup>[35]</sup> para o regime *Flux Creep*. Porém, neste caso, devido à baixa energia de ativação  $U_0$  e ao alto valor de  $T_C$ , característico dos HTSC, este regime foi chamado de *Flux Creep Gigante*.

Outro modelo interessante para a interpretação da LIM foi proposto por K. A. Müller e colaboradores<sup>[31]</sup>, no qual a LIM pode ser interpretada como uma linha que separa uma fase denominada vidro supercondutor<sup>[57]</sup> de outra fase onde os grãos estão desacoplados.

No modelo de interpretação da LIM conhecido como vidro supercondutor, para baixos valores de campo magnético a LIM pode ser descrita pela lei de potência apresentada na equação (6), proposta por J. R. L. de Almeida e D. J. Thouless<sup>[32]</sup>, cujo expoente previsto é de 3/2, sendo  $T_{irr}$  a temperatura de irreversibilidade magnética.

$$H = H_0 \left[ 1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right]^{\gamma} \quad (6)$$

Para altos campos magnéticos a LIM sofre uma transição para outra lei de potência, mostrada na equação (7), proposta por M. Gabay e G. Toulouse<sup>[33]</sup>, cujo expoente previsto é 1/2, sendo  $\beta$  uma constante com dimensão de campo magnético.



$$H = \beta \left[ 1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right]^{\gamma} \quad (7)$$

## 2.5 – Relaxação magnética

A relaxação magnética é oriunda de uma configuração de não equilíbrio na distribuição dos vórtices no interior do material supercondutor. Assim, caso ocorra, por um determinado processo, uma redistribuição dos vórtices no interior do supercondutor, teremos como consequência a variação do momento magnético em função do tempo.

Estas movimentações internas no arranjo dos vórtices podem ser causadas por vários motivos, tais como tunelamento quântico, vibrações mecânicas, e principalmente por processos de ativação térmica.

### 2.5.1 - O modelo de Anderson-Kim – Relação linear de $U(J)$

O conceito de ativação térmica foi sugerido por P.W. Anderson <sup>[34]</sup> e o modelo no qual este conceito está inserido foi proposto por P.W. Anderson e Y.B. Kim <sup>[35]</sup>, baseado no regime de *Flux Creep*. Este modelo prevê que no caso de uma configuração metaestável dos vórtices, dependendo da energia de aprisionamento  $U$ , estes podem se redistribuir nos centros de *pinning*, ocasionando uma variação temporal do momento magnético, mesmo que a densidade de corrente seja inferior à densidade de corrente crítica.

O modelo de Anderson-Kim sugere que a energia de ativação térmica necessária para que ocorra a movimentação dos vórtices dentro dos centros de *pinning* seja dada por

$$U = \frac{H_c^2}{8\pi} \xi^3 \quad , \quad (8)$$

onde  $\frac{H_c^2}{8\pi}$  é a energia de condensação por unidade de volume e  $\xi$  é o comprimento de coerência.

A barreira de potencial  $U$  tem uma dependência linear com a densidade de corrente, de forma que

$$U(J) = U_o \left( 1 - \frac{J}{J_c} \right) \quad , \quad (9)$$

onde  $J_c$  é a densidade de corrente crítica na ausência de efeitos de ativação térmica e  $U_o$  representa a barreira de potencial na ausência de forças dissipativas.

Versões posteriores desta teoria consideram uma dependência não linear de  $U(J)$ , cujo impacto se tornou evidente como o desenvolvimento da teoria do Vidro de Vórtices <sup>[41]</sup>. Estes resultados serão tratados na seção 2.5.2.

No trabalho de V.B. Geshkenbein e A.I. Larkin <sup>[36]</sup> foi proposta uma relação para o tempo entre as movimentações macroscópicas dos vórtices e  $U(J)$ , a partir da teoria do *Flux Creep*, a qual é descrita por

$$U(J) = K_B T \ln \left( \frac{t}{t_o} \right) \quad , \quad (10)$$

onde  $t_o$  é o tempo entre sucessivas movimentações dos vórtices,  $K_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do sistema. Assim, a partir das equações (9) e (10) pode se obter a densidade de corrente em função de  $U_o$  e  $t$ , ou seja,

$$J = J_{co} \left[ 1 - \frac{K_B T}{U_o} \ln \left( \frac{t}{t_o} \right) \right] \quad (11)$$

Esta equação é válida apenas no limite em que  $\left( \frac{K_B T}{U_o} \right) \ln \left( \frac{t}{t_o} \right) \ll 1$ , ou seja, quando o fator de *Flux Creep* é muito menor do que 1. Em baixas temperaturas, quando  $U_o$  é independente da temperatura, o termo de *Flux Creep* acarreta uma redução de  $J$  que é linear em relação à temperatura. Este modelo permite descrever os resultados de relaxação magnética apresentados por supercondutores convencionais de baixa temperatura crítica.

A figura 2.12 apresenta medidas de relaxação da magnetização ZFC em baixas temperaturas para uma amostra policristalina de  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , na qual é aplicado um campo magnético de 5 kOe. <sup>[37]</sup>

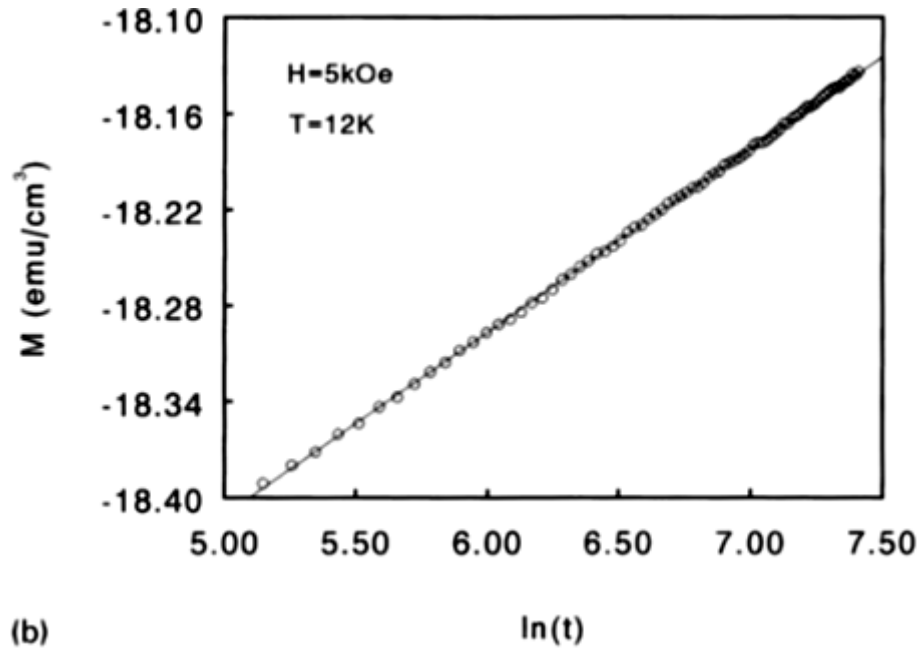
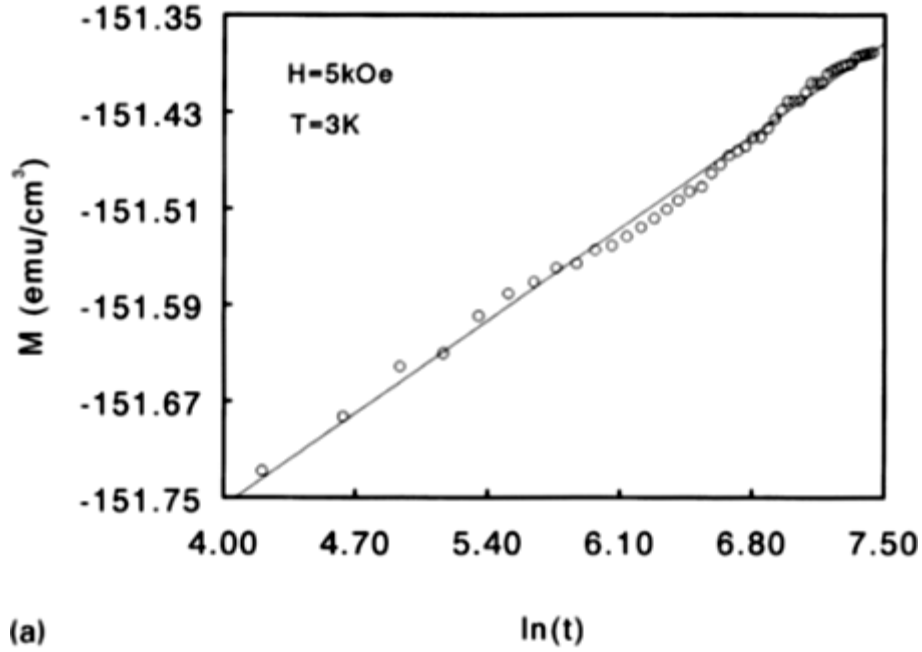


Fig. 2.12: Relaxação da magnetização ZFC em uma amostra supercondutora de  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , para (a)  $T=3\text{K}$  e (b)  $T=12\text{K}$ . <sup>[37]</sup>

Observa-se, em ambos os gráficos da figura 2.12, que a evolução temporal logarítmica da magnetização é consistente com o modelo de Anderson-Kim, a qual pode ser expressa por

$$M(t, T) = M_o(T) \left[ 1 - \left( \frac{K_B T}{U(T)} \right) \ln \frac{t}{\tau} \right] \quad , \quad (12)$$

onde  $\tau$  é o tempo entre os sucessivos saltos dos vórtices entre os centros de *pinning*.<sup>[37]</sup> Assim sendo, os dados experimentais apresentados na figura 2.12 descrevem uma relação linear entre a magnetização  $M$  e  $\ln(t)$ .

Todavia, para os supercondutores de alta temperatura crítica o comportamento logarítmico para a variação do momento magnético em função do tempo nem sempre é observado, como apresentado na figura 2.13, a qual descreve a relaxação magnética observada para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  na temperatura de 30K e com um campo magnético de 1T aplicado paralelamente ao eixo- $c$ .<sup>[38]</sup>

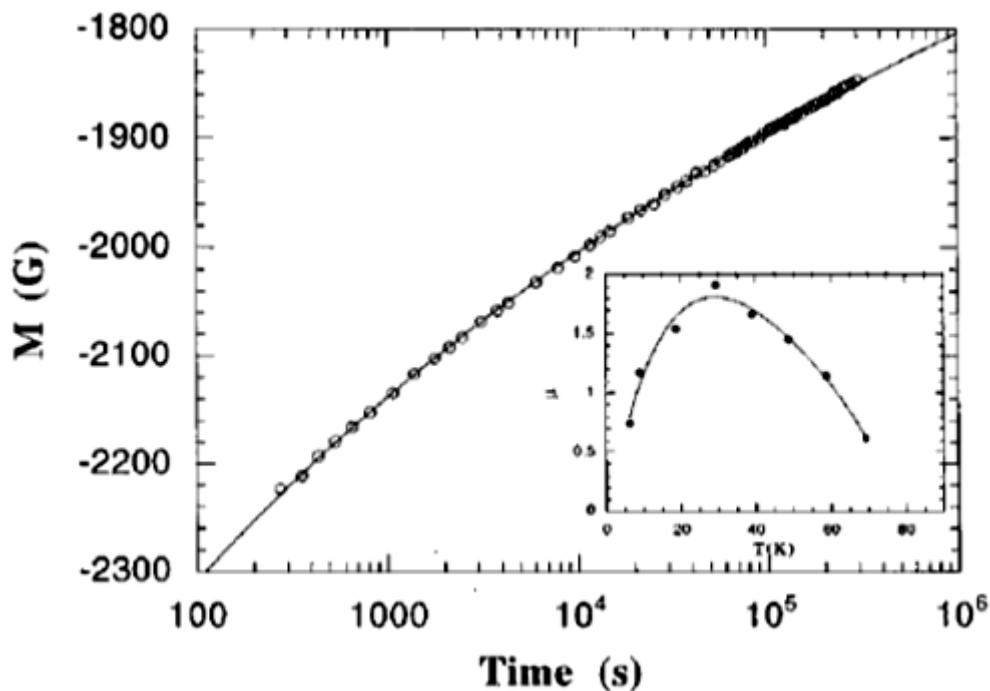


Fig. 2.13: Comportamento não linear do momento magnético em função do tempo, em escala logarítmica, observado em um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .<sup>[38]</sup>

Em casos como esse, o comportamento previsto pelo modelo de Anderson-Kim não é observado. Deste modo novos modelos são usados para descrever a evolução temporal do momento magnético, sendo o modelo *Collective Flux Creep*<sup>[40]</sup> um dos mais discutidos na literatura.

A figura 2.13 também apresenta a variação do coeficiente de extrapolação em relação à temperatura, para a aproximação do ajuste apresentado referente aos dados experimentais, segundo o modelo de *Collective Flux Creep*, o qual será descrito a seguir.

### 2.5.2 – Alternativa para o modelo de Anderson-Kim – Relação não linear de $U(J)$

Nos supercondutores de alta temperatura crítica a densidade de corrente  $J$  pode variar consideravelmente durante o processo de relaxação. Sendo assim, foi proposto um modelo chamado de *Flux Creep Gigante*, o qual se diferencia do *Flux Creep*

convencional principalmente na tentativa de descrever o comportamento dos supercondutores que possuem elevado valor de  $T_C$  e baixa energia de ativação  $U_o$ .<sup>[39]</sup>

A não linearidade de  $U$  com  $J$  sugere que os vórtices não se movimentem independentemente. Assim, admite-se que as linhas de fluxo magnético interagem coletivamente com os centros de *pinning*. Com essa ideia, M. V. Feigel'man e colaboradores<sup>[40]</sup> propuseram a teoria de *Flux Creep* Coletivo (*Collective Flux Creep*). Nesta teoria assume-se que o meio de movimentação é elástico e que o pacote de vórtices aumenta conforme a densidade de corrente crítica se aproxima de zero.

Para a teoria de *Flux Creep* Gigante a densidade de corrente é obtida via extrapolação do modelo de Anderson-Kim, na qual se obtêm

$$J(T, t) = \frac{J_{c0}}{\left[1 + \frac{\mu K_B T}{U_0} \ln\left(\frac{t}{t_0}\right)\right]^{\frac{1}{\mu}}}, \quad (13)$$

onde o expoente  $1/\mu$  é introduzido de modo a extrapolar, para longos intervalos de tempo, a equação (11) do modelo de Anderson-Kim. Por um lado, o modelo de vidro de vórtices, proposto por M. P. A. Fisher<sup>[41]</sup> prediz que  $\mu$  pode assumir qualquer valor menor do que 1. Por outro lado, outros autores<sup>[40, 42]</sup> predizem que  $\mu$  pode assumir diferentes valores entre 1/7 e 3/2.

Este modelo foi utilizado por Y. Yeshurun e A. P. Malozemoff<sup>[39]</sup> na interpretação da linha de irreversibilidade magnética (LIM) de um monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

## 2.6 – Efeito Meissner Paramagnético (PME)

O efeito Meissner paramagnético (PME) caracteriza-se pelo surgimento de uma resposta paramagnética contrária ao comportamento diamagnético, característico do efeito Meissner, em experimentos do tipo FC (*Field Cooled*). Este efeito também recebe outras denominações na literatura, como efeito Wohleben<sup>[43]</sup> e efeito anti-Meissner<sup>[44]</sup>.

As primeiras experiências nas quais o PME foi observado foram realizadas por P. Svendlindh e colaboradores<sup>[44]</sup>. Nestas experiências as medidas magnéticas foram realizadas em uma amostra policristalina de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ . A figura 2.14 apresenta curvas de magnetização em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado em uma amostra supercondutora policristalina de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , obtidas em um experimento segundo a prescrição FC.

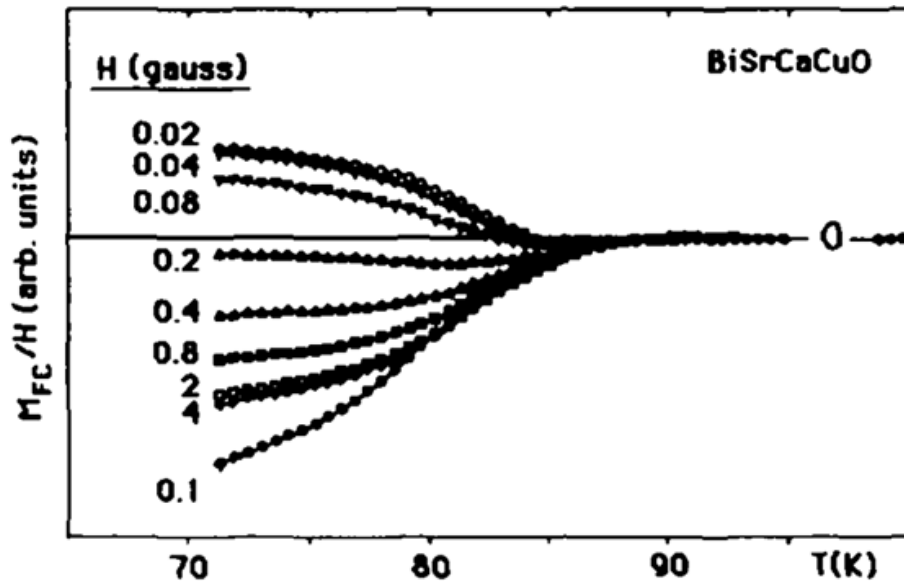


Fig. 2.14: Resposta paramagnética prevalecendo frente à resposta diamagnética em uma amostra supercondutora de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , sob determinadas condições de temperatura e campo magnético. <sup>[44]</sup>

É possível observar, a partir da figura 2.14, que o PME pode surgir a partir de determinados valores de campo magnético e que está diretamente relacionado com o estado supercondutor.

A partir da observação deste efeito, vários trabalhos têm sido realizados na tentativa de compreendê-lo. O PME é observado tanto nos supercondutores do tipo I, tais como o Nb e o  $\text{Nb}_3\text{Pt}$ , quanto nos sistemas do tipo II, como o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , entre outros. <sup>[45, 46, 47, 48, 49]</sup>

No supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  o PME pode ser observado em amostras policristalinas, monocristalinas e em filmes finos. <sup>[49, 43, 50]</sup> Este efeito apresenta um comportamento muito complexo, pois a intensidade da magnetização positiva depende drasticamente de determinadas variáveis, como temperatura, campo magnético aplicado e, em alguns casos, das condições de resfriamento do material.

A figura 2.15 apresenta medidas de magnetização FC realizadas em uma amostra monocristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . A figura 2.15 (a) mostra que para nenhum dos campos magnéticos a magnetização resultou paramagnética. Por outro lado, na figura 2.15 (b), a qual descreve a aplicação de campos magnéticos mais intensos, observa-se que a resposta diamagnética diminui à medida que o campo magnético aumenta, de modo que em 7T a resposta passa a ser paramagnética em temperaturas inferiores a aproximadamente 50K. <sup>[51]</sup>

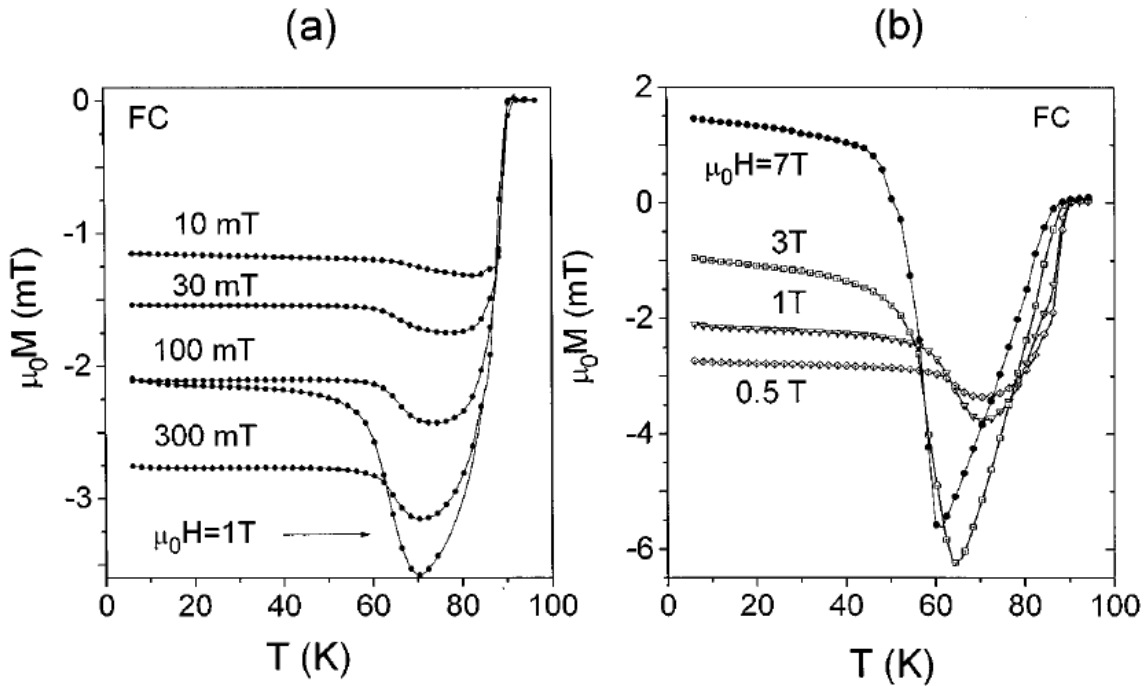


Fig. 2.15: Medidas de magnetização FC em relação à temperatura em uma amostra monocristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Na figura (a) nenhuma magnetização resultou paramagnética. Na figura (b) a magnetização em 7T passa a ser paramagnética em temperaturas inferiores a 50K. Neste caso o comportamento diamagnético passa a ser dominado pelo comportamento paramagnético à medida que o campo magnético aumenta. <sup>[51]</sup>

### 2.6.1 – Possíveis interpretações do PME

Visto que o PME contraria uma das principais características do estado supercondutor, o mesmo tem sido bastante investigado. Muitos modelos presentes na literatura foram propostos na tentativa de explicar este efeito. Trabalhos analíticos e simulações têm sido realizados na tentativa de compreender este controverso comportamento e também a sua evolução temporal. <sup>[52,53]</sup>

Mesmo havendo alguns modelos com interessantes tentativas de explicar o PME, nenhum pode ser considerado definitivo devido à complexidade do efeito, no qual se observam distintos comportamentos frente ao campo magnético aplicado, temperatura e condições de resfriamento.

A seguir serão descritos alguns dos principais modelos presentes na literatura para tentar explicar o surgimento do PME.

#### 2.6.1.1 – *Orbital Glass*

F.V. Kusmartsev <sup>[54]</sup> propôs um modelo que possui similaridade com o modelo de *Spin Glass* <sup>[55]</sup>, porém, como neste caso refere-se ao momento orbital, este recebeu o nome de *Orbital Glass*.

Este modelo propõe que o PME pode ser originado por correntes orbitais espontâneas formadas em anéis supercondutores granulares com junção Josephson de acoplamento negativo (junções  $\pi$ ).

Uma junção Josephson pode ser formada por dois materiais supercondutores separados por uma fina camada de material não supercondutor, de modo que este arranjo favorece a dinâmica de tunelamento quântico. Neste modelo a junção Josephson seria formada por dois grãos supercondutores separados por uma fina região de caráter magnético ou de um supercondutor cujo parâmetro de ordem seja não-convencional, por exemplo, com simetria do tipo *onda-d*.<sup>[56]</sup> Em ambos os casos faz-se necessário a existência de um elétron com spin *up* ou *down* nesta região. Assim, durante o processo de tunelamento, quando um par de Cooper atravessar o acoplamento Josephson, um de seus elétrons permutaria com o elétron existente na região entre os grãos supercondutores.

Devido à permuta entre os elétrons, a energia do acoplamento Josephson sofre uma troca de sinal de  $J$  para  $-J$  no Hamiltoniano da equação (14), ocasionando uma defasagem de  $\pi$  rad, surgindo então uma junção  $\pi$ .

$$H = \sum_{i,j}^N \frac{\alpha_{i,j}}{2} n_i n_j - \sum_{\langle ij \rangle}^N J_{i,j} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \quad (14)$$

O primeiro termo do Hamiltoniano da equação (14) representa a energia coulombiana e o segundo representa o estado de vidro supercondutor, proposto por C. Ebner e D. Stroud<sup>[57]</sup>, o qual se refere à frustração magnética associada às ligações fracas existentes entre os grãos supercondutores que estariam acoplados por efeito Josephson.

Os termos  $\theta_i$  e  $\theta_j$  são as fases do parâmetro de ordem e  $A_{i,j}$  é a integral de linha do potencial vetor  $\vec{A}$  entre o  $i$ -ésimo e o  $j$ -ésimo grão, tal que

$$A_{ij} = \frac{2e}{hc} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (15)$$

Devido à troca de sinal do acoplamento Josephson, correntes orbitais espontâneas surgem para preservar a fase da função de onda supercondutora e manter a quantização do fluxo magnético no interior do anel fechado. Todavia, essas correntes espontâneas originam um momento paramagnético cuja susceptibilidade magnética é descrita por

$$\chi = C \left( \frac{M_{or}}{H} - \frac{1}{4\pi} \right) \quad , \quad (16)$$

onde  $C$  é uma constante e  $M_{or}$  é o momento orbital induzido pelo anel.

Na equação (16) percebe-se que para baixos campos magnéticos o termo  $1/H$  prevalece, fazendo com que a susceptibilidade seja paramagnética. Porém, para altos



campos magnéticos este termo deixa de ser dominante e a susceptibilidade passa a ter caráter diamagnético.

Assim, este modelo não pode ser aplicado satisfatoriamente a todas as faixas de campo magnético, visto que o PME também é observado em altos campos magnéticos e neste caso a resposta paramagnética aumenta com o campo magnético. [49, 51] Este modelo também se restringe a sistemas granulares, de modo que não pode ser utilizado em todas as classes de materiais supercondutores. Este modelo foi utilizado para descrever o PME em supercondutores cerâmicos à base de bismuto. [58]

### 2.6.1.2 – Compressão de fluxo magnético

A. Koshelev e A. Larkin [59] propuseram um modelo no qual o PME tem origem devido à geometria da amostra e às condições de resfriamento.

Supondo um material supercondutor no formato de uma placa delgada, e com o campo magnético aplicado perpendicularmente à sua superfície, se o processo de resfriamento for realizado de forma inhomogênea, a região mais externa do material poderá atingir o estado supercondutor antes da região mais interna. Assim, a região externa pode expulsar o campo magnético tanto para fora do material quanto para uma região mais interna que ainda não se encontra no estado supercondutor, fazendo com que ocorra um cenário de compressão de fluxo magnético no seu interior.

A figura 2.16 esquematiza a geometria de uma placa delgada proposta neste modelo. Na região externa está indicada a supercorrente de blindagem  $J_{shield}$ . Já na região interna está representada a corrente  $J_c$  originada do fluxo magnético comprimido naquela região, devido à diferença de temperatura gerado pelo resfriamento inhomogêneo.

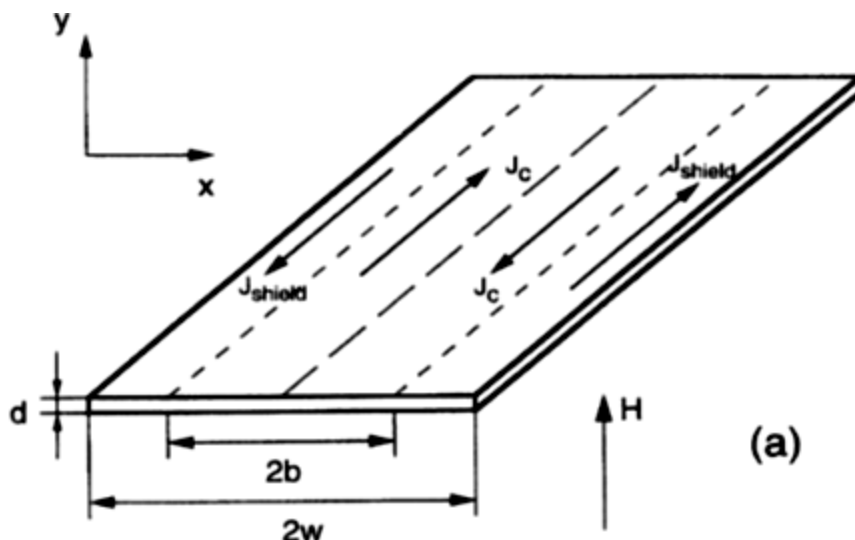


Fig. 2.16: Fina placa supercondutora, com destaque para as correntes  $J_{shield}$  e  $J_c$  originadas devido ao resfriamento inhomogêneo, com campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície. [59]

A equação (17) descreve a razão entre o momento magnético ( $M$ ) apresentado pela fina placa supercondutora, resfriada na presença de um campo magnético aplicado perpendicularmente à superfície, e o momento magnético no estado Meissner ( $M_M$ ), onde os termos  $b$  e  $w$  referem-se à parâmetros dimensionais da amostra, os quais podem ser visualizados na figura 2.16.

$$\frac{M}{M_M} = 1.44 \left[ -1 + f + \frac{1 - \frac{b}{w}}{2} \left( \ln \frac{1}{1 - \frac{b}{w}} - 0.31 \right) \right] \quad (17)$$

O termo  $M_M$  é dado por

$$M_M = \frac{Hw}{8d}, \quad (18)$$

onde  $d$  é a espessura da placa, como indicado na figura 2.16.

A figura 2.17 apresenta a dependência do momento magnético em um cenário de compressão de fluxo magnético no interior da placa supercondutora delgada, simulando o efeito de resfriamento inhomogêneo da mesma.

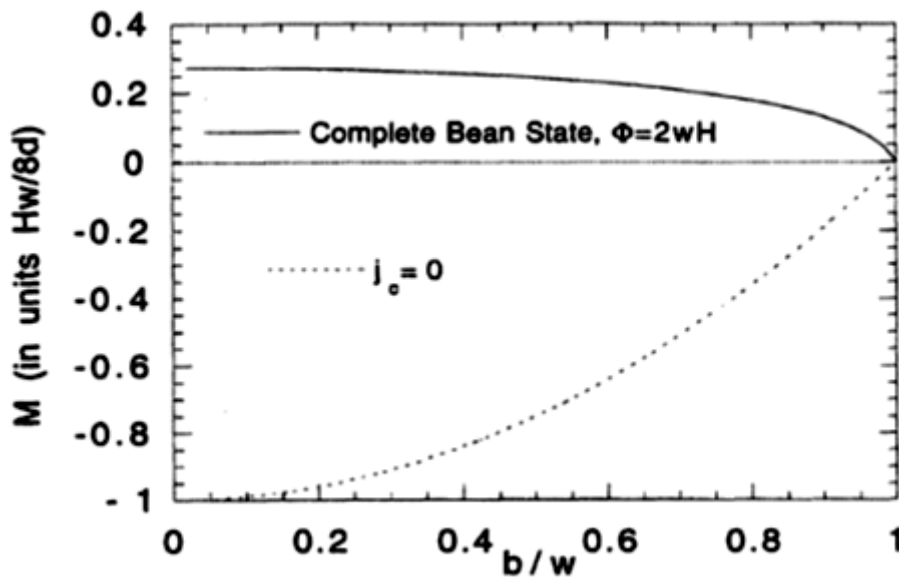


Fig. 2.17: Dependência do momento magnético em relação à geometria da amostra. <sup>[59]</sup>

A figura 2.17 ilustra o surgimento de momentos paramagnéticos correspondentes à existência do PME, na situação em que há compressão de fluxo magnético no interior do supercondutor. Nesta figura também é possível analisar o caso em que não há compressão de fluxo magnético no interior do material supercondutor, no qual a corrente  $J_C$  é zero. Neste caso o momento magnético resultante possui caráter diamagnético. Visto que este modelo descreve o surgimento de momentos paramagnéticos, o mesmo possui limitações quanto à intensidade do campo magnético

aplicado, pois prediz que o momento paramagnético tende a diminuir com o aumento do campo magnético aplicado.

Mesmo havendo limitações quanto à intensidade máxima do campo magnético aplicado, este modelo tem sido usado para explicar resultados experimentais obtidos em amostras supercondutoras de Nb <sup>[60]</sup> e YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> <sup>[49]</sup>. Outros modelos propostos também fazem uso da ideia da compressão de fluxo magnético proposto por A. Koshelev e A. Larkin, como veremos a seguir.

### 2.6.1.3 – Estado de vórtice gigante

Este modelo, proposto por V. V. Moshchalkov e colaboradores, <sup>[61]</sup> baseia-se na compressão do fluxo magnético no interior do supercondutor, semelhante ao modelo proposto por A. Koshelev e A. Larkin <sup>[59]</sup>.

Contudo, a análise quantitativa advém da solução linearizada da primeira equação de Ginzburg-Landau (GL) <sup>[62]</sup>, aplicada para as condições de contorno de um longo cilindro supercondutor com o campo magnético aplicado paralelamente à sua superfície lateral.

O modelo de vórtice gigante sugere que o PME possa ser originado a partir de um estado de vórtice gigante devido ao número quântico orbital ( $L$ ) fixo ser maior do que zero. Todavia, este regime ocorre devido à existência de um terceiro campo magnético crítico ( $H_{C3}$ ) originado na superfície da amostra. Este terceiro campo crítico também é uma solução auto consistente das equações GL.

O parâmetro de ordem supercondutor nucleado na superfície do material <sup>[63]</sup> pode ser expresso por

$$\Psi = |\Psi|e^{L\phi_0} \quad . \quad (19)$$

Assim, sendo  $L \neq 0$ , o parâmetro de ordem no contorno da amostra cresce aprisionando fluxo magnético no interior da mesma, possibilitando a ocorrência do PME, de modo semelhante ao modelo de compressão de fluxo magnético <sup>[59]</sup>.

A solução da primeira equação de GL para uma superfície cilíndrica, levando em consideração o parâmetro de ordem nucleado na superfície do material, dado pela equação (19), pode ser escrita como

$$E = \frac{e^*\hbar H}{2mc}(2N \pm L + L + 1) \quad , \quad (20)$$

onde  $H$  é o campo magnético,  $L$  é o número quântico orbital e  $N$  é um parâmetro que depende das condições de contorno, podendo assumir qualquer valor dentro do conjunto dos números reais.

Todavia, o estado de vórtice gigante é metaestável, porque em uma condição de mínima energia deve-se observar a rede de vórtice de Abrikosov, caracterizada por um quantum de fluxo magnético por vórtice.

A figura 2.18 ilustra a relação entre a energia do sistema e a razão entre o fluxo magnético aprisionado e o quantum de fluxo magnético, para diferentes valores do número quântico orbital  $L$ .

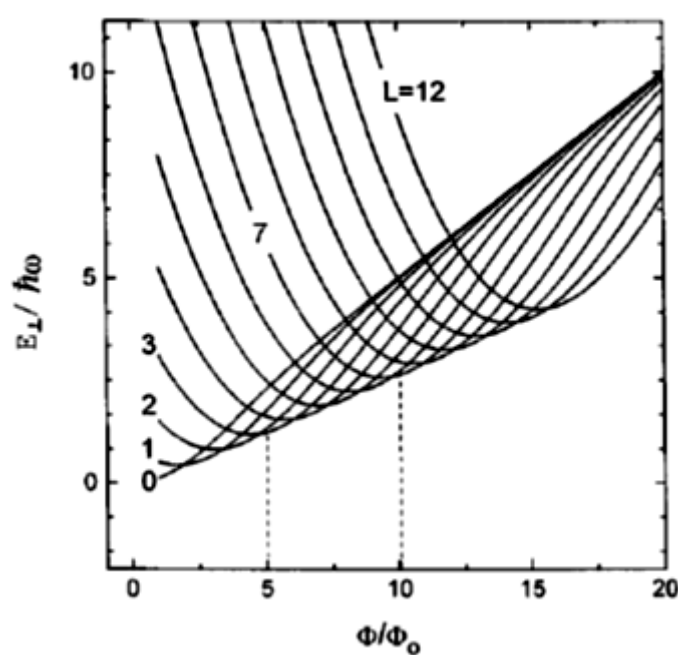


Fig. 2.18: Relação entre a energia e o fluxo normalizado para um supercondutor cilíndrico com o campo magnético aplicado paralelamente à superfície lateral. <sup>[61]</sup>

De acordo com a equação (20) e a figura 2.18, o estado de mínima energia ocorre quando  $L = 0$ . O modelo de estado de vórtice gigante foi utilizado por L. Pust e colaboradores <sup>[64]</sup> para descrever o surgimento do PME em discos de Nb, nos quais foram aplicados campos magnéticos de até 0,2T.

#### 2.6.1.4 – Efeitos de superfície

Utilizando ideias baseadas nos modelos de compressão de fluxo magnético e do estado de vórtice gigante, A. K. Geim e colaboradores <sup>[65]</sup> investigaram os resultados do PME obtidos em discos micrométricos de alumínio.

Os autores sugeriram que a origem do PME nas suas amostras se deve a efeitos de superfície das mesmas, também similar ao modelo de A. Koshelev e A. Larkin <sup>[59]</sup>. Assim, os efeitos da supercondutividade em um pequeno volume, comparável com os comprimentos de penetração ( $\lambda$ ) e coerência ( $\xi$ ), podem gerar diferentes quantidades e distribuições de vórtices no interior do material supercondutor.

Segundo os autores, com o decréscimo da temperatura o fluxo magnético capturado por  $H_{c3}$  é comprimido em um pequeno volume. Assim, essa compressão de fluxo magnético desenvolve uma configuração similar ao estado de vórtice gigante, porém na superfície do material supercondutor.

Neste modelo, bem como nos demais citados, o PME é suprimido com o aumento do campo magnético aplicado, fazendo com que a resposta diamagnética prevaleça em altos campos magnéticos.

## Capítulo 3 - Técnicas experimentais

### 3.1 - Crescimentos das amostras texturizadas

As amostras texturizadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  investigadas neste trabalho foram crescidas através dos métodos Bridgman e da semente (TSMT).

Uma das amostras utilizadas neste trabalho foi fabricada pela técnica Bridgman no Instituto de Ciência dos Materiais, sediado na Universidade Autônoma de Barcelona, na Espanha, com a colaboração dos pesquisadores Dr. Xavier Obradors, Dra. Teresa Puig e Dr. Pedro Rodrigues Júnior.

Um conjunto de amostras foi fabricado pela técnica *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT) em colaboração com o pesquisador Dr. Joan Josep Roa Rovira, no Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia Metalúrgica da Universidade de Barcelona, também na Espanha. Este conjunto de amostras foi crescido em colaboração da empresa DIOPMA, sediada também em Barcelona, a qual forneceu os pós precursores.

A seguir descreveremos resumidamente os procedimentos empregados para o crescimento das amostras.

A fim de distinguir as amostras investigadas, a tabela 1 identifica as amostras de acordo com a técnica de crescimento e a quantidade inicial de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  adicionada durante a preparação.

Tabela 1: Identificação das amostras analisadas.

Amostra	Técnica de crescimento	Quantidade inicial de Y211 (% em peso)
a1	Bridgman	~17
a2	TSMT	30
a3	TSMT	30
a4	TSMT	30

#### 3.1.1 - Amostra crescida pela técnica Bridgman

A amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  foi inicialmente preparada através de uma reação em estado sólido envolvendo pós de alta pureza de óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), carbonato de bário ( $\text{BaCO}_3$ ) e óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), misturados na proporção 1Y:2Ba:3Cu.

Para melhorar as propriedades supercondutoras do material, durante a etapa de crescimento adicionou-se a fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  na forma de finas partículas. O pó resultante depois de misturado, macerado e prensado no formato de uma pastilha cilíndrica, foi sinterizado entre 900 e 950°C por 16 horas em atmosfera de oxigênio. Em seguida a amostra sinterizada de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  foi cortada na forma de uma barra e suspensa verticalmente em um forno, o qual foi aquecido a uma temperatura acima do ponto de fusão (1010°C), em atmosfera de oxigênio.

No interior do forno a barra foi deslocada com uma taxa constante, em torno de 1 mm/h, através de uma região com um gradiente de temperatura longitudinal de

aproximadamente 20°C/cm. O deslocamento da amostra foi mantido até a mesma estar em 900 °C. A seguir foi feito um lento resfriamento até 400 °C, aproximadamente, para garantir a transição estrutural que ocorre em torno de 700 °C.

Por fim, a amostra foi mantida em torno de 400 °C em fluxo de oxigênio por um intervalo de 96 horas, e a seguir foi feito um resfriamento final até a temperatura ambiente.

Maiores detalhes sobre o processo de fabricação desta amostra podem ser encontrados na tese de doutoramento de F. T. Dias <sup>[14]</sup>.

### **3.1.2 - Amostra crescida pela técnica *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT)**

As amostras precursoras foram preparadas de forma semelhante à descrição da seção anterior. Porém, junto com a fase  $Y_2BaCuO_5$  também foi adicionado 1% em peso de  $CeO_2$ , com o objetivo de aumentar a viscosidade do sistema durante o processo de fusão, evitando com isso a perda de líquido durante esta etapa.

Estas fases precursoras de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  e  $Y_2BaCuO_5$ , juntamente com o  $CeO_2$ , depois de misturadas nas proporções desejadas foram maceradas e prensadas na forma de pastilhas cilíndricas. As amostras prensadas foram sinterizadas numa temperatura de 950°C por 24 horas. Em seguida a amostra foi texturizada sobre um substrato de  $CeO_2$ . Para o processo de texturização foram utilizadas, como sementes, amostras texturizadas de  $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crescidas pelo método Bridgman.

Por fim, após as amostras serem texturizadas, estas passaram por um tratamento de oxigenação de 5 dias em fluxo contínuo numa temperatura de 420 °C.

Maiores detalhes sobre o processo de fabricação destas amostras podem ser encontrados na tese de doutoramento de F. T. Dias <sup>[14]</sup>.

## **3.2 – Preparação das amostras para medidas de difração de raios-X, transição resistiva e magnetização**

As amostras texturizadas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  foram cortadas com o auxílio de uma serra de diamante no formato de pequenos paralelepípedos.

As análises de difração de raios-X foram realizadas sem maiores necessidades de preparação.

Para as medidas de transição resistiva, os contatos elétricos foram fabricados com o auxílio da técnica de *sputtering* utilizando alvo de prata e uma máscara de polietileno. Para reforçar os contatos elétricos foi utilizado epóxi de prata antes e depois da fixação de fios de platina para realizar a ligação da amostra ao sistema de medida.

Antes de serem instaladas nos magnetômetros, para realizar as medidas de momento magnético e relaxação magnética, cada amostra foi fixada em um porta-amostra com graxa de vácuo para evitar vibrações indesejáveis durante o processo de medida, evitando com isso a obtenção de valores incorretos.

Todos os resultados foram corrigidos pelo sinal magnético do porta-amostra empregado.

### **3.2.1 – Medidas de transição resistiva**

As medidas de transição resistiva foram realizadas com  $H//ab$ ,  $I//ab$  e  $H\perp I$ , assim com para  $H//c$  e  $I//ab$ . Em todas as configurações de campo magnético e corrente usou-se uma corrente alternada de valor RMS igual a 2 mA.

O criostato utilizado para as medidas de resistividade elétrica é um Superveritemp fabricado pela Janis Research Company. O criostato é construído em inox, sendo formado por um *dewar* externo para nitrogênio líquido, um intermediário para hélio líquido e um anticriostato no qual está instalada a cana de medidas.

### **3.2.2 – Medidas de relaxação magnética**

As medidas de relaxação magnética foram realizadas em dois equipamentos distintos. A maioria das medidas apresentadas neste trabalho foram realizadas com o auxílio de um magnetômetro do tipo SQUID, fabricado pela Quantum Design, e instalado no Laboratório de Magnetismo e Supercondutividade do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Estas medidas foram desenvolvidas em colaboração com os pesquisadores Jacob Schaf e Paulo Pureur.

O referido equipamento permite aplicar campos magnéticos com intensidade de até 5T. A figura 3.1 apresenta o esquema geral do magnetômetro de SQUID, o qual é composto por uma parte de controle e uma parte criogênica.



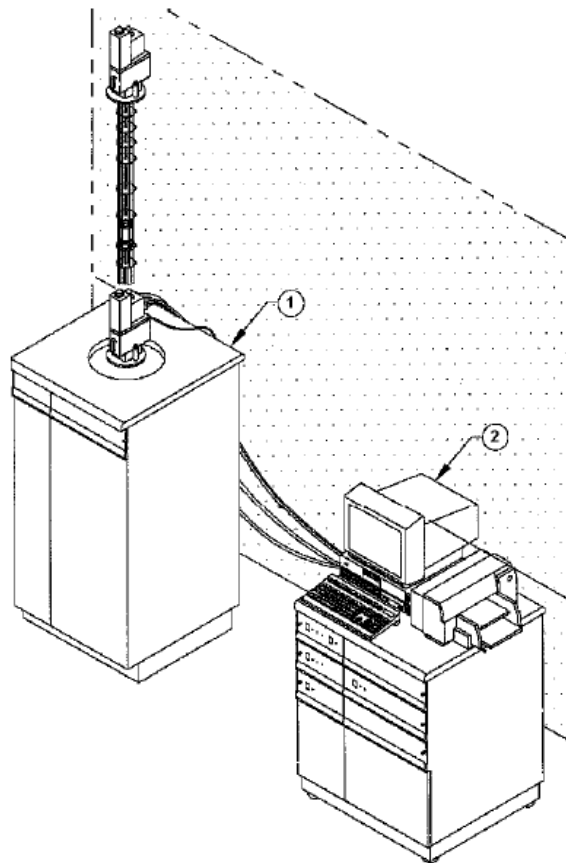


Fig. 3.1: Estrutura geral do magnetômetro de SQUID, onde a parte (1) corresponde ao sistema criogênico e a parte (2) ao sistema de controle eletrônico. <sup>[14]</sup>

Na parte criogênica têm-se um criostato superisolado, no qual está contido o magneto supercondutor, o sensor de SQUID, o sistema de termometria, válvulas de controle de temperatura, entre outros. Dentro deste sistema também há o compartimento onde se encontra a amostra, assim como o sensor de temperatura, bobinas de captação de sinal magnético, haste de transporte, etc.

A figura 3.2 ilustra o mecanismo que constitui uma parte do sistema criogênico.

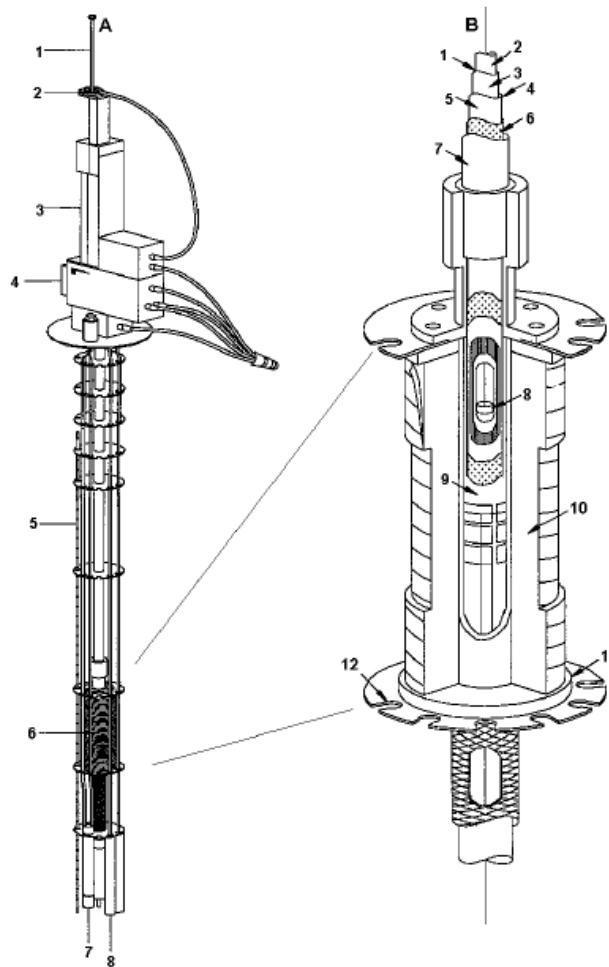


Fig. 3.2: Partes do sistema criogênico do MPMS constituído por: A) 1- cana de medidas, 2- rotor, 3- transporte da amostra, 4-Sonda, 5- Sensor de nível de He, 6- Solenóide supercondutor, 7- Impedância para fluxo de He, 8- cápsula do Squid. B) 1- Câmara da amostra, 2- Compartimento da amostra, 3- Folha 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. <sup>[14]</sup>

Uma parcela menor das medidas de magnetização foi realizada no Dresden High Magnetic Field Laboratory, em Dresden, na Alemanha, em colaboração com os pesquisadores Frederik Wolff Fabris e Erik Kampert.

Para estas medidas foi utilizado um PPMS da Quantun Design com capacidade de aplicação de campos magnéticos de até 14T. Este equipamento é formado por um sistema de controle e por um sistema criogênico, semelhante ao descrito na figura 3.1.

A figura 3.3 ilustra parte deste equipamento, a qual compõe o sistema criogênico.

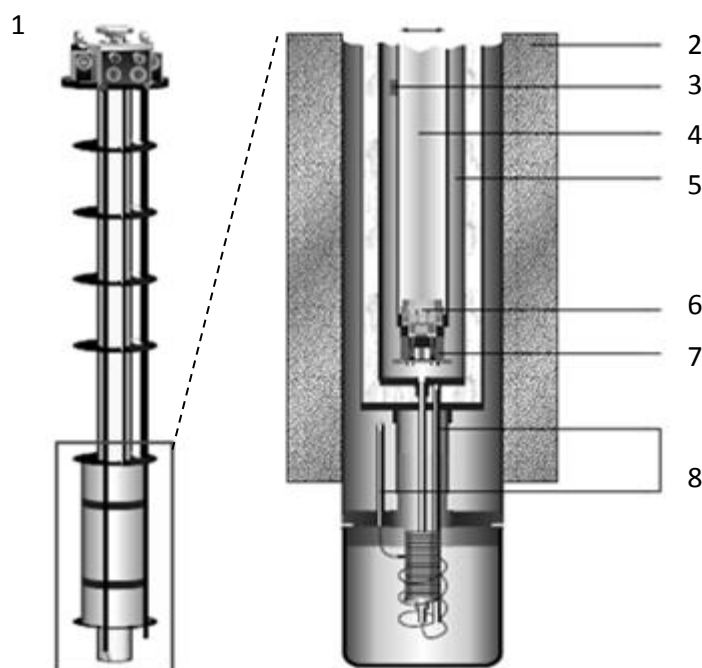


Fig. 3.3: Partes do sistema criogênico do PPMS constituído por: 1- sonda, 2- magneto, 3- sistema de termometria, 4- câmara da amostra, 5- parede de isolamento térmico, 6- puck, 7- calefator e 8- sistema de impedância. <sup>[66]</sup>

### 3.3 – Preparação das amostras para análise por microscopia

A preparação das amostras e as análises por microscopia foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica, da Divisão de Metrologia de Materiais, do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), localizado em Duque de Caxias-RJ, em colaboração com os pesquisadores Bráulio Archanjo e Andréa Campos.

Para a análise por microscopia foi selecionada uma amostra crescida pelo método Bridgman, denominada amostra a1, e outra pelo método *Top Seeding Melt-Texturing*, denominada amostra a2, de acordo com a descrição da tabela 1. Após as amostras serem cortadas no formato de pequenos paralelepípedos, as superfícies foram lixadas e polidas para melhorar o contraste e aumentar o plano focal das mesmas. As amostras foram lixadas com a utilização de uma polítriz de baixa rotação, na qual foram usadas lixas na seguinte ordem de granulometria:

- Amostra Bridgman: 15, 9, 3, 1 e 0,5 $\mu\text{m}$ .
- Amostra *Top Seeding Melt-Texturing*: 6, 3, 1 e 0,5 $\mu\text{m}$ .

Por fim, ambas as amostras foram polidas com uma polítriz de baixa rotação, sendo utilizado um feltro com suspensão de diamante cuja granularidade é de 0.06 $\mu\text{m}$ .

Com o objetivo de se obter amostras com espessura nanométrica, condição necessária para a análise por microscopia eletrônica de transmissão, utilizou-se a técnica de feixe de íons focalizados (FIB). Para a referida técnica foi utilizado um microscópio

eletrônico de varredura de alta resolução SEM/FIB Nova NanoLab 600 da Fei Company, sendo este um microscópio de feixe duplo que consiste de um feixe de elétrons e outro de íons de gálio. Neste conjunto tem-se tanto o feixe de elétrons com resolução espacial de até 1.1nm, quanto o feixe de íons de gálio com resolução espacial de até 7nm, espaçados angularmente em 52°.

Imagens da amostra podem ser obtidas tanto pelo feixe de elétrons, quanto pelo feixe de íons. Contudo, com o feixe de íons também é possível realizar cortes, desbastes e deposição de metais. Neste microscópio estão acoplados sistemas de injeção de gás de carbono e platina (C GIS e Pt GIS), o manipulador Omniprobe e o detector de EDS (*Energy dispersive X-rays spectroscopy*).

A figura 3.4 apresenta o equipamento descrito, explicitando algumas partes fundamentais para a nanomanipulação de amostras.

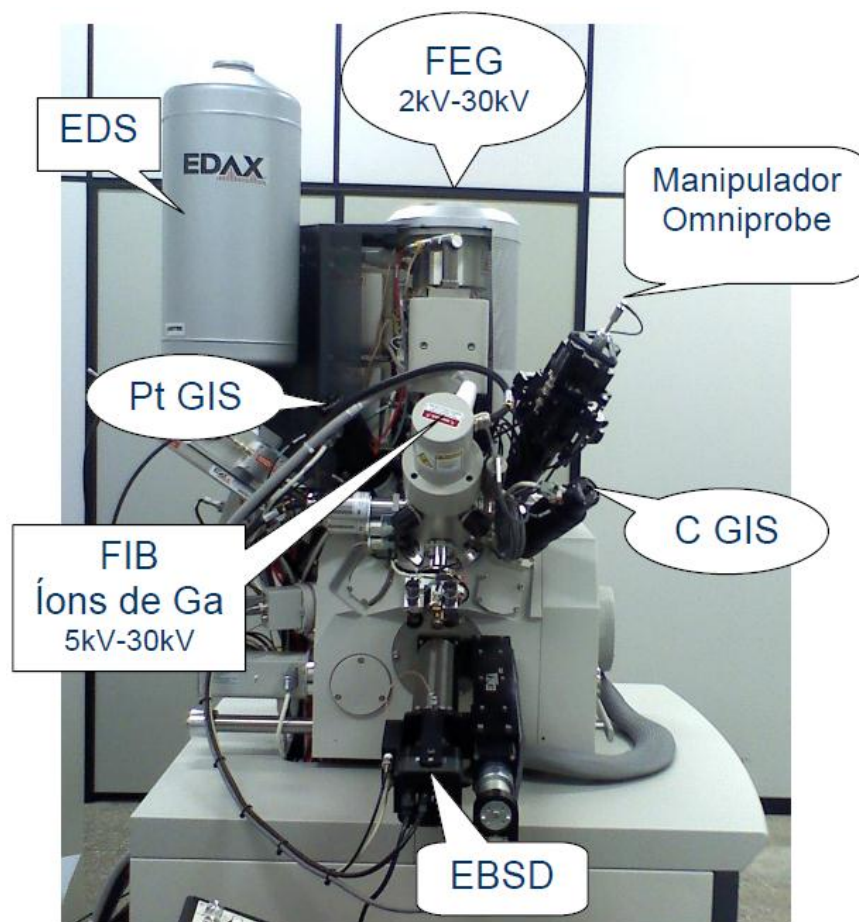
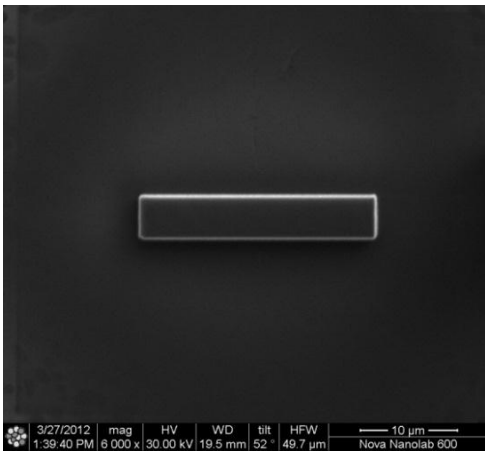
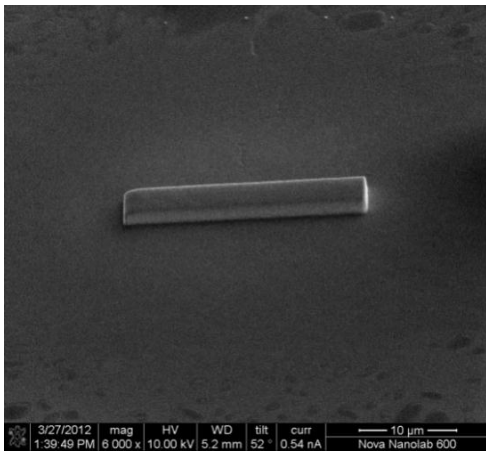


Fig. 3.4: Imagem representativa do SEM/FIB Nova NanoLab 600, explicitando a distribuição de algumas das principais partes constituintes.

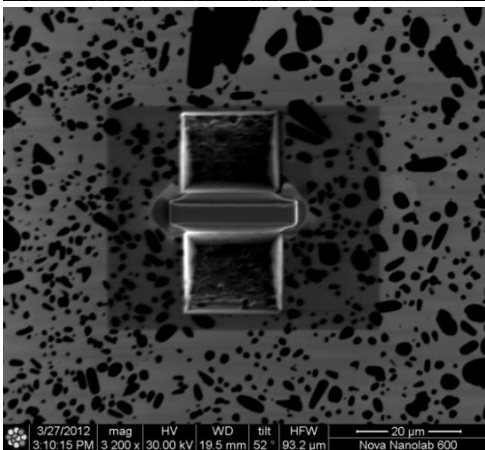
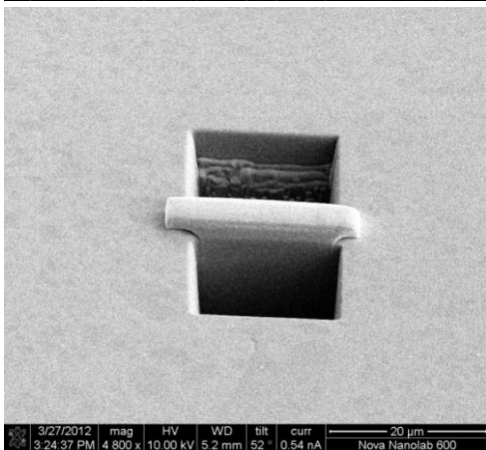
A figura 3.5 descreve o processo de extração e preparação da amostra nanométrica a partir do interior da amostra *Top Seeding Melt-Texturing*.

A seqüência de imagens a seguir parte da amostra original até o processo final para obtenção de espessuras nanométricas. As imagens do lado esquerdo foram obtidas com feixe de elétrons, enquanto que as do lado direito foram obtidas com o feixe de íons, sendo ambos os casos com detecção de elétrons secundários.

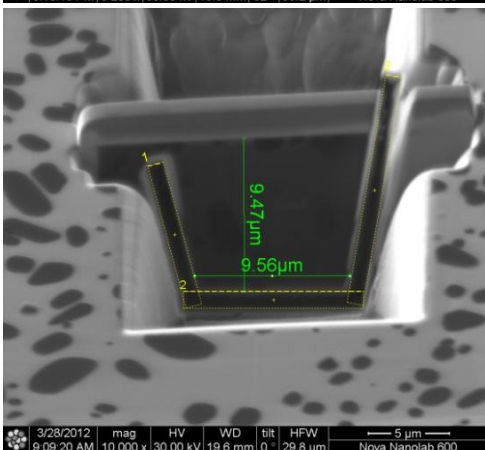
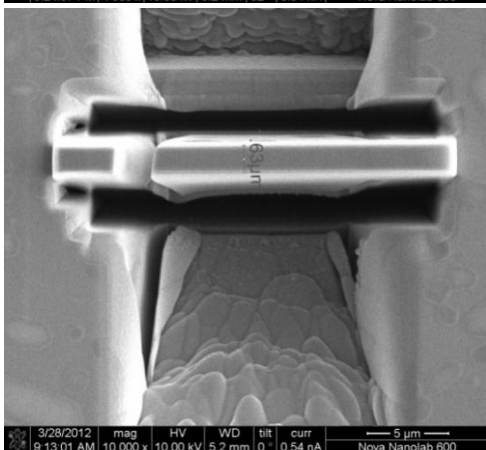
Feixe de elétrons	Feixe de íons	Comentário
-------------------	---------------	------------



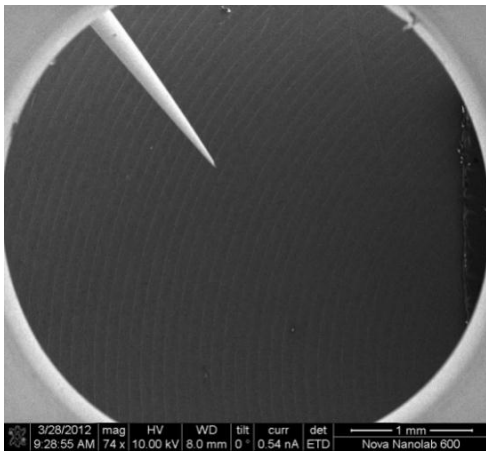
Deposição de Pt com feixe de íons para proteção da lamela



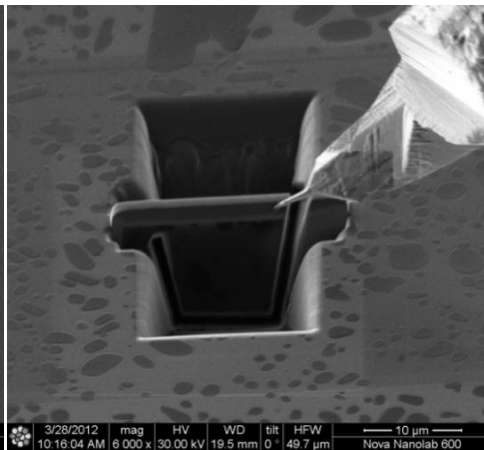
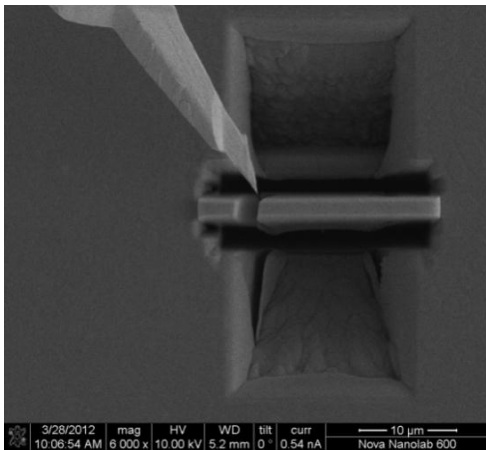
Corte de 10 μm de profundidade



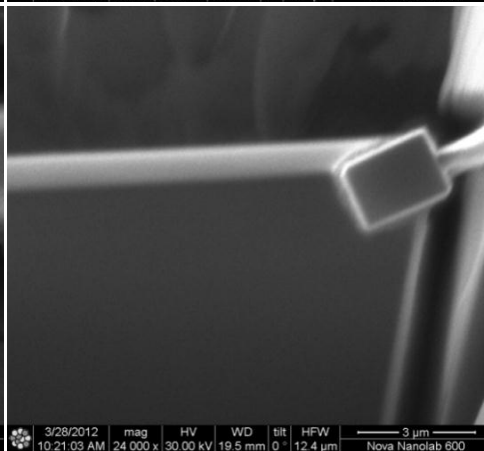
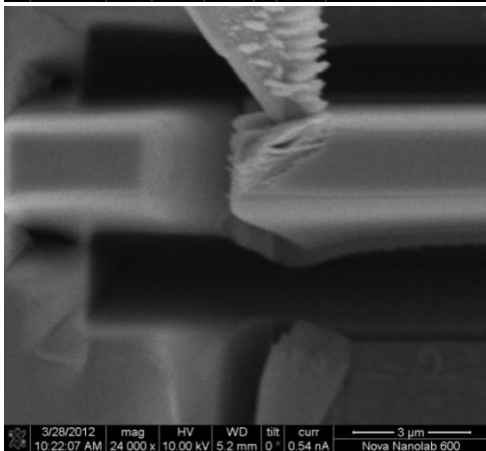
Corte no contorno da lamela



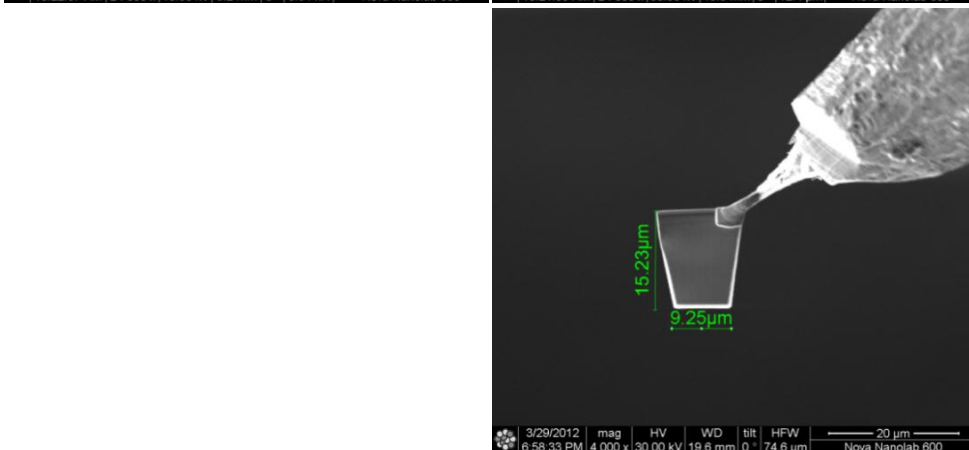
Inserção do manipulador



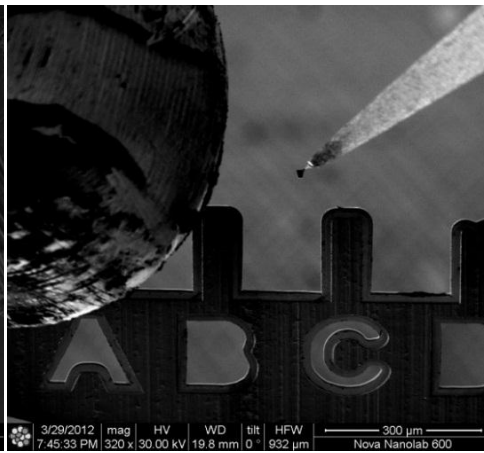
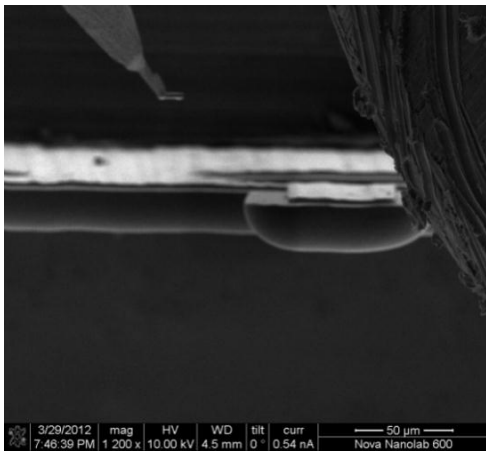
Aproximação do manipulador da lamela



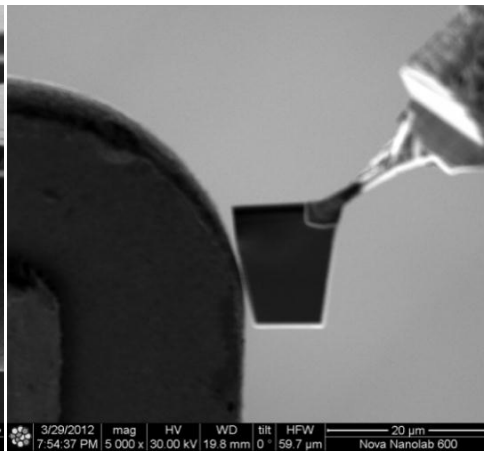
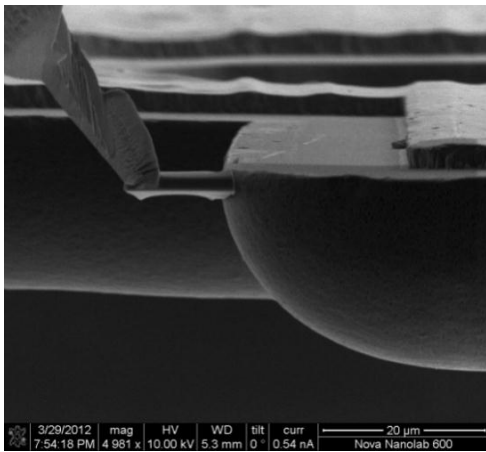
Fixação do manipulador na lamela através da deposição de Pt



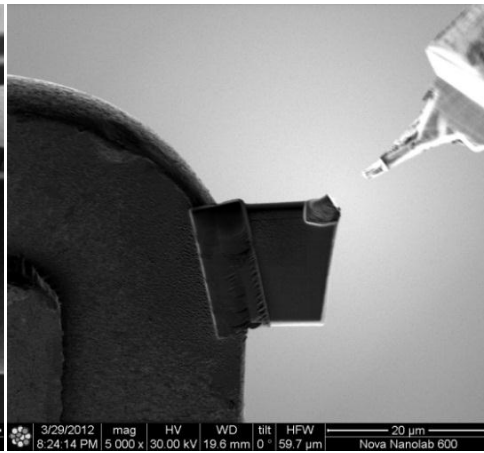
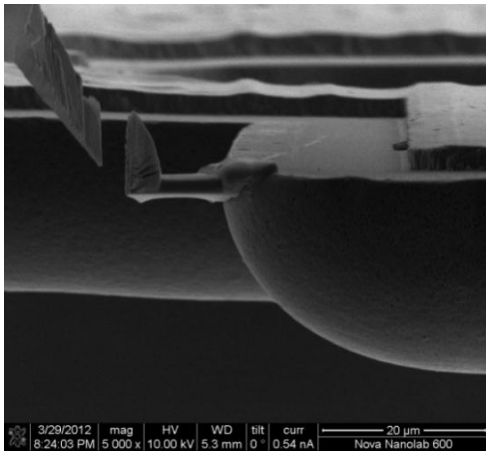
Lamela retirada da amostra original



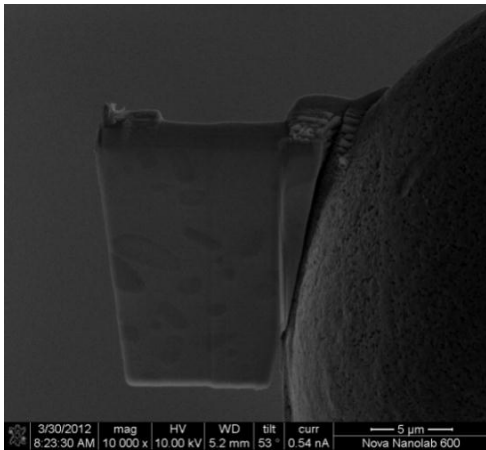
Aproximação da amostra no *grid*: na região superior é possível ver o sistema de deposição de platina (Pt GIS)



Aproximação da amostra no *grid* de transmissão



Lamela fixada no *grid*



Lamela sendo desbastada

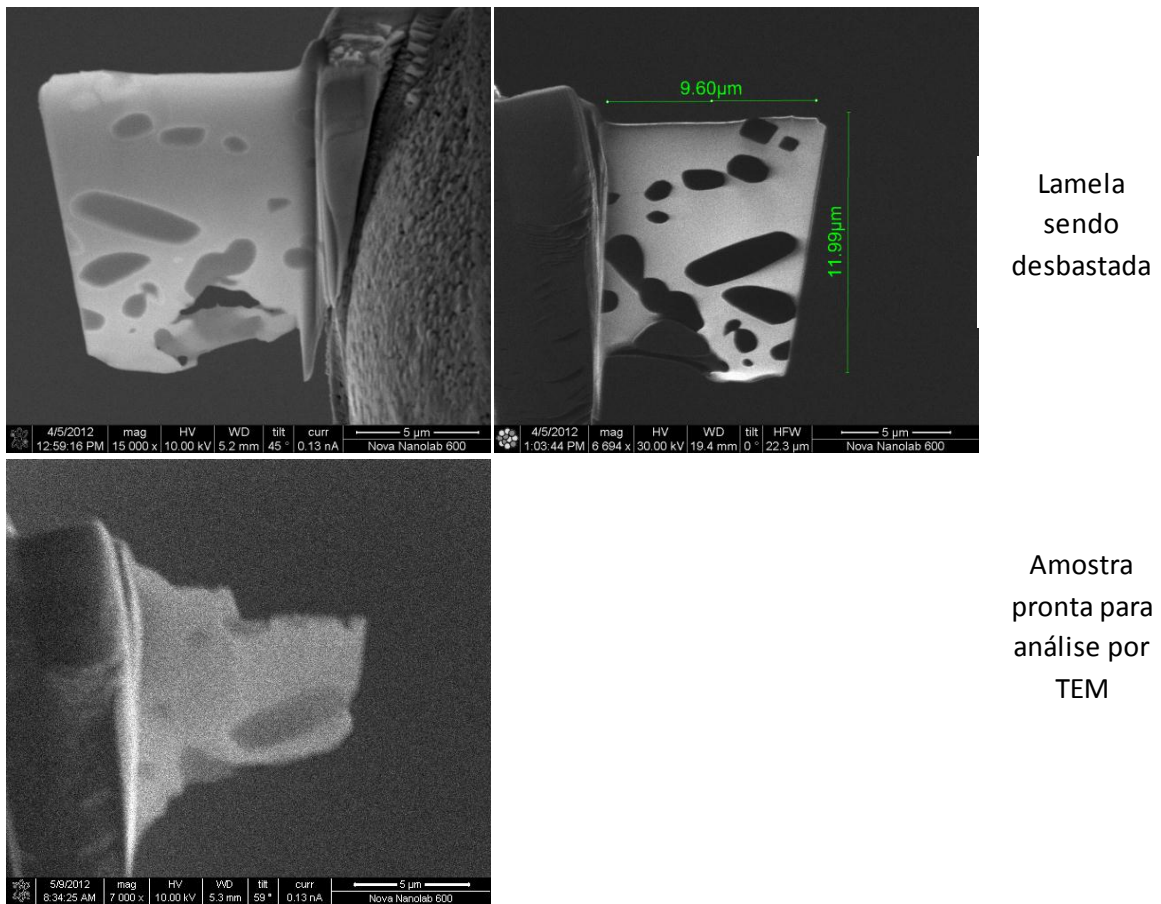


Fig. 3.5: Sequência de imagens referentes à extração e preparação da amostra com espessura nanométrica a partir da amostra crescida pela técnica *Top Seeding Melt-Texturing*.

O processo de extração e preparação da amostra nanométrica obtida do interior da amostra Bridgman transcorreu da mesma forma como realizado com a amostra *Top Seeding Melt-Texturing*, de modo que a figura 3.5 também é representativa para esta amostra.

### 3.3.1 – Análise por microscopia

Após serem lixadas e polidas, as amostras Bridgman e TSMT foram analisadas por microscopia óptica, tanto no modo *Bright Field* (BF), quanto em *Dark Field* (DF), com magnificação de até 500x.

As propriedades morfológicas e elementares destas amostras foram observadas com um microscópio SEM/FIB Nova NanoLab 600.

A caracterização morfológica ocorreu pela técnica de SEM, na qual foi utilizada a detecção de elétrons secundários. A análise elementar foi realizada através da técnica de EDS, através da obtenção de espectros em determinadas regiões e também por mapas de composição química.

As estruturas internas das amostras foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Estas análises foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico TitanTM 80-300kV, da Fei Company. Este microscópio destaca-



se por trabalhar com filamento por efeito de campo e energia de até 300keV. Com este equipamento é possível obter uma resolução espacial de até 0,8Å.

## Capítulo 4 - Resultados experimentais: Análise difrativa e microscópica

### 4.1 - Introdução

As técnicas de microscopia atuam como importantes ferramentas de investigação morfológica e estrutural de materiais em geral. As análises microscópicas são responsáveis pela descrição de diversas propriedades supercondutoras do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

O conhecimento sobre o acoplamento dos grãos supercondutores, a morfologia e a estrutura do material, além da distribuição de fases secundárias na matriz supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , através de técnicas de microscopia óptica e eletrônica, podem fornecer relevantes resultados sobre o aprisionamento de vórtices no supercondutor.

Para melhor compreensão dos resultados obtidos a partir das análises de microscopia, faz-se necessário conhecer a estrutura cristalográfica das amostras analisadas neste trabalho. Para isso, a estrutura cristalográfica das amostras a1 (Bridgman) e a2 (TSMT) foram investigadas a partir da técnica de difração de raios-X (XRD – *X-rays diffraction*), utilizando radiação de  $\text{Cu-K}_\alpha$ .

A figura 4.1 (a) mostra o difratograma obtido por XRD da amostra a1 e a figura 4.1 (b) referente à amostra a2, o qual pode ser interpretado como um resultado representativo para as demais amostras crescidas pelo método TSMT.

Nestes difratogramas é possível observar o alto alinhamento cristalográfico dos grãos supercondutores orientados perpendicularmente ao eixo-*c* em ambas amostras, o qual é característico dos materiais supercondutores crescidos pela técnica de texturização. Algumas caracterizações microscópicas, que serão apresentadas a seguir, vão ao encontro dos difratogramas apresentados na figura 4.1.

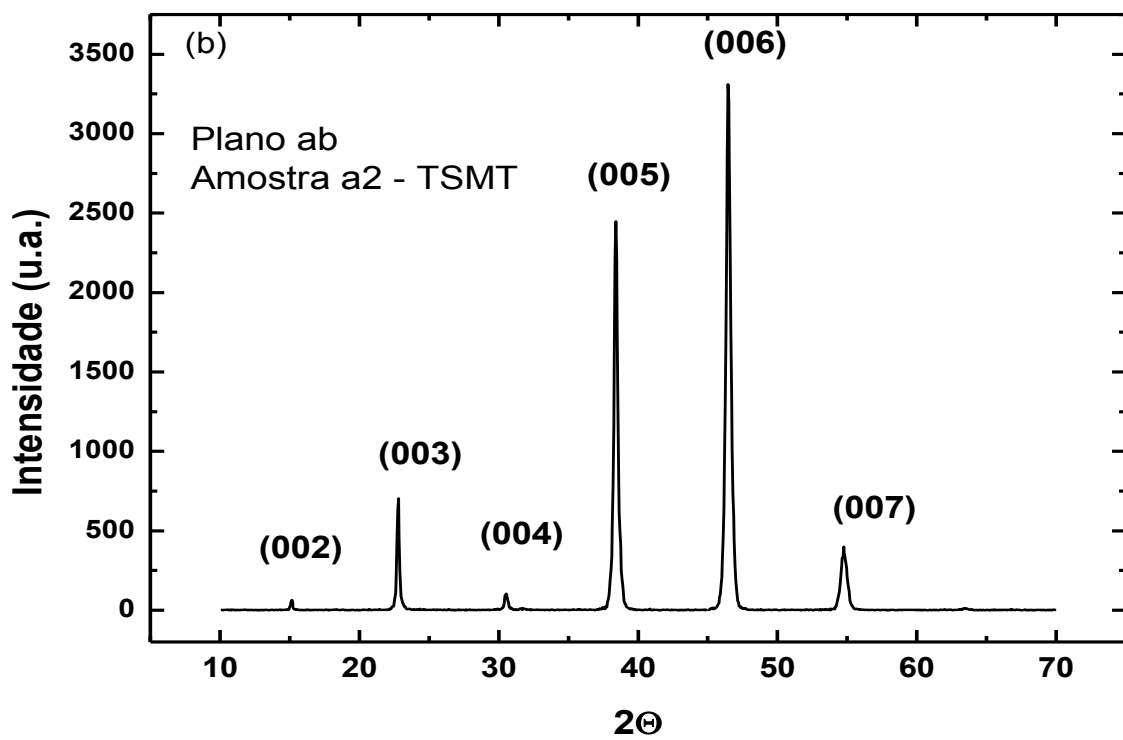
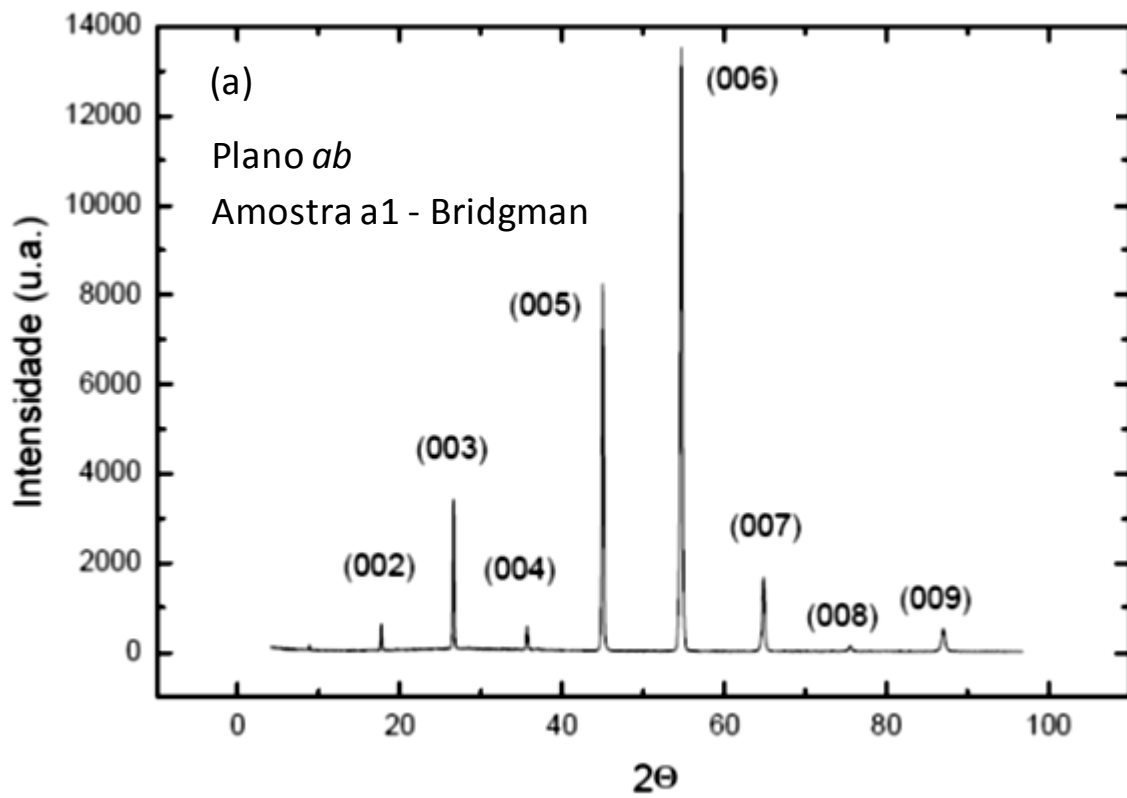


Fig. 4.1: Difratoograma de raios-X com a respectiva indexação (*hkl*) dos planos difratados da amostra (a) Bridgman e (b) TSMT.

## 4.2 - Microscopia óptica

A figura 4.2 apresenta a superfície da amostra TSMT (*Top Seeding Melt-Texturing*) antes e depois dos processos de lixamento e polimento. O mesmo vale para a figura 4.3, referente à amostra Bridgman. Estas imagens foram obtidas através de microscopia óptica, tanto no modo *Bright Field* (BF), quanto em *Dark Field* (DF).

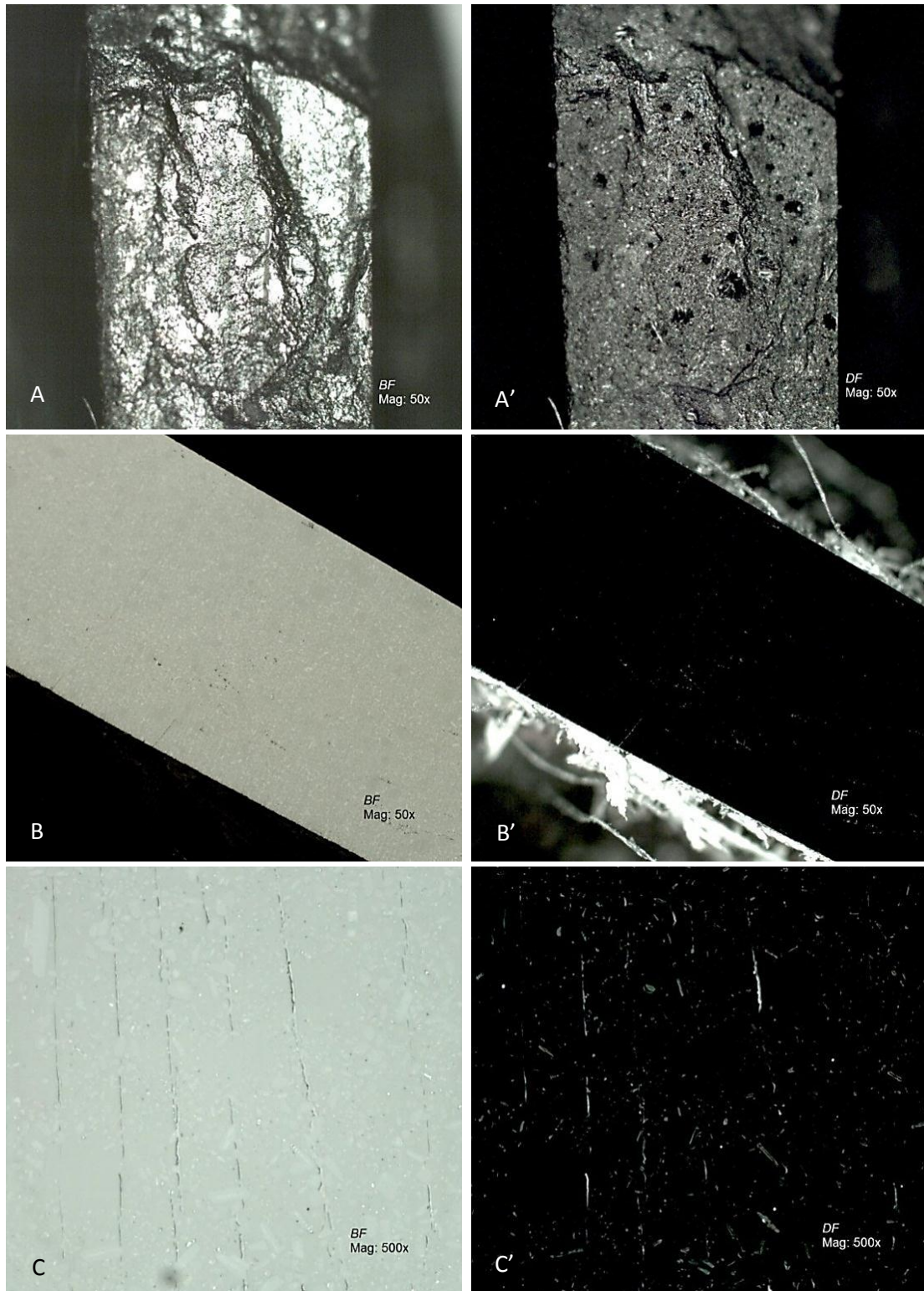


Fig. 4.2: (A) Superfície original da amostra TSMT, (B) superfície após o processo de lixamento e polimento e (C) superfície após o processo de lixamento e polimento, porém com maior magnificação. As imagens com os identificadores com apóstrofo (A', B' e C') foram obtidas no modo *Dark Field*, nas respectivas regiões.

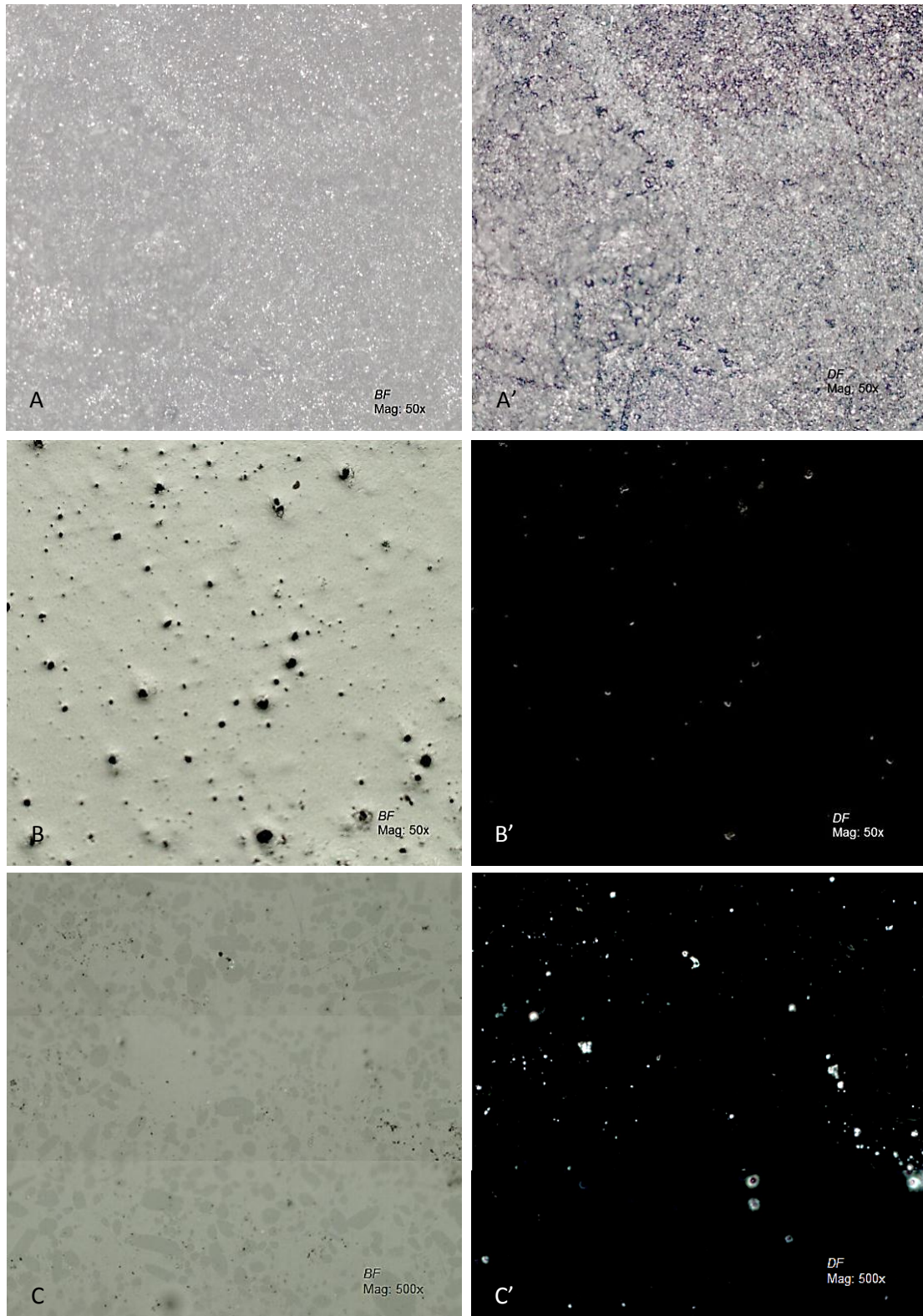


Fig. 4.3: (A) Superfície original da amostra Bridgman, (B) superfície após o processo de lixamento e polimento e (C) superfície após o processo de lixamento e polimento, porém com maior magnificação. As imagens com os identificadores com apóstrofo (A', B' e C') foram obtidas no modo *Dark Field*, nas respectivas regiões. As linhas horizontais na imagem (C) são artefatos oriundos da sobreposição de imagens e, portanto, não representam nenhuma característica morfológica da amostra.

Observam-se, nas imagens (A) e (A'), das figuras 4.2 e 4.3, que as superfícies originais das amostras eram extremamente irregulares.

Após os processos de lixamento e polimento as superfícies das mesmas ficaram praticamente planas, como podem ser vistas nas imagens (B) e (B') das figuras 4.2 e 4.3.

Precipitados, dispersos na matriz supercondutora, tornaram-se visíveis, como mostra a imagem (C) das figuras 4.2 e 4.3. Nas imagens (C) e (C') da figura 4.2 pode-se observar a formação de rachaduras paralelas ao longo do supercondutor. As mesmas podem ter origem devido ao *stress* térmico sofrido durante a fase de crescimento, comum a este tipo de material. [8]

### **4.3 – Microscopia eletrônica**

#### **4.3.1 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning electron microscopy*)**

As imagens por SEM também foram obtidas com o microscópio de feixe duplo SEM/FIB Nova NanoLab 600.

As figuras 4.4 e 4.5 mostram, respectivamente, a superfície das amostras TSMT e Bridgman. Na figura 4.4 pode-se observar com mais detalhes a formação de rachaduras espaçadas de aproximadamente 15 $\mu$ m, também observadas por microscopia óptica, como apresentado na figura 4.2.

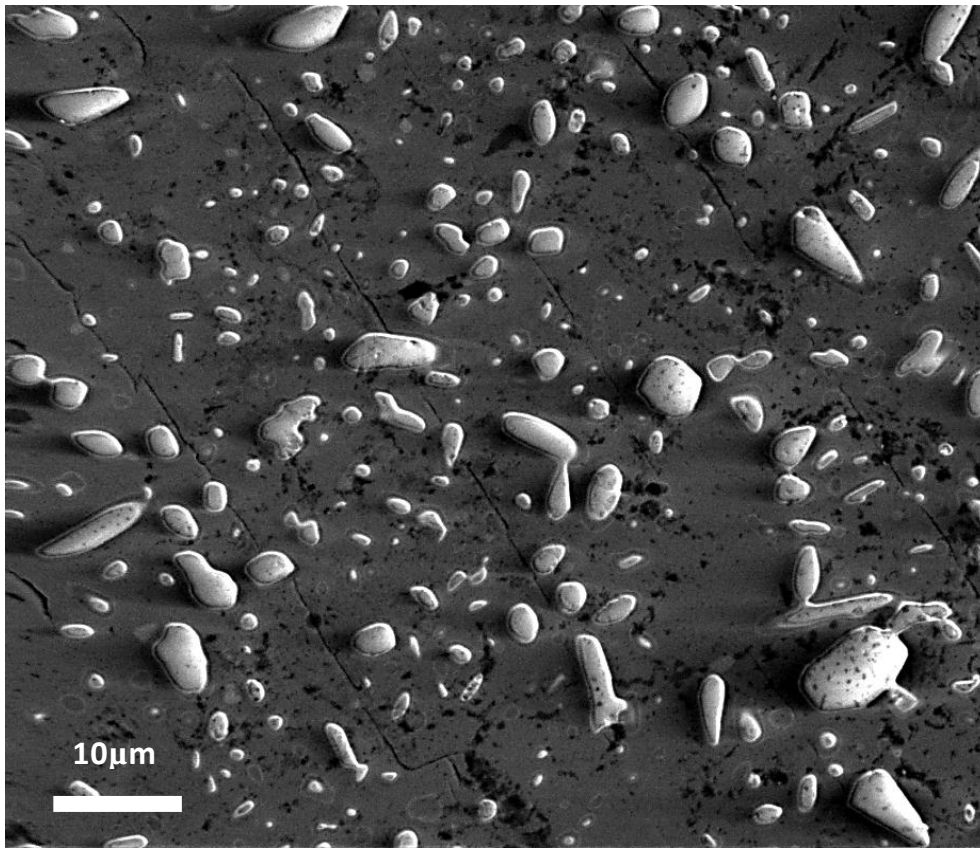


Fig. 4.4: Superfície da amostra TSMT (*Top Seeding Melt-Texturing*) analisada através da técnica SEM.

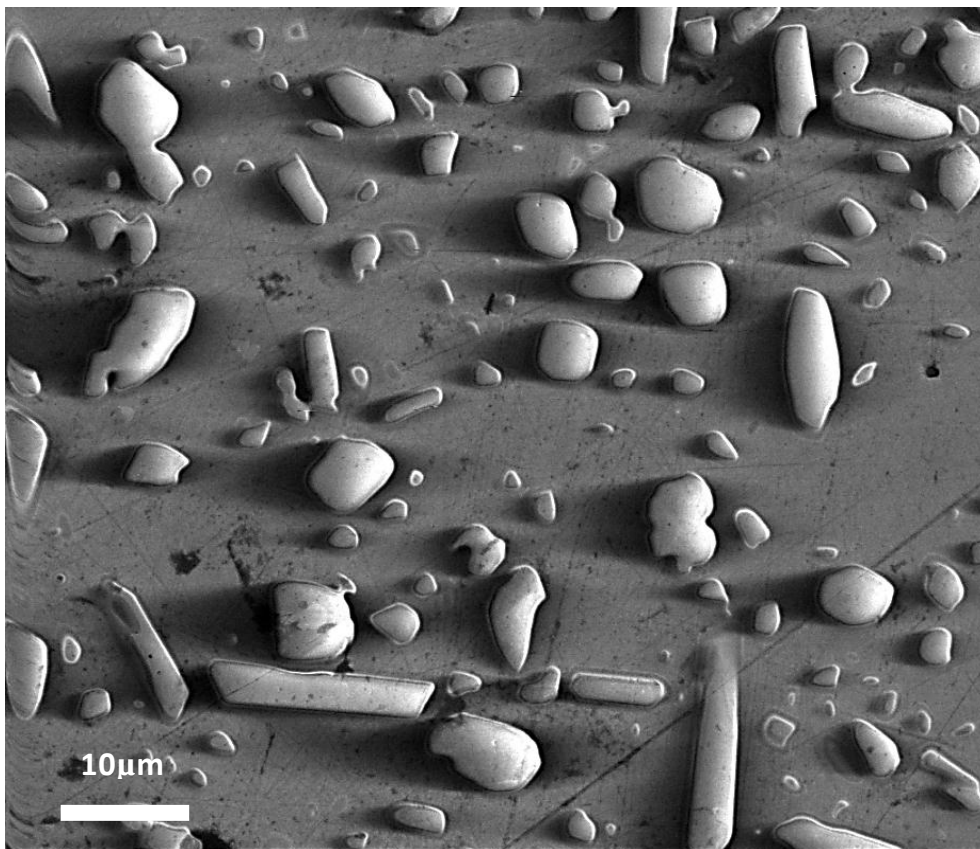


Fig. 4.5: Superfície da amostra Bridgman analisada através da técnica SEM.



Nas figuras 4.4 e 4.5 é possível observar a existência de precipitados dispersos aleatoriamente na matriz supercondutora, com variados tamanhos e formatos. Porém, os grãos de  $Y_2BaCuO_5$  da amostra TSMT apresentam-se mais refinados, se comparados com os grãos da mesma fase na amostra Bridgman.

#### **4.3.2 – Espectrometria por energia dispersiva de raios-X (EDS – *Energy dispersive X-rays spectroscopy*)**

Com o objetivo de identificar as fases dispersas na matriz supercondutora, foram obtidos espectros de energia e mapas químicos pela técnica de EDS, utilizando o mesmo microscópio no qual foram obtidas as imagens de SEM. As análises por EDS foram realizadas nas amostras Bridgman e TSMT.

Com esta técnica é possível identificar os possíveis elementos químicos presentes no material, através da emissão de raios-X característicos de cada elemento gerados durante transições entre níveis de energia.

A figura 4.6 apresenta a imagem da região analisada na amostra TSMT e os mapas químicos dos elementos precursores utilizados na fabricação desta amostra. A presença de um determinado elemento químico é analisada a partir da diferença de contraste entre regiões de cada mapa químico, onde um grande contraste pode representar uma grande concentração deste elemento químico. Nas imagens da figura 4.6 foram destacadas 4 áreas, as quais são utilizadas na interpretação dos mapas químicos.

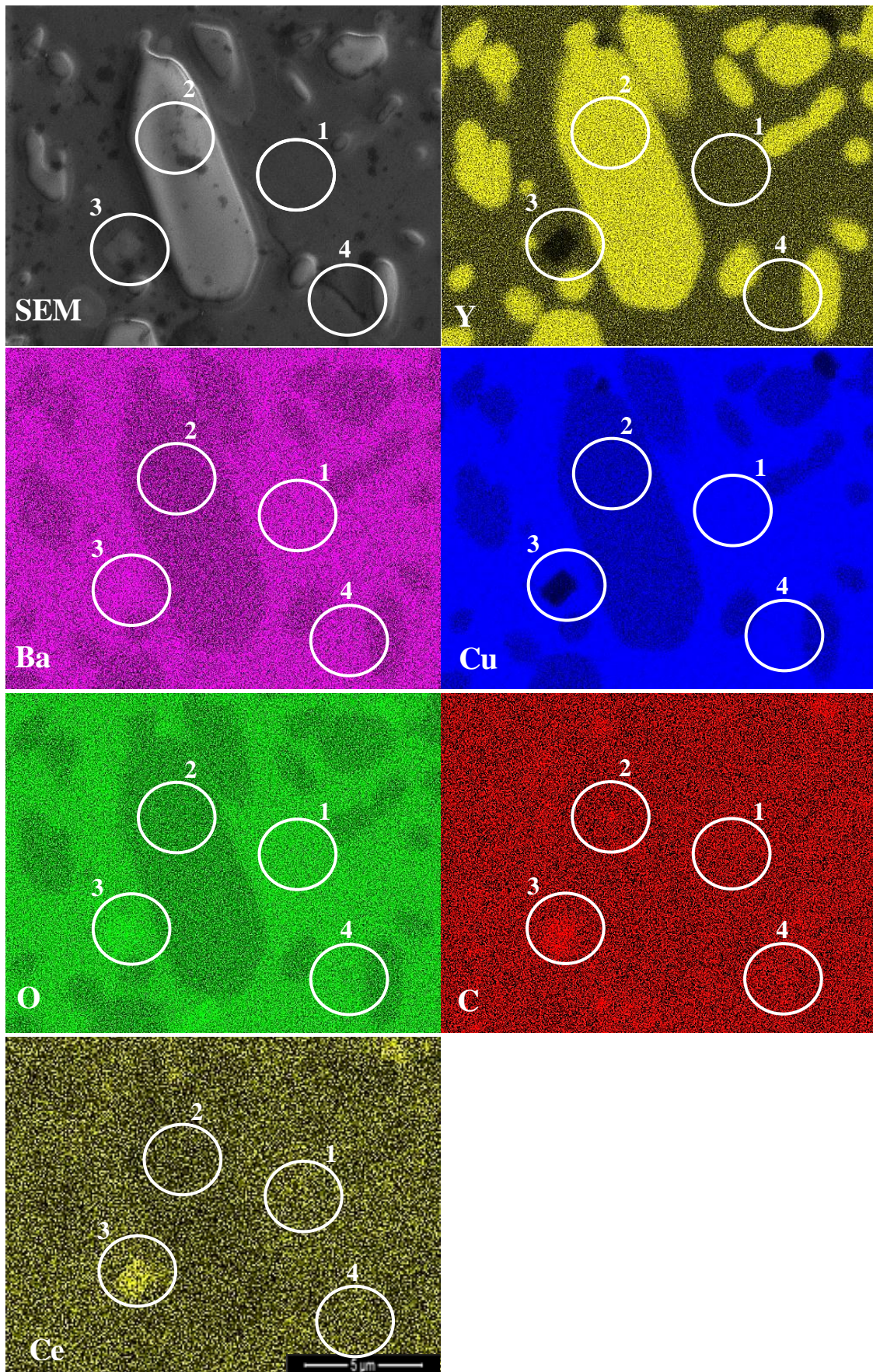


Fig. 4.6: Mapas químicos obtidos a partir da técnica de EDS na amostra TSMT.

Os mapas químicos da figura 4.6 mostram que a região (1) é composta por Y, Ba, Cu e O. Devido à diferença de contrastes apresentados individualmente em cada mapa, foi possível observar que a região (1) corresponde à matriz supercondutora, formada pela estequiometria 1Y: 2Ba: 3Cu.

Na região (2) observa-se, para cada mapa químico, uma alta concentração de Y seguida de uma baixa concentração para os demais elementos, comparados com a matriz no qual o grão está disperso. Logo, esta região corresponde à fase  $Y_2BaCuO_5$  adicionada durante o processo de crescimento das amostras.

Também há a formação de outras fases secundárias além da fase  $Y_2BaCuO_5$ , como se pode observar na região (3). Nesta região observam-se baixíssimas concentrações de Y e de Cu. Contudo, há uma grande concentração de Ba, O, Ce e C, comparados com a matriz supercondutora. Assim, sugere-se que esta região corresponda a um aglomerado entre as fases  $BaCO_3$ , que é uma das fases precursoras, a qual pode não ter sido dissolvida por completo durante o processo de texturização, e a fase  $BaCeO_3$ <sup>[67]</sup>, formada durante o processo de texturização devido à inclusão de  $CeO_2$ .

Por fim, a região (4) mostra que uma rachadura, originada provavelmente durante o processo de transição estrutural de tetragonal para ortorrômbica, não favorece nenhuma concentração química no local, como esperado.

Similarmente a análise anterior, na figura 4.7 tem-se a imagem da região analisada na amostra Bridgman e os respectivos mapas químicos dos elementos percussores utilizados na fabricação desta amostra. Nas imagens desta figura foram destacadas 2 regiões, as quais serão utilizadas para interpretar os mapas químicos.

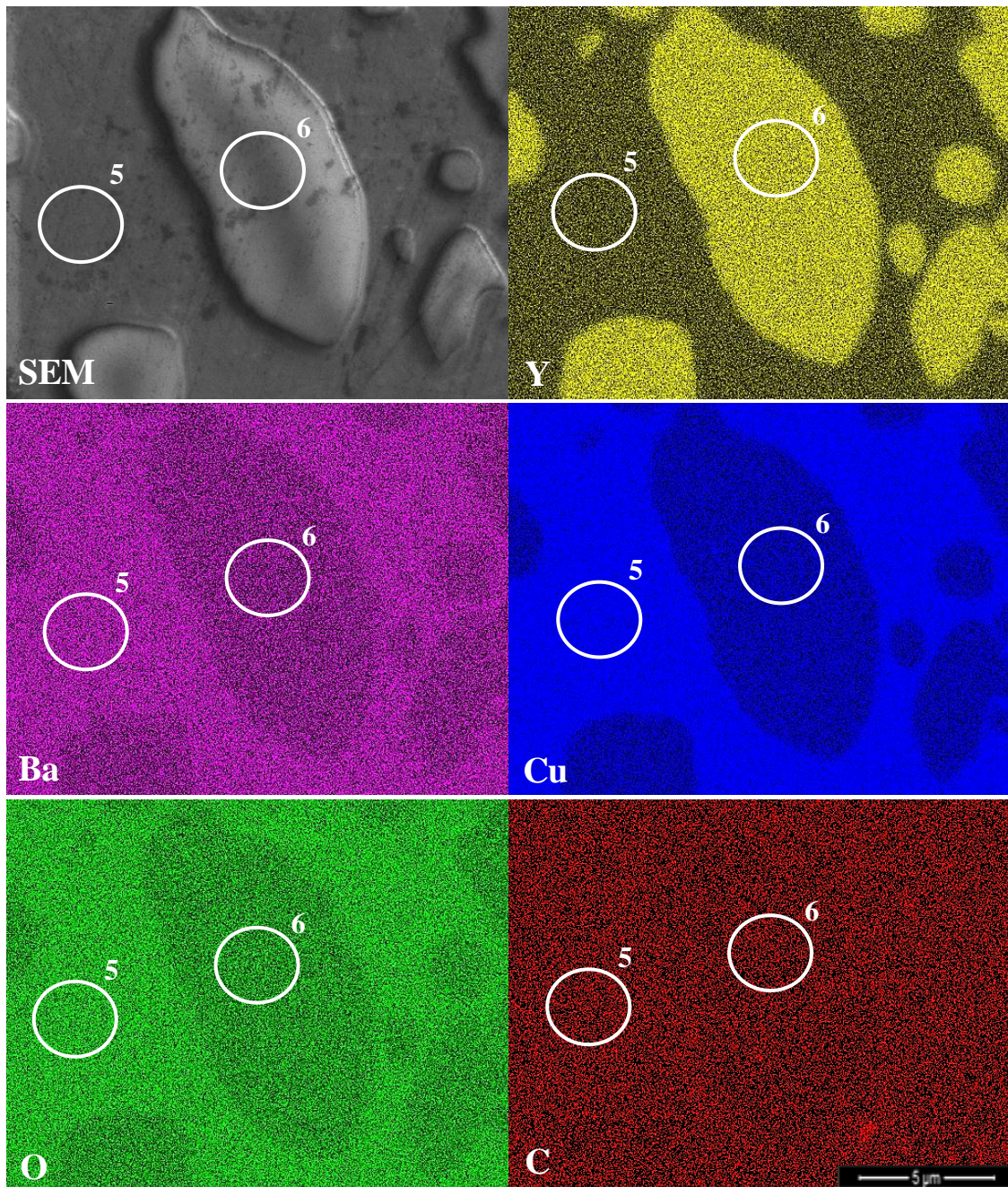


Fig. 4.7: Mapas químicos obtidos a partir da técnica de EDS na amostra Bridgman.

Similarmente à amostra TSMT, a região (5) da amostra Bridgman é caracterizada pela baixa concentração de Y e altas concentrações de Ba, Cu e O. Logo, devido às diferenças de contrastes, sugere-se que esta região corresponda à matriz supercondutora.

A região (6) caracteriza-se pela alta concentração de Y nos grãos e pela baixa concentração dos demais elementos químicos, comparada com a matriz supercondutora. Logo, semelhante à amostra TSMT, esta região deve corresponder à fase  $Y_2BaCuO_5$  adicionada durante o processo de crescimento.

Visto que nestas amostras predominam a fase supercondutora  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  e a fase  $Y_2BaCuO_5$  dispersa na matriz supercondutora, foram obtidos nessas regiões os espectros de energia pela técnica de EDS. Para cada amostra foi obtido um espectro de

energia em uma região dentro do grão de  $Y_2BaCuO_5$ , e outro espectro na matriz de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . A figura 4.8 apresenta os espectros de energia obtidos.

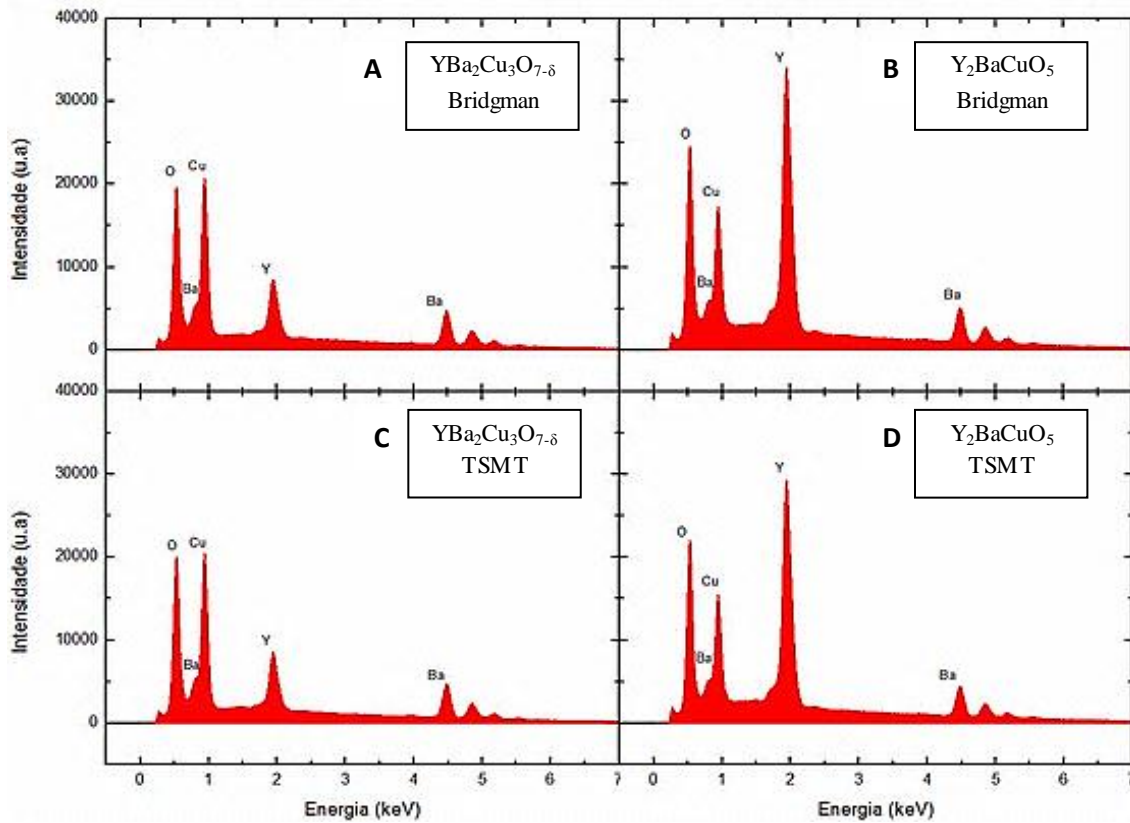


Fig. 4.8: Espectros de energia obtidos por EDS na matriz supercondutora, e em um grão da fase  $Y_2BaCuO_5$  na amostra Bridgman (imagens A e B), e respectivamente na amostra TSMT (imagens C e D).

As tabelas 2 e 3 quantificam os espectros apresentados na figura 4.8, através da razão atômica entre os elementos que compõem a matriz supercondutora e a fase secundária precipitada na mesma. A microanálise quantitativa foi realizada segundo o modelo ZAF<sup>[68]</sup>, o qual considera os efeitos de número atômico, absorção e correção de efeitos de fluorescência.

Tabela 2: Razão atômica dos elementos químicos presentes na matriz supercondutora de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  e nos grãos de  $Y_2BaCuO_5$  na amostra Bridgman, juntamente com o resultado da análise quantitativa por EDS.

Bridgman	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$			$Y_2BaCuO_5$		
	Y/Ba	Y/Cu	Y/O	Y/Ba	Y/Cu	Y/O
Valores nominais	0,50	0,33	0,14	2,00	2,00	0,40
Análise por EDS	$0,46 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,06$	$1,91 \pm 0,04$	$1,88 \pm 0,04$	$0,44 \pm 0,06$

Tabela 3: Razão atômica dos elementos químicos presentes na matriz supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e nos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  na amostra TSMT, juntamente com o resultado da análise quantitativa por EDS.

TSMT	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$			$\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$		
	Y/Ba	Y/Cu	Y/O	Y/Ba	Y/Cu	Y/O
Valores nominais	0,50	0,33	0,14	2,00	2,00	0,40
Análise por EDS	$0,44 \pm 0,03$	$0,30 \pm 0,03$	$0,16 \pm 0,06$	$1,93 \pm 0,04$	$1,83 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,08$

A partir dos valores obtidos nas análises quantitativas por EDS, observam-se nas tabelas 2 e 3 que a razão entre os elementos químicos presentes nas amostras está de acordo como os valores das razões atômicas nominais. Assim, os mapas químicos, os espectros de energia e a microanálise quantitativa descritos nesta seção confirmam a boa estrutura química das amostras investigadas, além da ausência de contaminantes que poderiam influenciar as suas propriedades supercondutoras.

### 4.3.3 - Distribuição dos precipitados de $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$

As figuras 4.9 e 4.10 referem-se à distribuição da quantidade dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  em função dos valores de área superficial, respectivamente para as amostras TSMT e Bridgman.

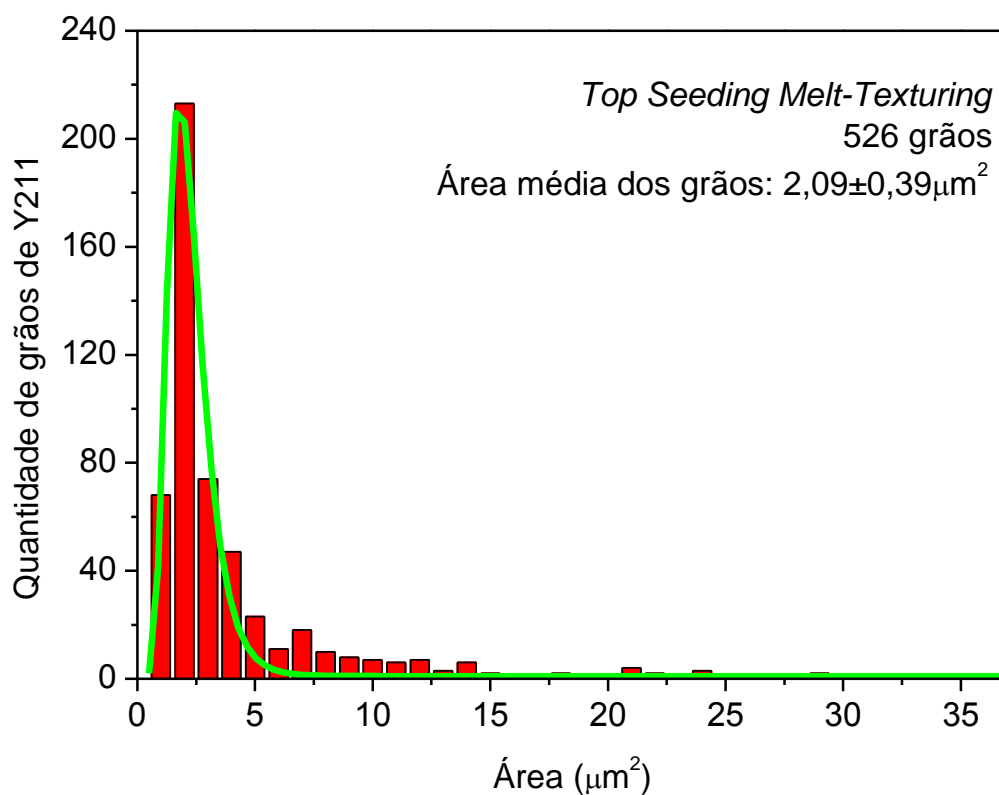


Fig. 4.9: Distribuição do tamanho dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  na amostra TSMT.

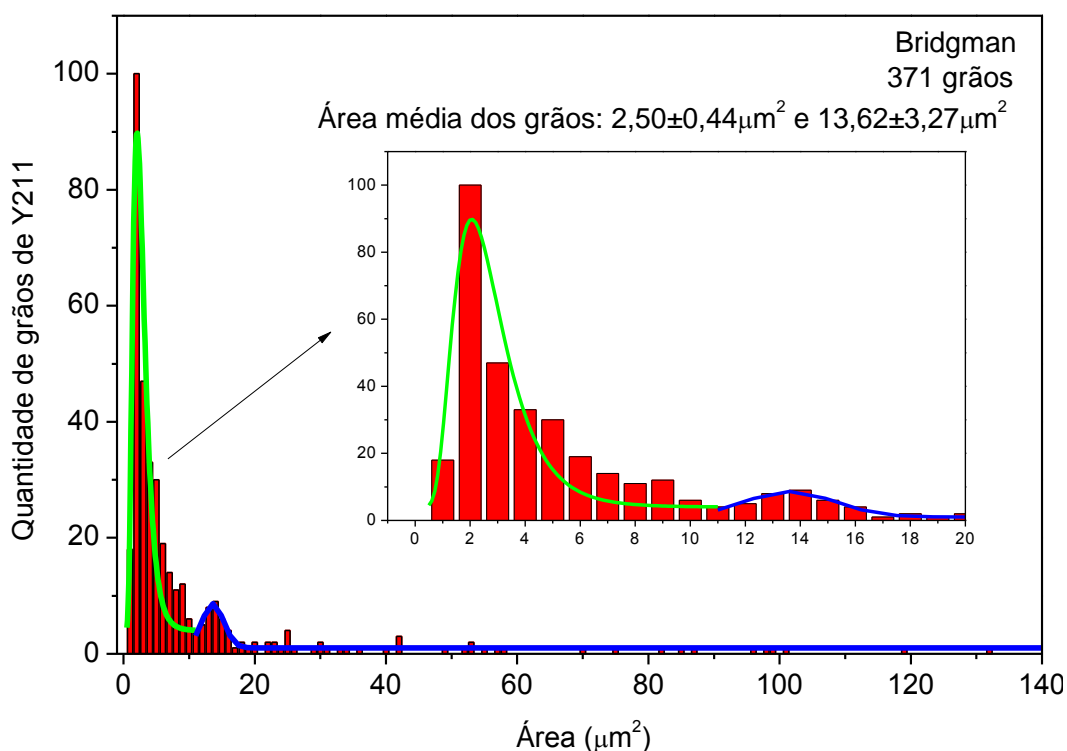


Fig. 4.10: Distribuição do tamanho dos grãos de  $Y_2BaCuO_5$  na amostra Bridgman. O gráfico inserido resalta a região de menor área superficial.

As medidas da área superficial foram realizadas com 526 e 371 grãos para as figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. Para estas análises foram utilizadas quatro imagens da superfície de cada amostra, obtidas por SEM, e mantendo-se a mesma magnificação. Conseqüentemente, as áreas totais das análises foram iguais para ambas as amostras.

Na figura 4.9, correspondente à amostra TSMT, observa-se uma única distribuição da área dos grãos de  $Y_2BaCuO_5$ , cujo valor médio é de  $2,09 \pm 0,39 \mu m^2$ . Este valor foi obtido a partir de um ajuste de curva tendo como referência uma distribuição log-normal.

Por outro lado, na figura 4.10, correspondente à amostra Bridgman, observam-se duas distintas distribuições de área dos grãos. A distribuição indicada pela cor verde, correspondente ao ajuste de curva para a distribuição log-normal, indica que o valor médio de área dos grãos de  $Y_2BaCuO_5$  é de  $2,50 \pm 0,44 \mu m^2$ . Há ainda outra distribuição na figura 4.10, indicada pela cor azul, correspondente ao ajuste de curva tendo como referência uma distribuição gaussiana, a qual mostra que também existe um conjunto de grãos com valor médio de área superficial de  $13,62 \pm 3,27 \mu m^2$ .

#### 4.3.4 – Microscopia eletrônica de transmissão (TEM – *Transmission electron microscopy*)

As imagens obtidas por TEM foram adquiridas utilizando-se um microscópio TitanTM 80-300kV da Fei Company. As figuras 4.11 e 4.12 são representativas desta técnica, para as amostras TSMT e Bridgman, respectivamente. Na descrição da figura a seguir,  $\alpha$  e  $\beta$  representam os ângulos de movimentação da amostra no interior do microscópio.

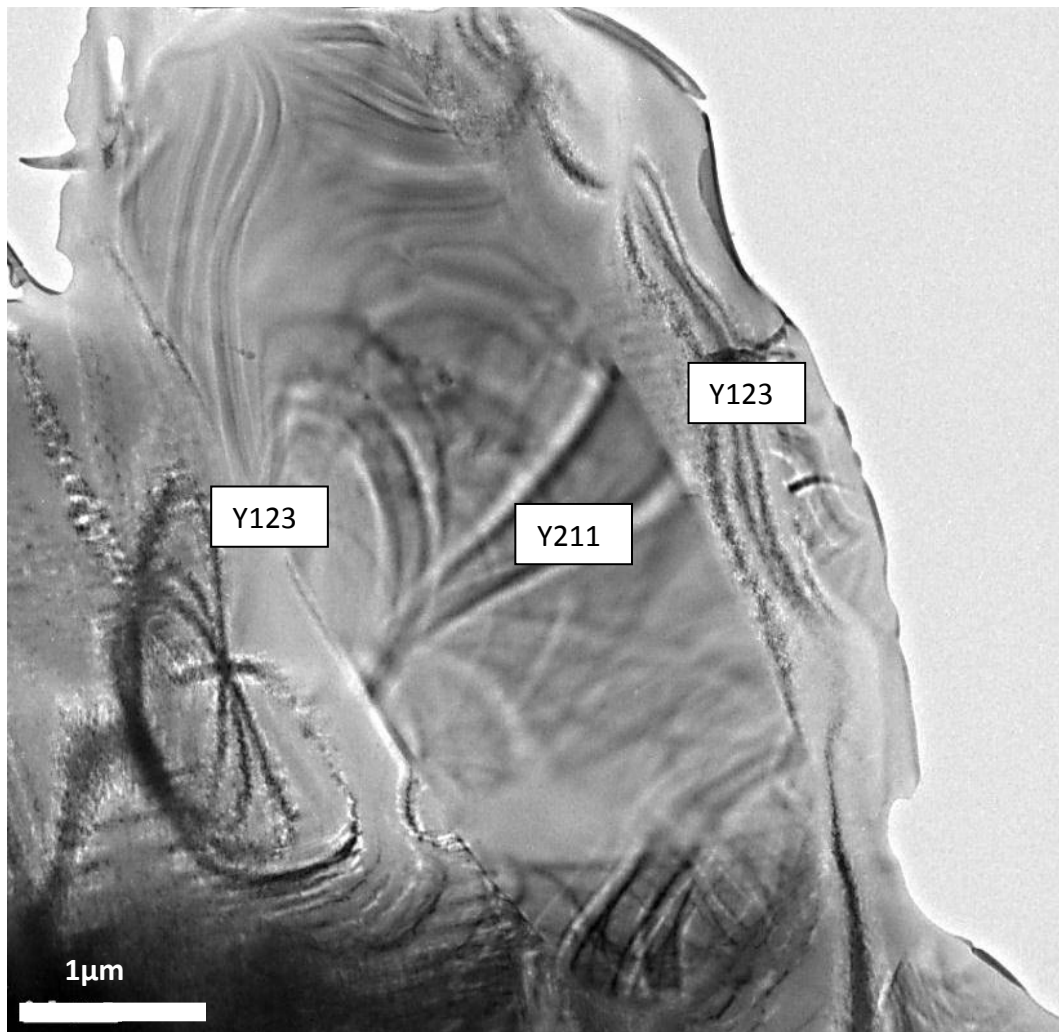


Fig. 4.11: Imagem da amostra TSMT obtida por TEM, com  $\alpha=\beta=0^\circ$ , mostrando um grão de  $Y_2BaCuO_5$  precipitado sobre a matriz supercondutora.



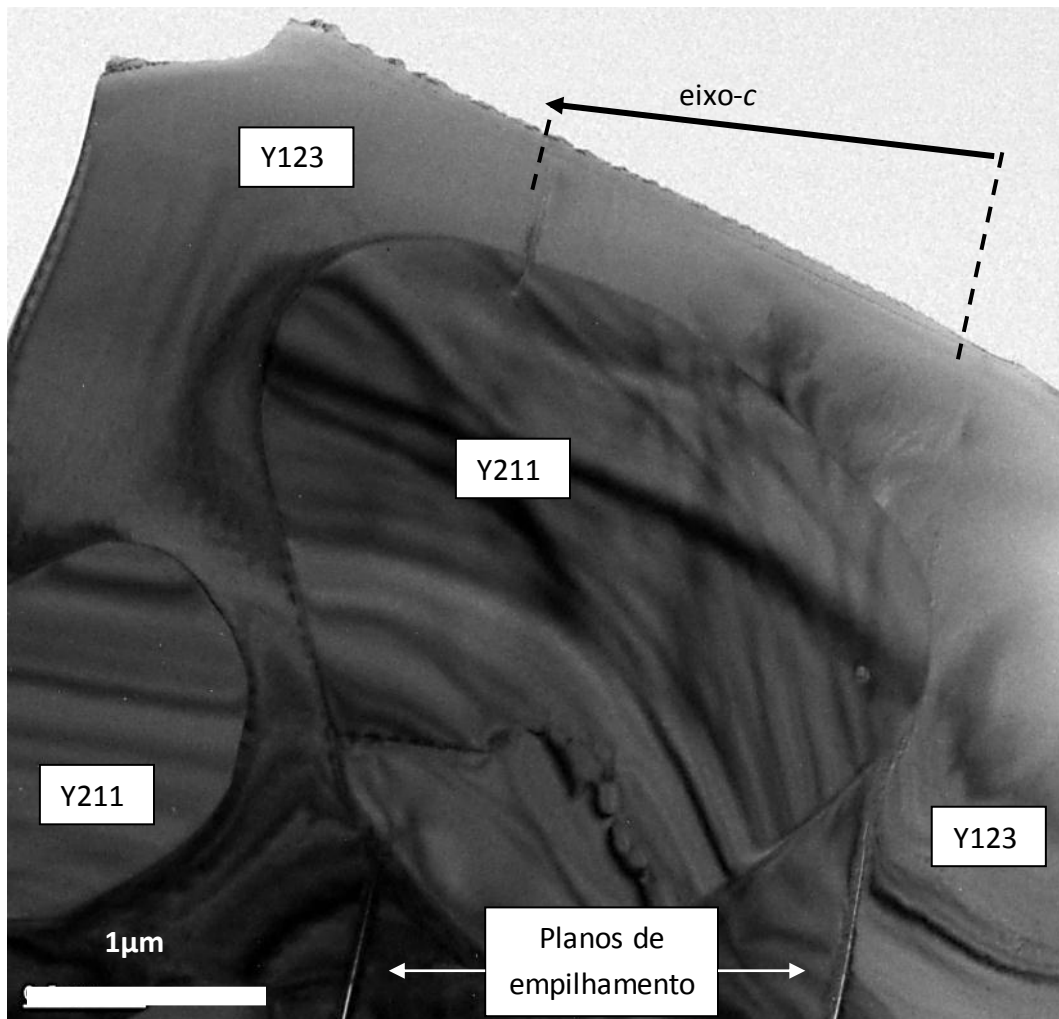


Fig. 4.12: Imagem da amostra Bridgman obtida por TEM, com  $\alpha=\beta=0^\circ$ , na qual observam-se grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  precipitados sobre a matriz supercondutora e a formação dos planos de crescimento com a indicação da direção do eixo- $c$ .

A figura 4.13 mostra, em alta resolução, a interface entre o grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  e a matriz supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  na amostra crescida pela técnica Bridgman, assim como a transformada rápida de Fourier (FFT – *Fast Fourier Transform*) das diferentes regiões.

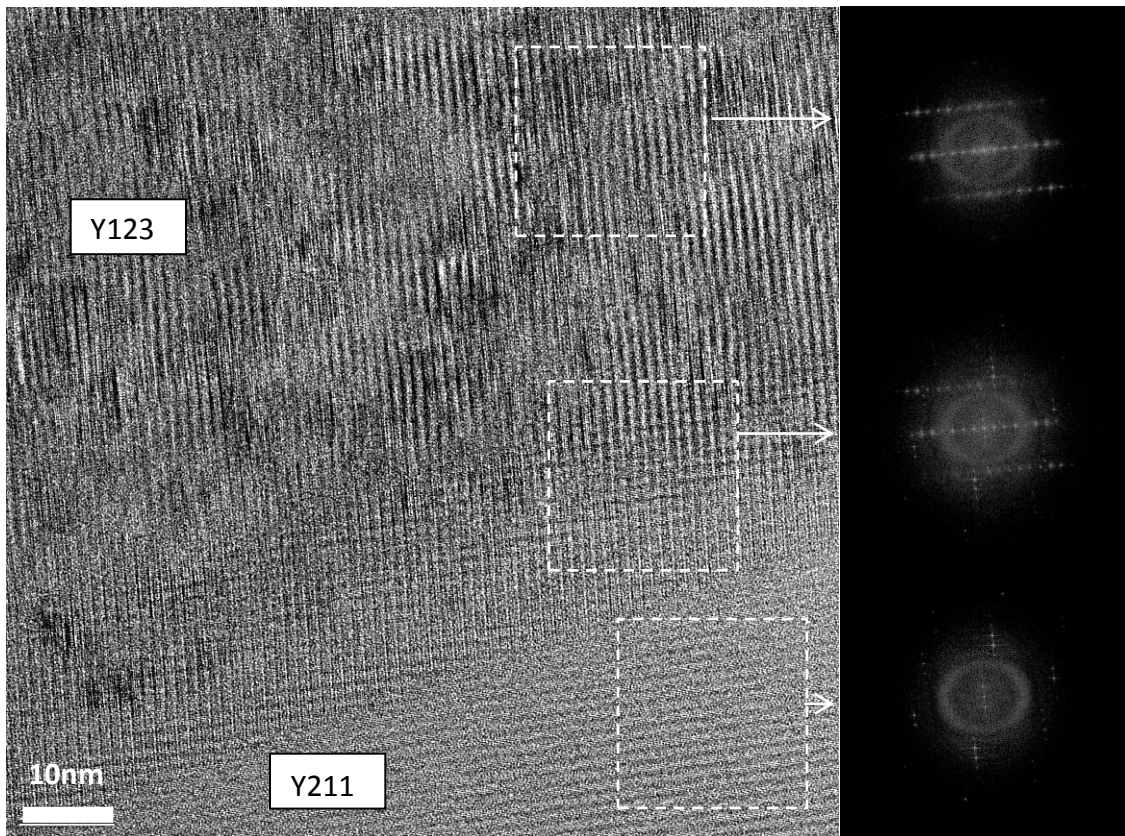


Fig. 4.13: Interface entre o grão de  $Y_2BaCuO_5$  (Y211) e a matriz supercondutora de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123), tendo ao lado a transformada rápida de Fourier (FFT) das distintas regiões.

É possível perceber, a partir da figura 4.13, que não ocorre interação estrutural entre o grão de  $Y_2BaCuO_5$  e a matriz de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , ocorrendo apenas uma sobreposição das estruturas em aproximadamente 20nm.

A partir da FFT da região da interface, na figura 4.13, observa-se claramente que nenhuma nova estrutura é formada nesta região, visto que esta FFT é formada pela combinação das demais FFT's apresentadas nessa figura.

Dentro dos grãos de  $Y_2BaCuO_5$ , nas figuras 4.11 e 4.12, observam-se a formação de regiões de diferentes contrastes presentes de uma extremidade à outra do mesmo grão dessa fase.

A fim de determinar a origem destes diferentes contrastes, analisamos com maiores detalhes apenas a amostra Bridgman, visto que ambas apresentam-se com estruturas semelhantes. Assim, inclinamos a amostra no interior do microscópio, fazendo com que  $\alpha=2,14^\circ$  e  $\beta=1,43^\circ$ . Então, obtivemos uma nova imagem da mesma região da figura 4.12. Esta imagem é apresentada na figura 4.14.

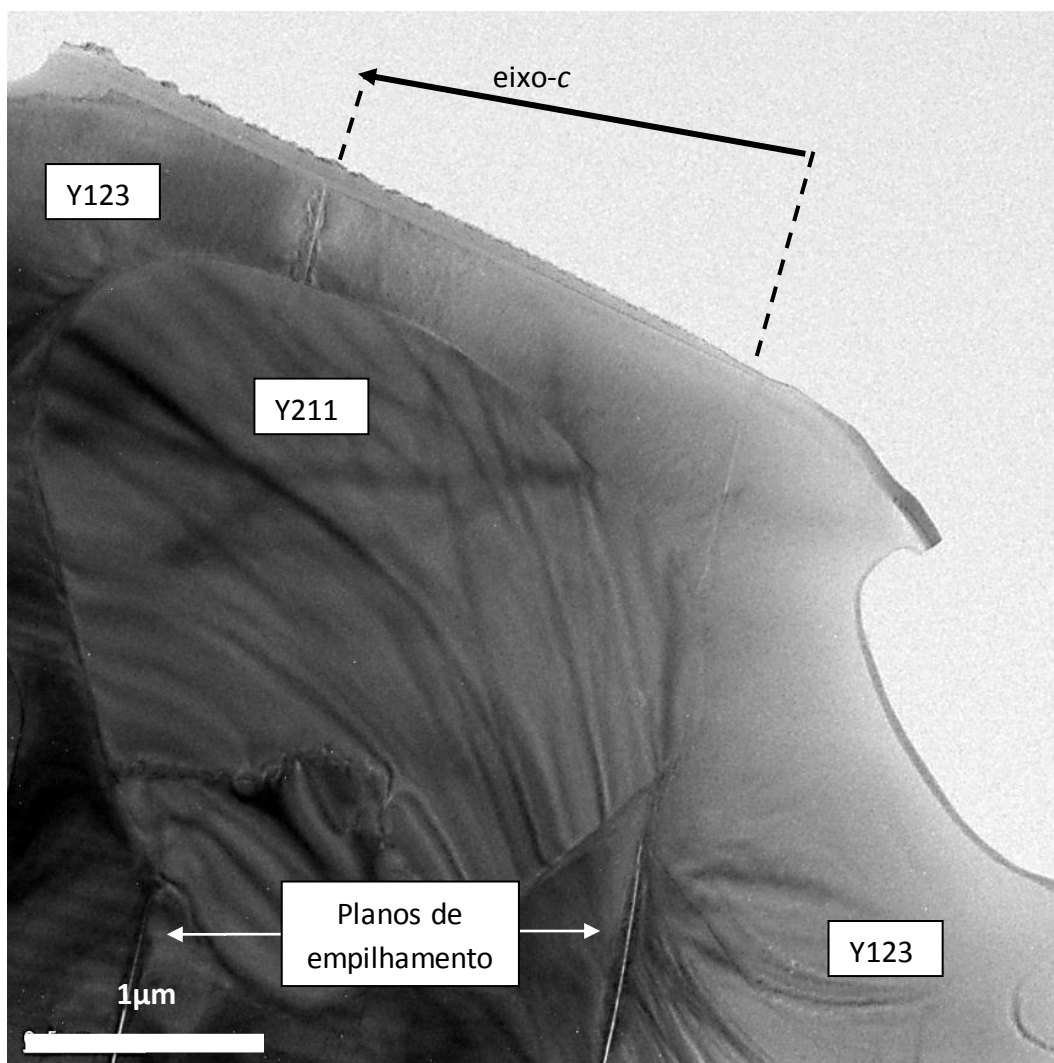


Fig. 4.14: Imagem da amostra Bridgman obtida por TEM, com  $\alpha=2,14^\circ$  e  $\beta=1,43^\circ$ , mostrando um grão de  $Y_2BaCuO_5$  precipitados sobre a matriz supercondutora e a formação dos planos de crescimento, com a indicação da direção do eixo- $c$ .

Nota-se, na figura 4.14, que ocorreu uma modificação no formato, tamanho e posições dos contrastes apresentados, devido à nova orientação angular na qual a amostra foi analisada, em comparação com a figura 4.12. Assim, constata-se que estas regiões de diferentes contrastes representam curvaturas no interior do grão  $Y_2BaCuO_5$ .

A figura 4.15 apresenta o mesmo grão visualizado nas figuras 4.12 e 4.14, porém próximo ao eixo de zona com o correspondente padrão de difração, e com imagens em *Dark Field* (DF) formadas a partir de diferentes feixes difratados.

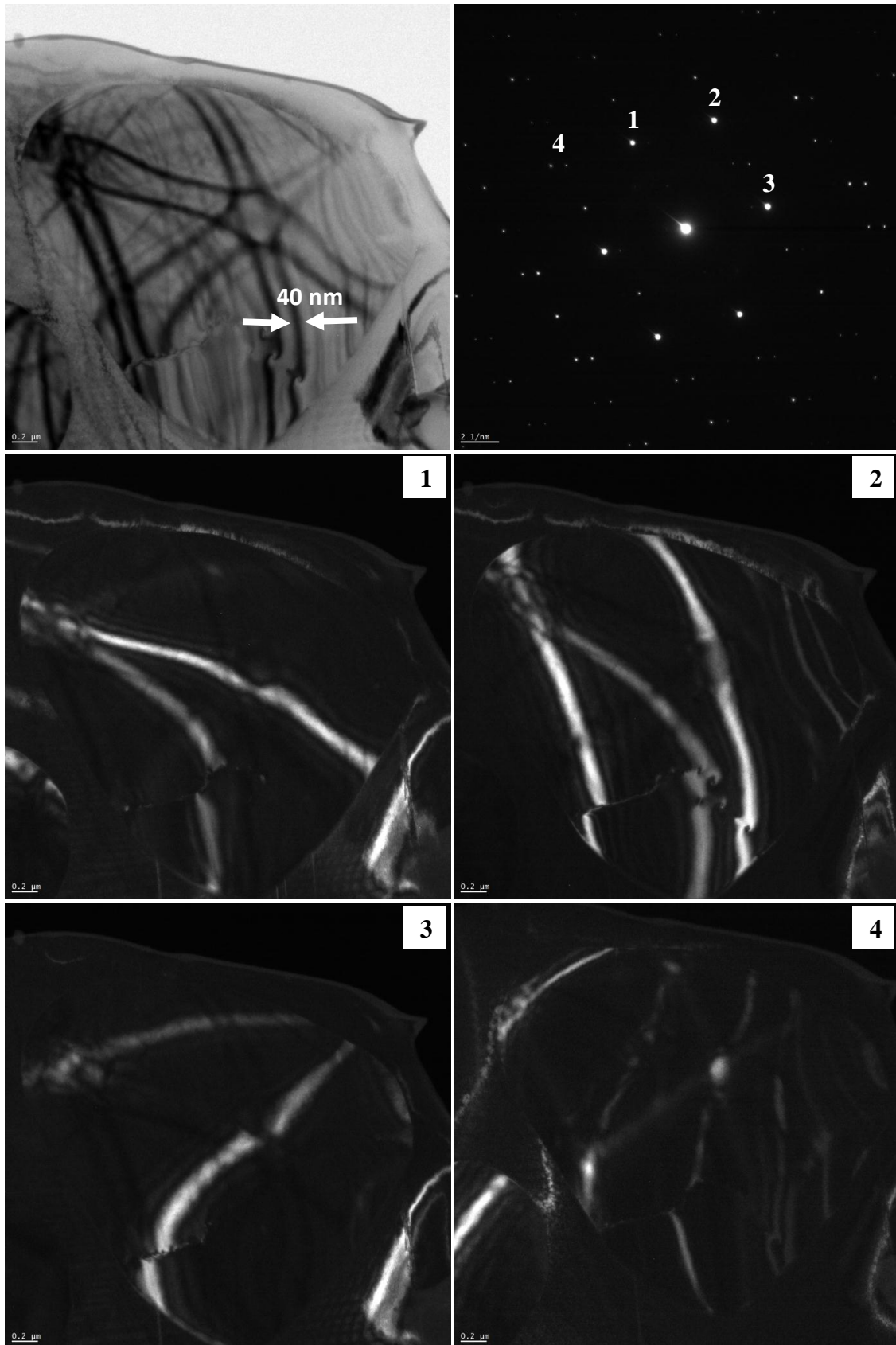


Fig. 4.15: Imagem do grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  na amostra Bridgman, juntamente com o padrão de difração por área selecionada da região apresentada. As demais imagens foram obtidas no modo *Dark Field (DF)* e estão indicadas de acordo com o feixe de difração selecionado.

A figura 4.15 apresenta imagens em *Dark Field*, a partir da seleção de diferentes pontos de difração para um grão de  $Y_2BaCuO_5$  sobre a matriz supercondutora, em uma região próxima ao eixo de zona. Destacam-se na figura 4.15 as diferentes orientações originadas pelas curvaturas existentes no interior dos grãos de  $Y_2BaCuO_5$ , devido à intensa diferença de contraste.

#### 4.4 – Discussão dos resultados

Nas figuras 4.2 e 4.3 é possível perceber, nas imagens representadas pela letra (c), obtidas no modo *Bright Field*, a existência de fases secundárias dispersas. As imagens representadas pela letra (c'), obtidas no modo *Dark Field*, mostram que as superfícies das amostras apresentam-se com poucas irregularidades, o que auxiliou fortemente na aquisição de imagens pelas técnicas de microscopia eletrônica.

Na figura 4.2 é possível perceber, além das fases secundárias, rachaduras praticamente paralelas, as quais surgem provavelmente para minimizar tensões estruturais geradas durante o processo de transição tetragonal-ortorrômbica. O paralelismo destas rachaduras indica um crescimento direcional da amostra, característico da técnica de crescimento empregada. [15, 69] Este resultado referente ao crescimento direcional da amostra é melhor observado na figura 4.1, no qual mostra a partir do difratograma de raios-X uma alta ordenação cristalográfica da amostra Bridgman.

As figuras 4.4 e 4.5, obtidas pela técnica SEM, confirmam a existência de grãos formados por fases secundárias dispersas no material supercondutor. Estes grãos apresentam-se de variados tamanhos e formatos. As identificações destas fases dispersas estão apresentadas nas figuras 4.6 e 4.7, obtidas por mapas químicos através da técnica de EDS. Tanto para a amostra TSMT (*Top Seeding Melt-Texturing*), quanto para a Bridgman, tem-se que os grãos são formados pela fase  $Y_2BaCuO_5$  adicionada durante o processo de crescimento, como descrito na equação (2).

Na figura 4.6 é possível observar um aglomerado correspondente, provavelmente, às fases  $BaCO_3$  e  $BaCeO_3$ . Este primeiro é um dos compostos percussores, que por algum motivo não foi diluído durante o processo de texturização, mantendo sua estrutura química original. Já o  $BaCeO_3$  formou-se através da reação do Ba com o  $CeO_2$  adicionado durante a preparação.

Foram obtidos, através da técnica de EDS, espectros de energia na região interna e externa do grão de  $Y_2BaCuO_5$  em ambas as amostras. As análises quantitativas destes espectros foram realizadas através da razão atômica entre os elementos presentes no material, como mostram as tabelas 2 e 3, indicando que as quantidades atômicas determinadas experimentalmente estão de acordo com os valores nominais. Logo, não foi observado nenhum contaminante em ambas as amostras, visto que foram observados apenas os elementos químicos precursores.

A figura 4.9, correspondente à amostra TSMT, indica uma única distribuição de grãos de  $Y_2BaCuO_5$ , modelada por uma distribuição log-normal, com o valor médio de  $2,09 \pm 0,39 \mu m^2$ .

Na figura 4.10, correspondente à amostra Bridgman, observa-se a existência de duas distintas distribuições de tamanho de grão, as quais sugerem dois diferentes valores de tamanhos médios. Uma das distribuições foi ajustada por uma distribuição log-normal, resultando num tamanho médio de grão de  $2,50 \pm 0,44\mu\text{m}^2$ . A outra distribuição, ajustada por uma distribuição gaussiana, resultou num tamanho médio de grão de  $13,62 \pm 3,27\mu\text{m}^2$ .

A partir dos valores de tamanho médio dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  apresentados anteriormente, observa-se que os grãos na amostra TSMT apresentam-se em menores dimensões quando comparado com os grãos dispersos na amostra Bridgman. Esta diferença no tamanho médio das partículas de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  pode ser atribuída à presença de  $\text{CeO}_2$  [69], o qual foi adicionado na quantidade de 1% em peso durante o processo de fabricação da amostra TSMT. O refinamento das partículas de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  é de grande importância, pois aumenta a densidade de corrente crítica ( $J_C$ ) do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , visto que partículas de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  com menores dimensões aumentam o potencial e a quantidade de centros de *pinning* eficientes no interior do material supercondutor. [69]

Diferentemente das rachaduras apresentadas na figura 4.4, observadas com o uso da técnica SEM, na figura 4.12, obtida pela técnica TEM, observam-se planos empilhados espaçados de  $2\mu\text{m}$ , aproximadamente, indicando o sentido do processo de texturização. Estes planos formam-se perpendicularmente ao eixo-*c*, indicando que a amostra possui uma boa orientação cristalográfica.

A figura 4.13 mostra a interface entre o grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  e a matriz  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Nesta figura é possível observar que a interface é formada pela sobreposição de aproximadamente 15nm das estruturas, não havendo nenhuma nova estrutura devido à interação entre os diferentes materiais. As FFT's das diferentes regiões comprovam esta limpa sobreposição da matriz e do grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , formando a respectiva interface. De acordo com X. Obradors e colaboradores, [70] a interface entre a matriz supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e o grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  ocasiona uma variação no parâmetro de ordem supercondutor naquela região, visto que esta é altamente sensível à presença de defeitos na rede cristalina. Este aspecto, juntamente com a dimensão nanométrica da interface, faz com que esta região possa atuar como um forte centro de *pinning*.

A figura 4.14 descreve a mesma região na qual foi obtida a imagem da figura 4.12, porém com uma pequena variação angular. Observa-se na região interna do grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  a existência de regiões de diferentes contrastes, sendo que, dependendo do ângulo no qual o referido grão é observado, ocorrem variações entre posição e intensidade. Estas diferentes regiões, observadas por contraste de intensidade, surgem devido a efeitos de curvatura (*bending effects*) [71] no interior do grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ . A figura 4.16 ilustra o mecanismo de formação do contraste de intensidade formado pelos efeitos de curvatura.

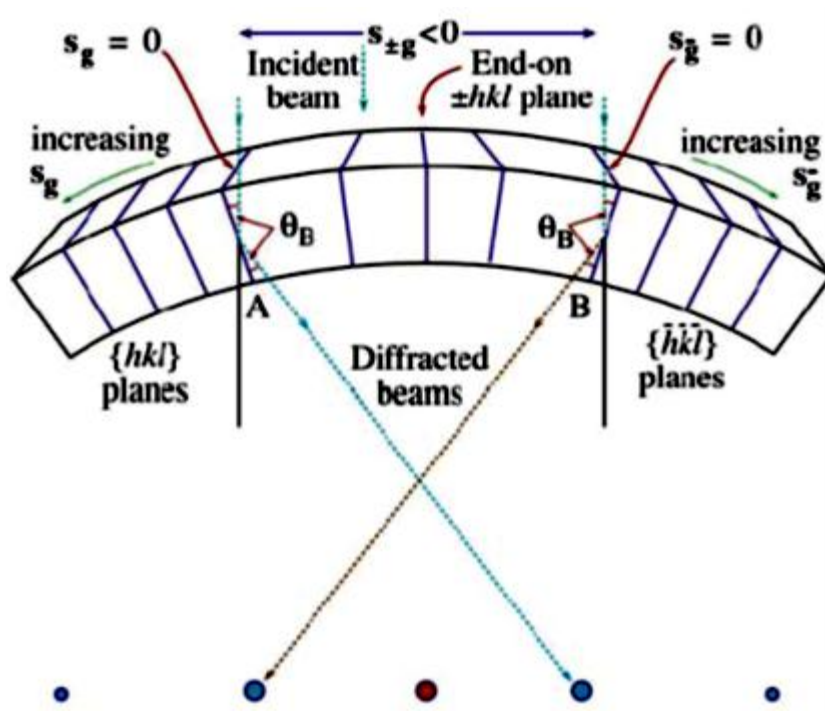


Fig. 4.16: Ilustração da origem dos efeitos de curvatura (*bending effects*).<sup>[71]</sup>

Na figura 4.16 que o feixe incidente encontra-se paralelo ao plano  $hkl$ , no centro da imagem. Os efeitos de curvatura surgem quando o plano  $hkl$  passa a ter condição de difração de Bragg como ocorre no ponto A, e no ponto B para o caso  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ .

Na situação em que as condições de difração de Bragg são satisfeitas, como ilustra a figura 4.16, surgem contrastes, os quais podem ser observados na representação da figura 4.17.

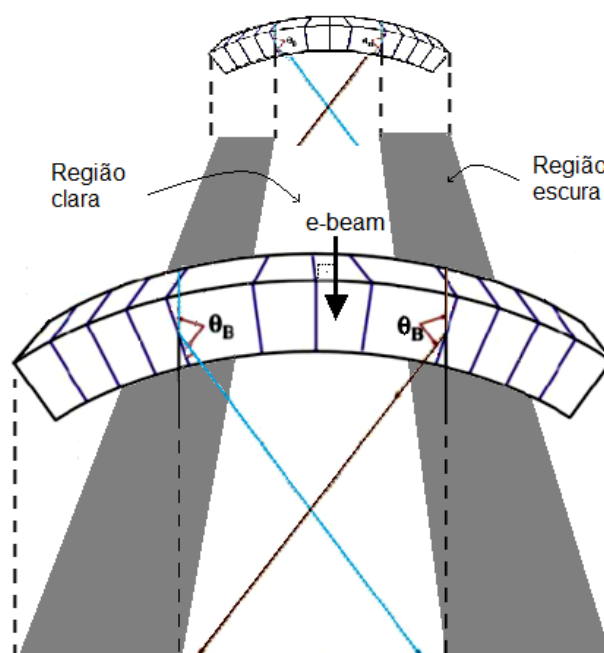


Fig. 4.17: Representação dos contrastes de intensidade gerados pelo efeito de curvatura, os quais são observados experimentalmente nas figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

A figura 4.15 confirma a existência de *bending effect*. As imagens em *Dark Field (DF)* mostram as diferentes orientações apresentadas dentro do grão de  $Y_2BaCuO_5$ , o qual apresentou os efeitos de curvatura, mesmo com o padrão de difração indicando alta cristalinidade, visto que estas imagens foram obtidas nas condições de proximidade do eixo de zona. Ainda na figura 4.15 observa-se, a partir do padrão de difração, que à medida que os pontos distanciam-se do principal, os mesmos tendem a se afastar do eixo de zona, mas ainda assim mantendo a condição de difração de Bragg, conforme ilustram as figuras 4.16 e 4.17.

Neste tipo de defeito algumas células unitárias podem ter sido estendidas ou contraídas, em dimensões muito menores do que a ordem do seu parâmetro de rede, ou seja, em uma escala muito abaixo da resolução experimental. Contudo, este efeito é observado na ordem de longo alcance, quando todas as extensões ou contrações das células unitárias são somadas, fazendo com que o efeito possa ser observado mais facilmente na escala de poucos nanômetros, ou seja, com dimensão próxima ao comprimento de coerência do material.

Os efeitos de curvatura dentro do grão de  $Y_2BaCuO_5$  surgem durante a solidificação da matriz supercondutora no processo de texturização. Como a solidificação acontece perante o avanço de um *front* de crescimento, surge um gradiente de temperatura no interior do grão de  $Y_2BaCuO_5$ . A fim de minimizar o stress mecânico na matriz supercondutora devido aos grãos de  $Y_2BaCuO_5$ , surgem estas diferentes estruturas como apresentadas nas figuras 4.11, 4.12 e 4.14.

O surgimento destes efeitos de curvatura, ou torção, dentro do grão de  $Y_2BaCuO_5$  devido à diferença de temperatura no seu interior, fortalece o modelo de reação não clássica durante o processo de texturização, proposto por M. Murakami [8] e discutido no Capítulo 2.

Logo, concluímos que cada grão da fase  $Y_2BaCuO_5$  não atua como um único centro de *pinning* dentro do material supercondutor, visto que sua estrutura e morfologia não são homogêneas, devido às curvaturas presentes, provavelmente originadas por tensões mecânicas.

Baseado nestes resultados podemos supor que nesta rica morfologia e estrutura apresentada pela fase  $Y_2BaCuO_5$ , a dinâmica de vórtices possa ser igualmente complexa. Como discutido no Capítulo 2, os vórtices podem se movimentar entre regiões que apresentem um parâmetro de ordem supercondutor suprimido. Assim sendo, a figura 4.18 ilustra uma possível movimentação de vórtices à nível intragranular (trajetórias vermelhas) e intergranular (trajetórias azuis). Neste caso tomamos como referência o grão da fase  $Y_2BaCuO_5$ , de modo que entende-se como movimentação intergranular aquela que ocorre entre diferentes grãos de  $Y_2BaCuO_5$ .



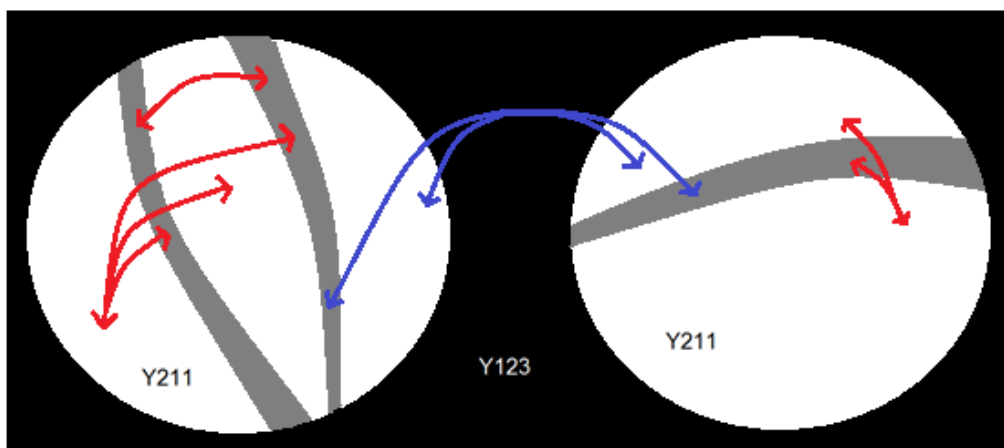


Fig. 4.18: Ilustração representativa de dois grãos de  $Y_2BaCuO_5$ , mostrando uma possível movimentação de vórtices intragranulares (trajetórias vermelhas) e intergranulares (trajetórias azuis).

Neste esquema especulativo de movimentação de vórtices, é importante destacar que o custo energético das movimentações intragranulares é muito menor, e provavelmente acontece com maior facilidade do que as movimentações intergranulares, facilitado principalmente pela proximidade entre as regiões.

Estes resultados serão correlacionados com os resultados de relaxação magnética apresentados a seguir.

## **Capítulo 5 - Resultados experimentais: Transição resistiva e relaxação magnética**

### **5.1 – Introdução**

Antes de apresentarmos os resultados referentes às caracterizações magnéticas, é importante descrever a transição supercondutora das amostras analisadas neste trabalho. Esta pré-caracterização foi realizada através de medidas da variação da resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes valores de campo magnético aplicado, a fim de inspecionar o estado supercondutor.

A figura 5.1 mostra a transição resistiva da amostra a1 (TSMT) para diferentes configurações de corrente e campo magnético aplicado. Como pode ser observado na figura 5.1 (a) e (b) o campo magnético afeta a temperatura crítica ( $T_C$ ) do material, alargando a transição resistiva do mesmo.

De modo geral, estas caracterizações de transporte elétrico apresentadas na figura 5.1 (a) e (b), são de caráter representativo para as demais amostras analisadas neste trabalho.

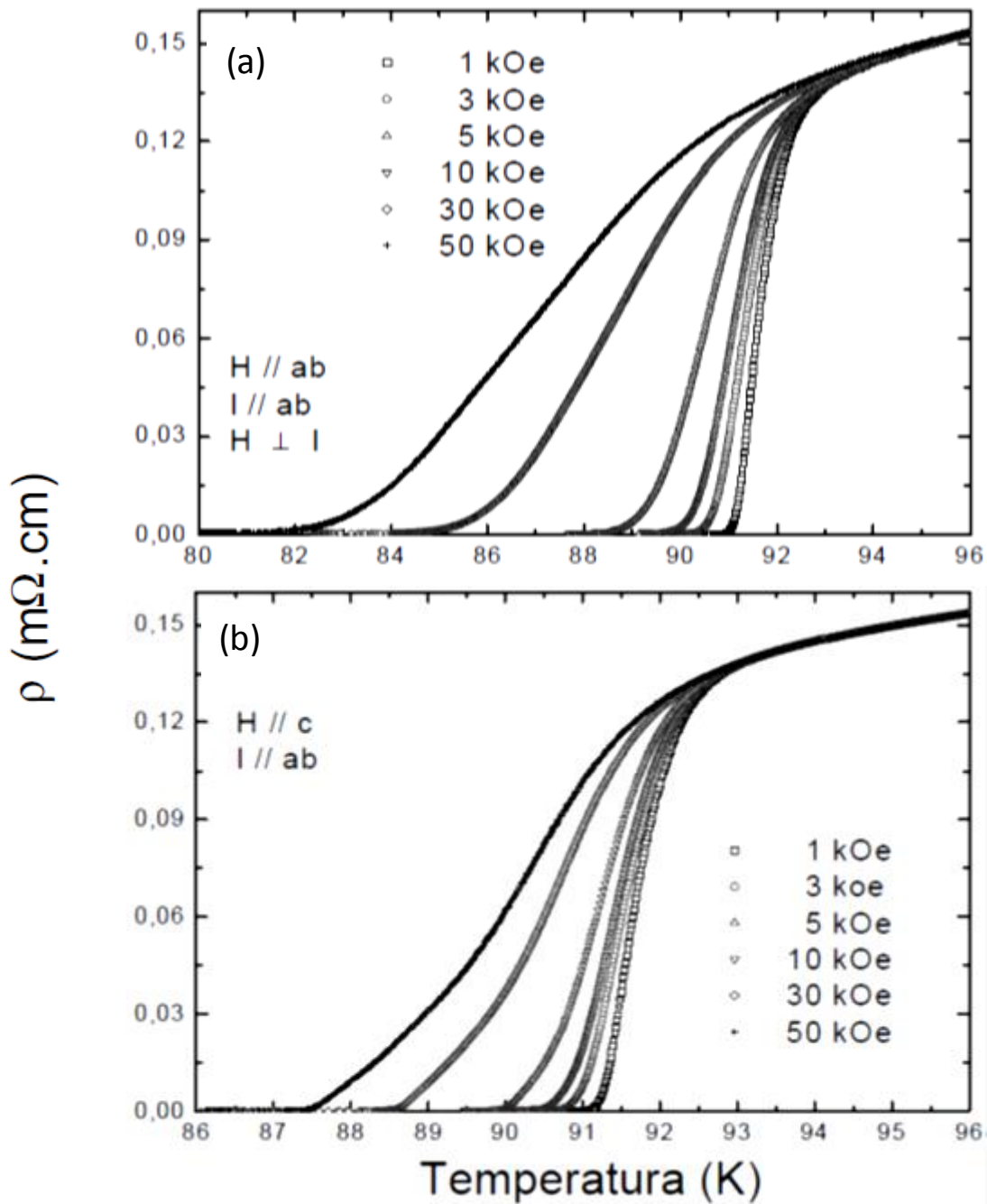


Fig. 5.1: Transição resistiva da amostra a2 (TSMT) para diferentes valores de campo magnético aplicado, para as configurações de (a)  $H//ab$ ,  $I//ab$  e  $H \perp I$  e (b)  $H//c$  e  $I//ab$ .

Quanto à caracterização magnética, a evolução temporal da magnetização FCC é um comportamento de difícil interpretação, principalmente quando a resposta da magnetização é paramagnética, contrariando o efeito Meissner. Porém, a compreensão da relaxação da magnetização FCC é fundamental para aplicações tecnológicas de supercondutores como o  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Antes da apresentação e discussão dos resultados de relaxação magnética, convém descrever brevemente as características do efeito Meissner paramagnético (PME) exibido por nossas amostras. A figura 5.2 descreve o comportamento do PME exibido na amostra Bridgman (a1), para campos magnéticos de até 14T aplicado nas

configurações  $H//ab$  e  $H//c$ . Este mesmo comportamento foi verificado nas demais amostras investigadas. O resultado apresentado nesta figura é representativo do comportamento do PME em nossas amostras. Foram feitas medidas do tipo FCC e FCW, as quais se encontram discriminadas na figura 5.2.

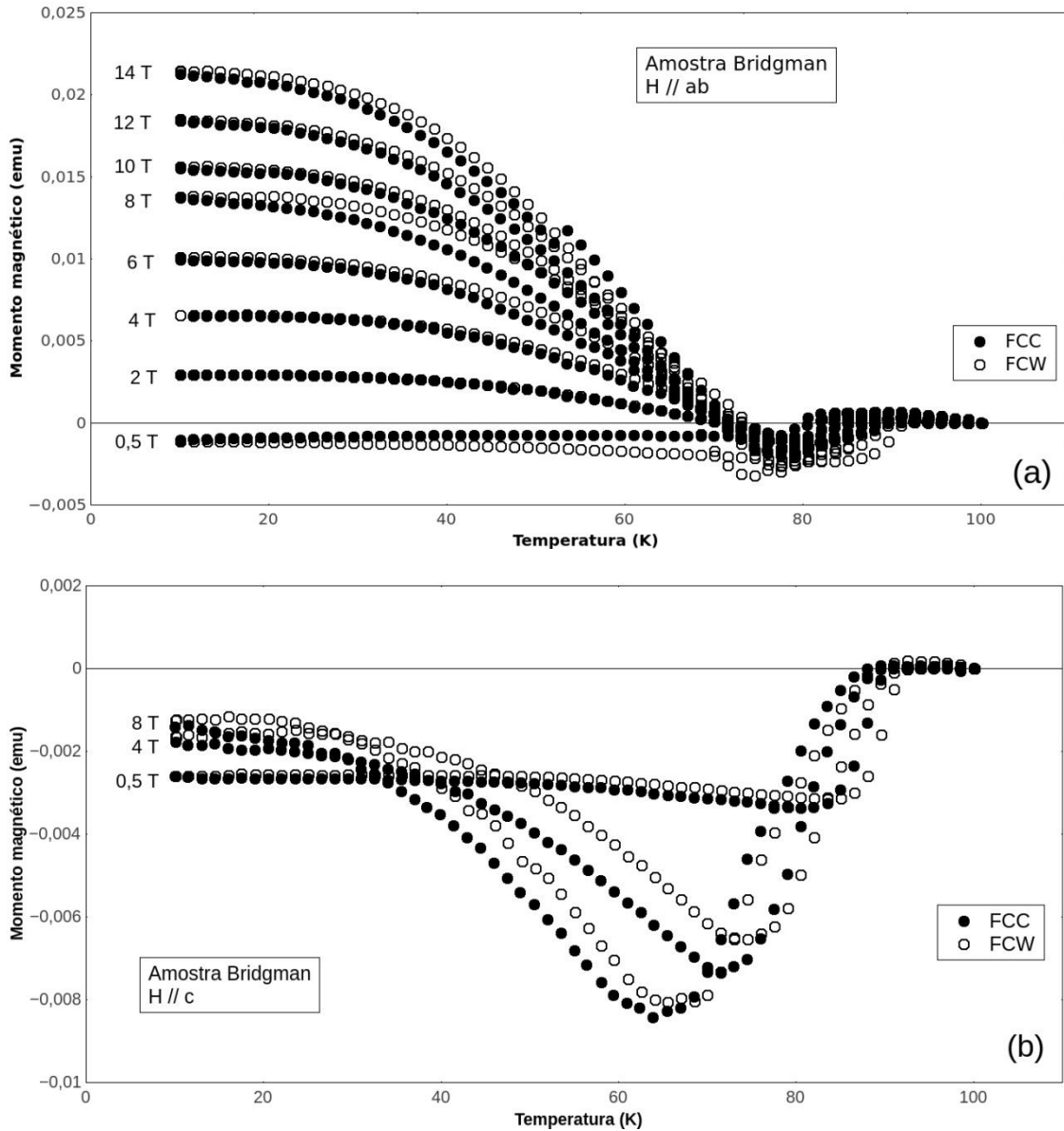


Fig. 5.2: Comportamento do PME exibido na amostra a1 para as magnetizações do tipo FCC e FCW, com diferentes valores de campo magnético aplicado nas configurações  $H//ab$  (figura a) e  $H//c$  (figura b). Tanto na figura (a) quanto na figura (b) observa-se a existência do PME, embora este seja mais intenso na configuração  $H//ab$  (figura a).

Nota-se claramente na figura 5.2 que o paramagnetismo na magnetização FC (FCC ou FCW) cresce à medida que o campo magnético é aumentado, porém, o efeito é mais intenso na configuração  $H//ab$ , enquanto que na configuração  $H//c$  o efeito também se mostra presente, porém neste caso prevalece o comportamento diamagnético, embora este diminua à medida que o campo magnético aumenta. Resultados similares foram obtidos em monocristais <sup>[51]</sup> e em amostras texturizadas de

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [49]. Nota-se também que na maioria dos casos o momento magnético FCW é maior que o momento magnético FCC, devido à efeitos de evolução temporal, cujas medidas específicas de relaxação magnética serão apresentadas a seguir.

## **5.2 – Análise qualitativa**

As medidas de relaxação da magnetização FCC foram realizadas para diferentes valores de temperatura, campo magnético aplicado e taxa de resfriamento da amostra. Nestas medidas aplica-se o campo magnético desejado no material, e em seguida resfria-se o mesmo até a temperatura em que será realizada a medição, controlando-se a taxa de resfriamento. Após estes procedimentos mede-se a variação do momento magnético em função do tempo.

Os resultados experimentais obtidos serão apresentados e discutidos individualmente para cada amostra investigada e de acordo com a variável a ser analisada. Das três variáveis utilizadas na análise dos nossos resultados experimentais, a apresentação será feita sempre mantendo-se duas delas fixas.

### 5.2.1 – Amostra a1

- Taxa de resfriamento e temperatura fixas, para diferentes campos magnéticos aplicados

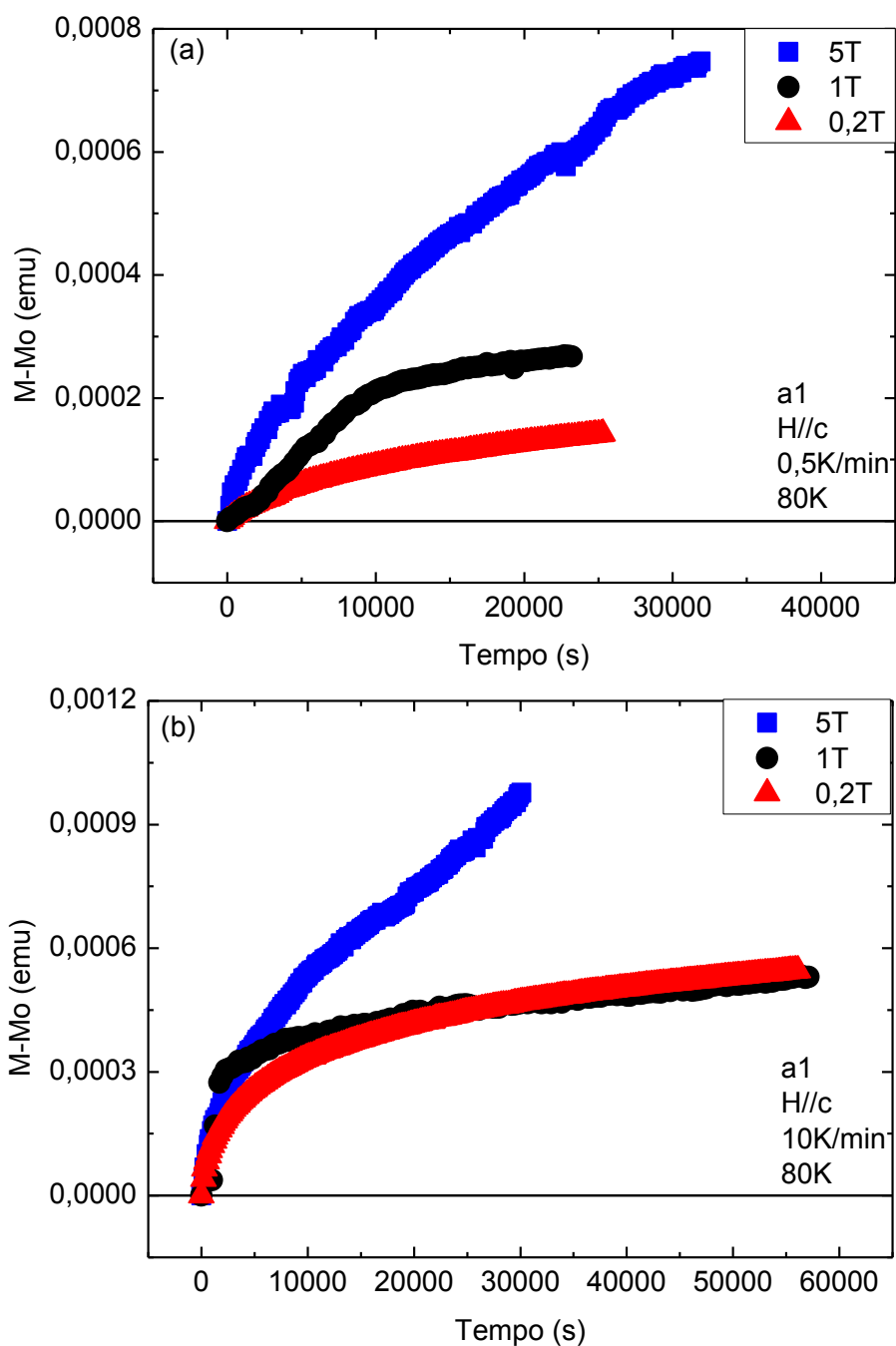


Fig. 5.3: Relaxação magnética da amostra a1 para diferentes valores de campo magnético aplicado paralelamente ao eixo-c, em 80K, e para as taxas de resfriamento de (a) 0,5K/min e (b) 10K/min.  $M_0$  é o momento magnético inicial.

- Taxa de resfriamento e campo magnético aplicado fixos, para diferentes temperaturas

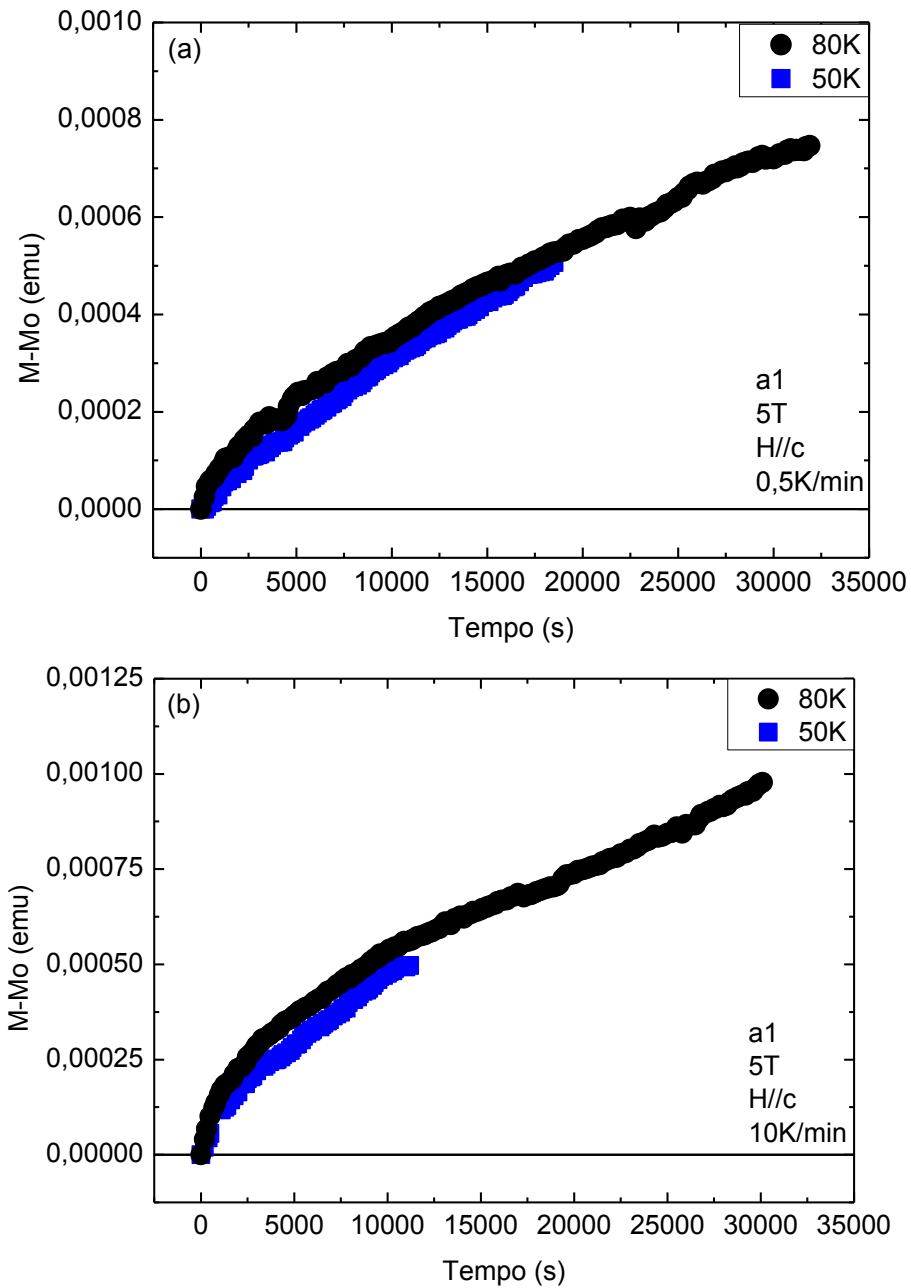


Fig. 5.4: Relaxação magnética da amostra a1 para diferentes valores de temperatura, com um campo magnético de 5T aplicado paralelamente ao eixo-c, e para taxas de resfriamento de (a) 0,5K/min e (b) 10K/min.

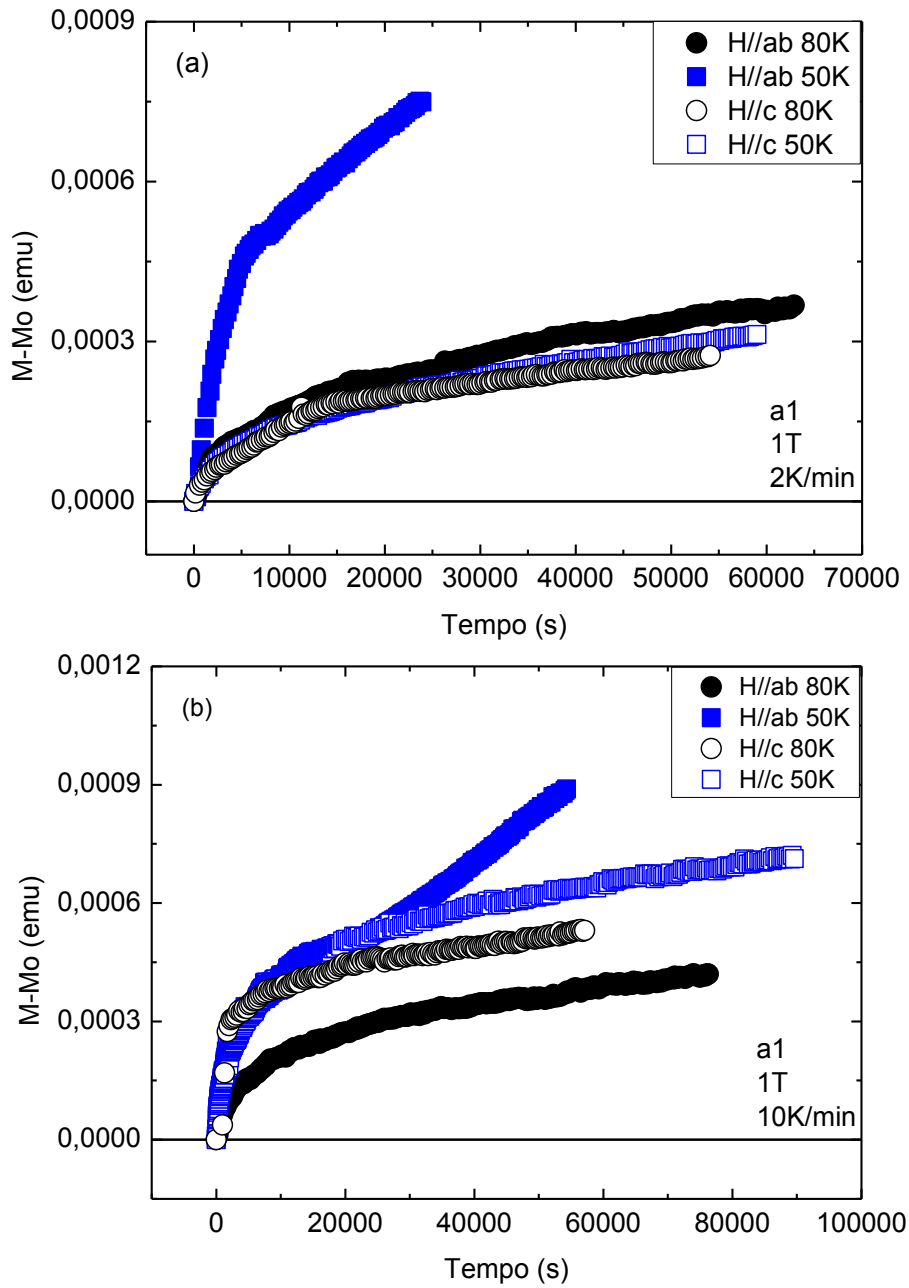


Fig. 5.5: Relaxação magnética da amostra a1 para diferentes valores de temperatura, com um campo magnético de 1T aplicado em diferentes orientações e para taxas de resfriamento de (a) 2K/min e (b) 10K/min.



- **Campo magnético aplicado e temperatura fixos, para diferentes taxas de resfriamento**

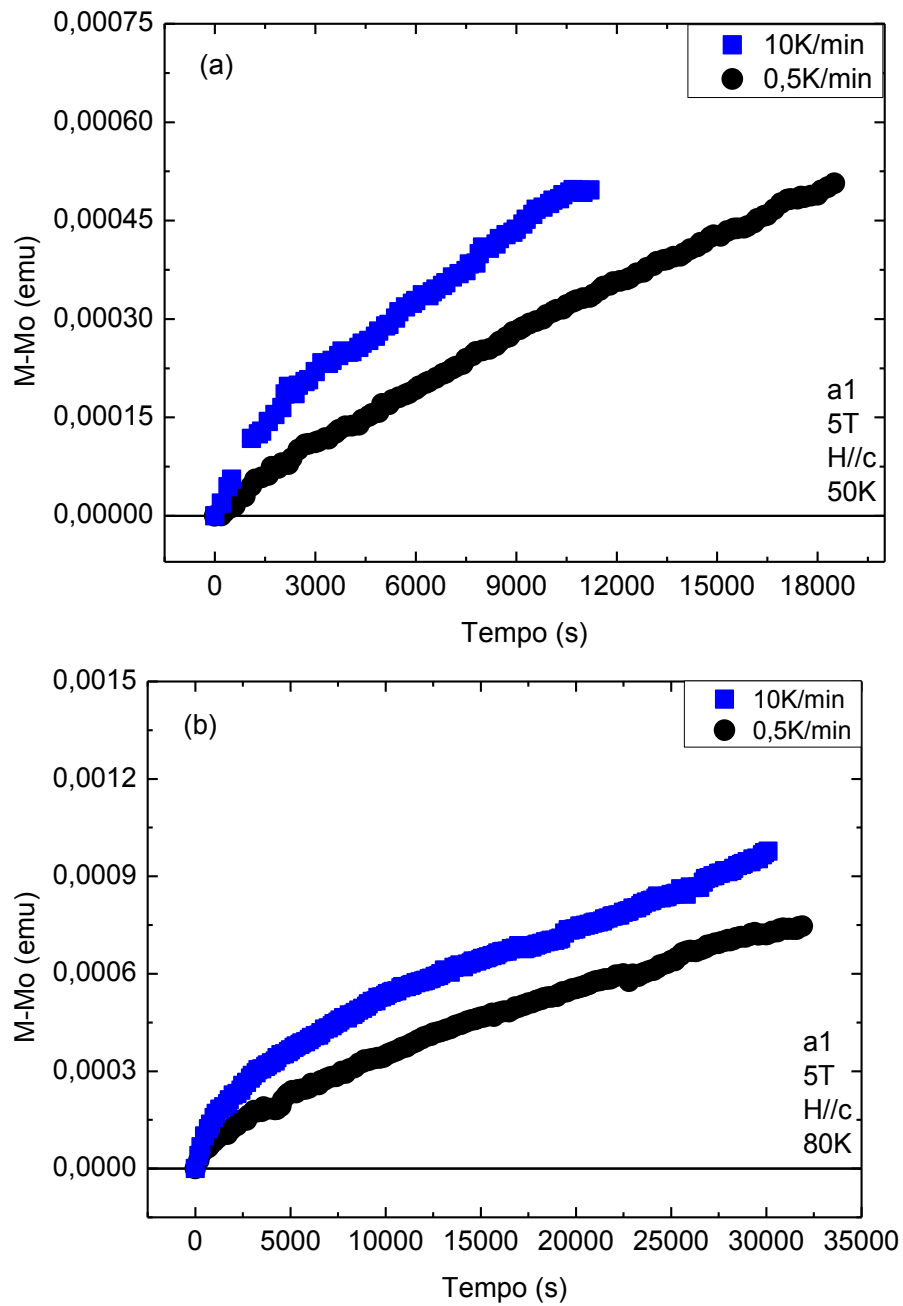


Fig. 5.6: Relaxação magnética da amostra a1 para diferentes valores da taxa de resfriamento, com um campo magnético de 5T aplicado paralelamente ao eixo-c e em (a) 50K e (b) 80K.

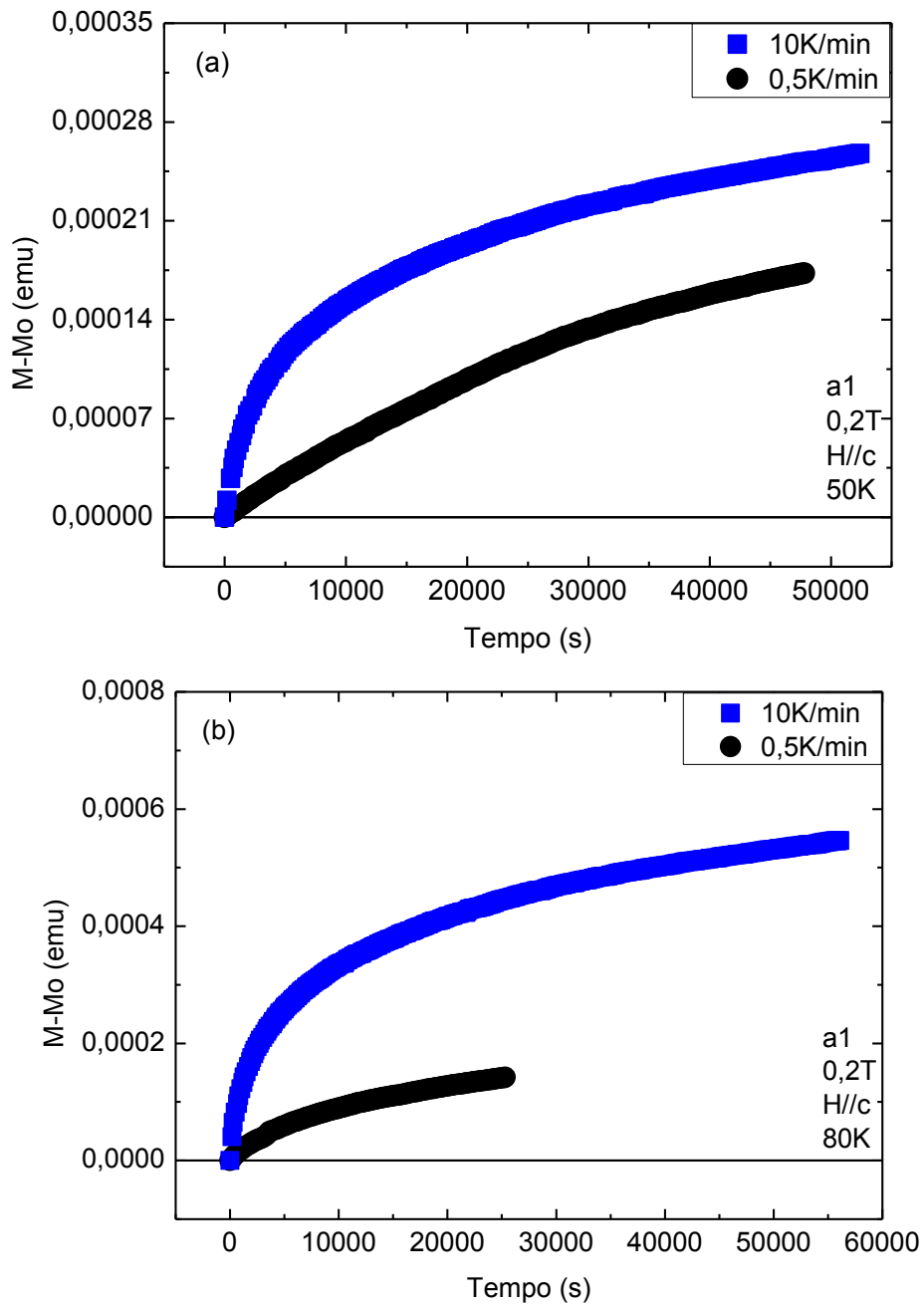


Fig. 5.7: Relaxação magnética da amostra a1 para diferentes valores da taxa de resfriamento, com um campo magnético de 0,2T aplicado paralelamente ao eixo-c e nas temperaturas de (a) 50K e (b) 80K.

### 5.2.2 – Amostra a2

- Taxa de resfriamento e temperatura fixas, para diferentes campos magnéticos aplicados

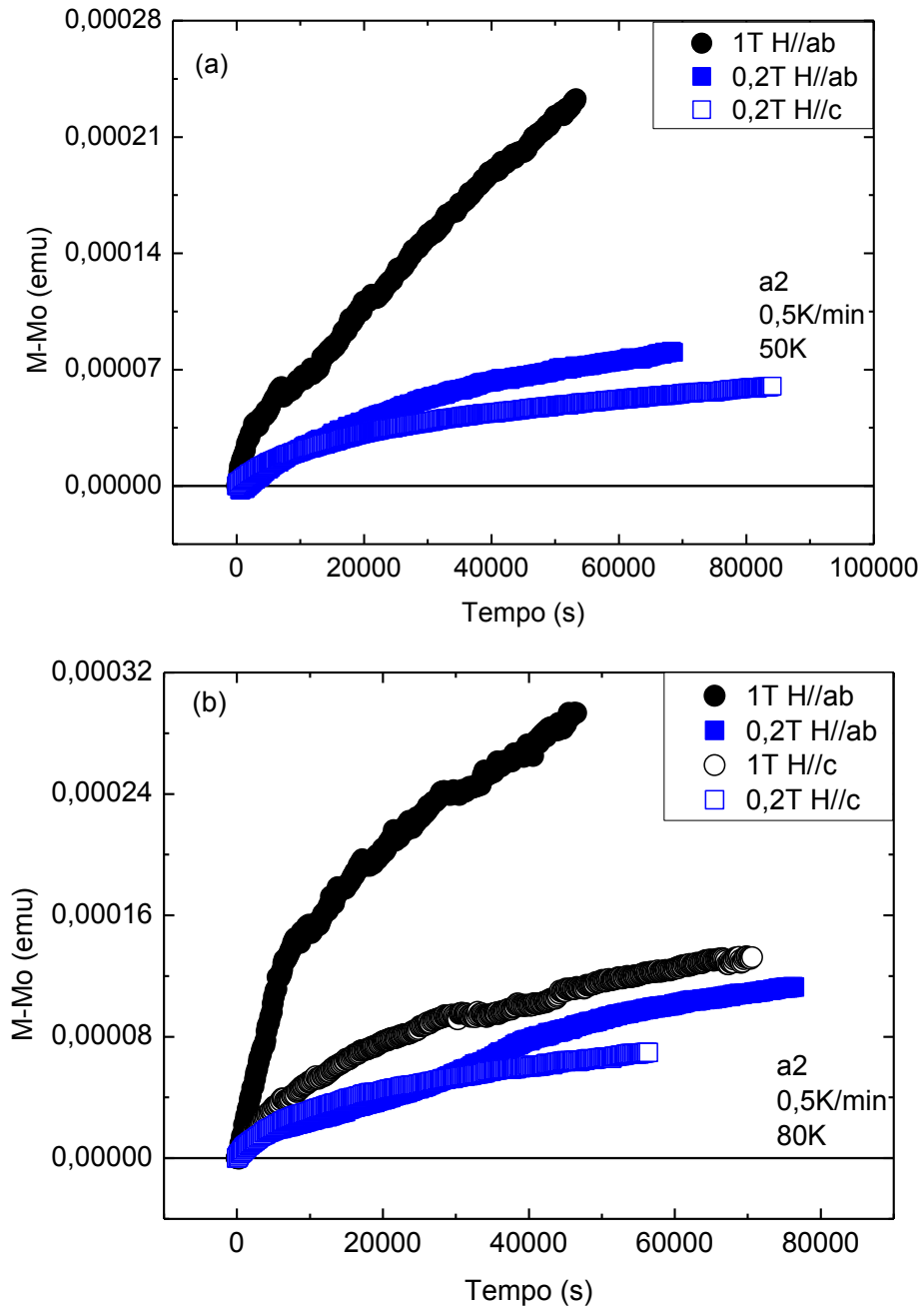


Fig. 5.8: Relaxação magnética da amostra a2 para diferentes valores de campo magnético aplicado, nas configurações H//ab e H//c, e com taxas de resfriamento de 0,5K/min nas temperaturas de (a) 50K e (b) 80K.

- Taxa de resfriamento e campo magnético aplicado fixos, para diferentes temperaturas

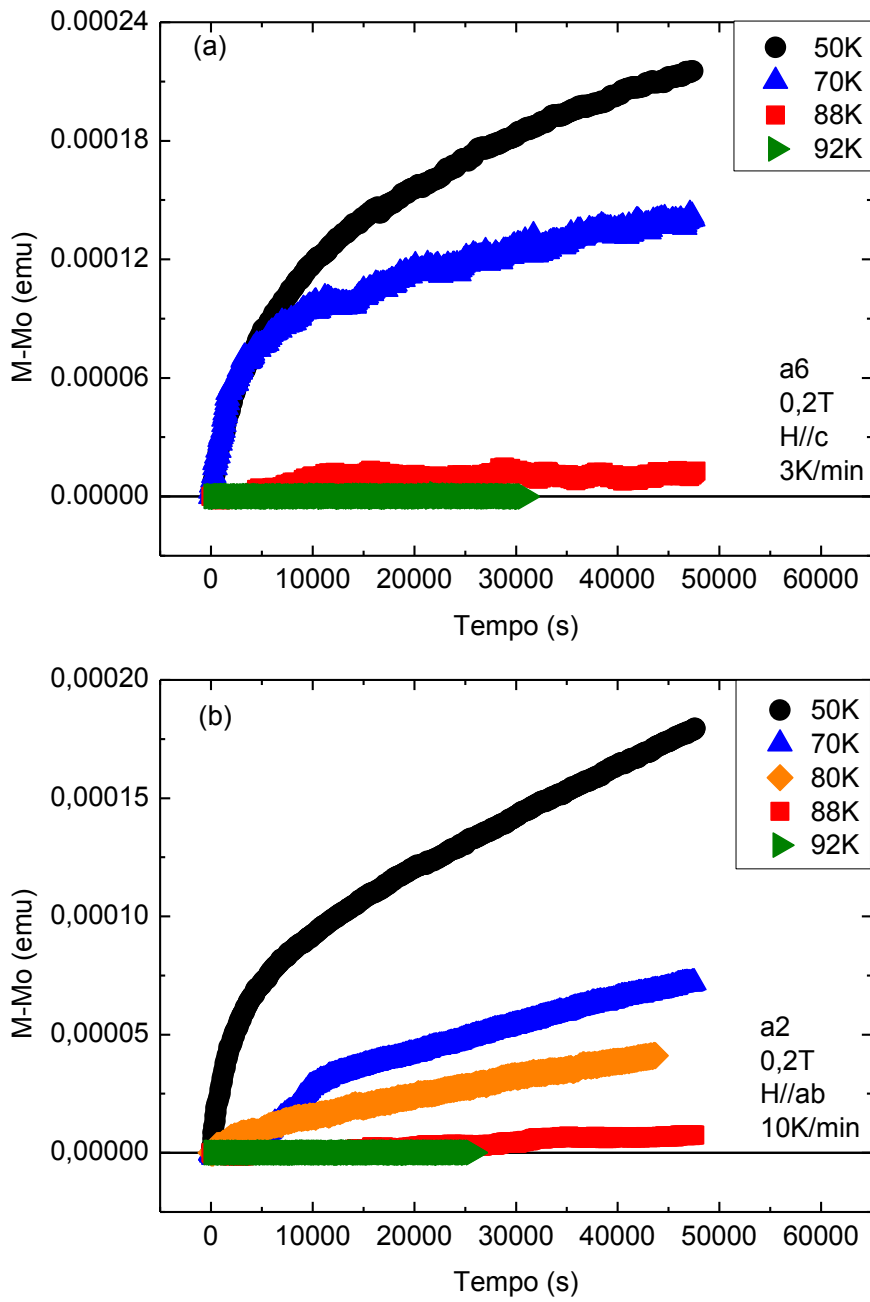


Fig. 5.9: Relaxação magnética da amostra a2 para diferentes valores de temperatura, com um campo magnético de 0,2T aplicado (a) ao longo do eixo-*c* e (b) ao longo do plano *ab*, para as taxas de resfriamento de (a) 3K/min e (b) 10K/min.

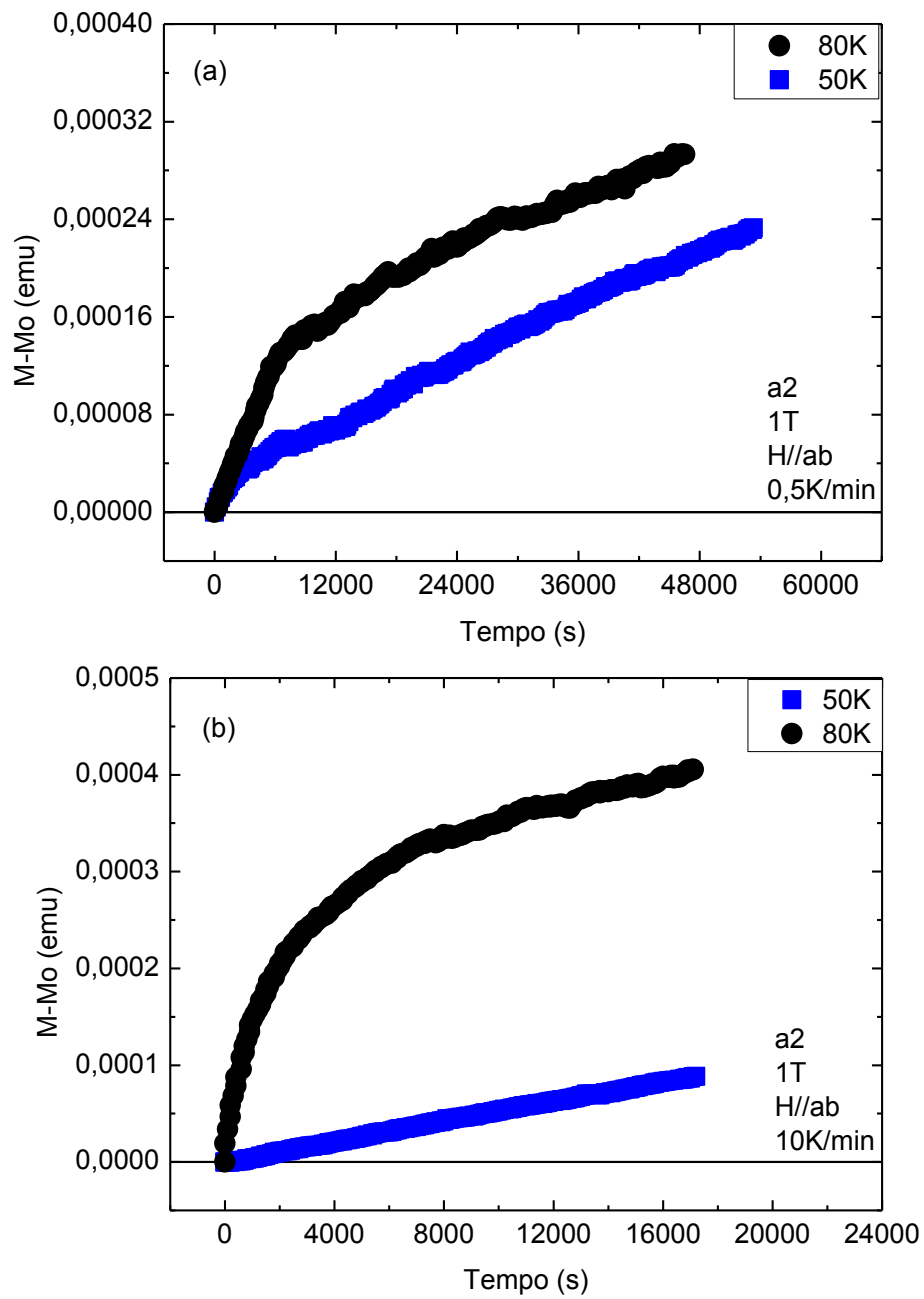


Fig. 5.10: Relaxação magnética da amostra a2 para diferentes valores de temperatura, com um campo magnético de 1T aplicado paralelamente ao plano  $ab$  e para taxas de resfriamento de (a) 0,5K/min e (b) 10K/min.

- **Campo magnético aplicado e temperatura fixos, para diferentes taxas de resfriamento**

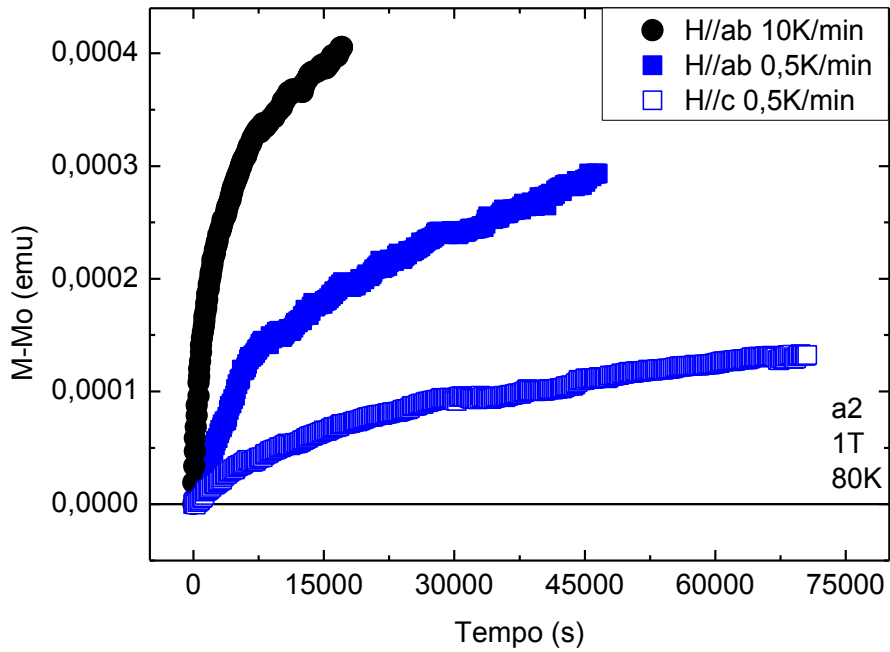


Fig. 5.11: Relaxação magnética da amostra a2 para diferentes valores de taxa de resfriamento, com um campo magnético de 1T aplicado em diferentes orientações na temperatura de 80K.

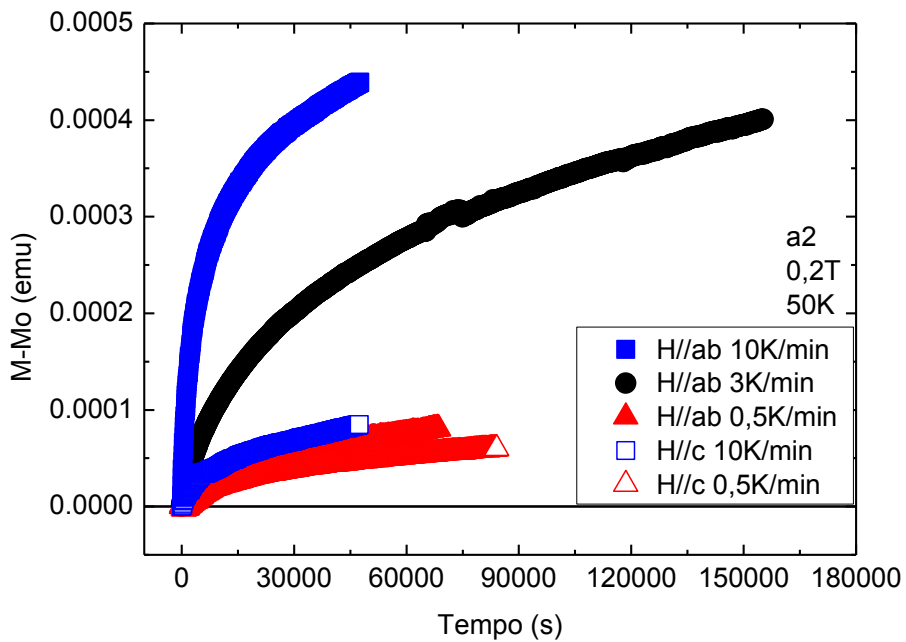


Fig. 5.12: Relaxação magnética da amostra a2 para diferentes valores de taxa de resfriamento, com um campo magnético de 0,2T aplicado em diferentes orientações na temperatura de 50K.

### 5.2.3 – Amostra a3

- Taxa de resfriamento e campo magnético aplicados fixos, para diferentes temperaturas

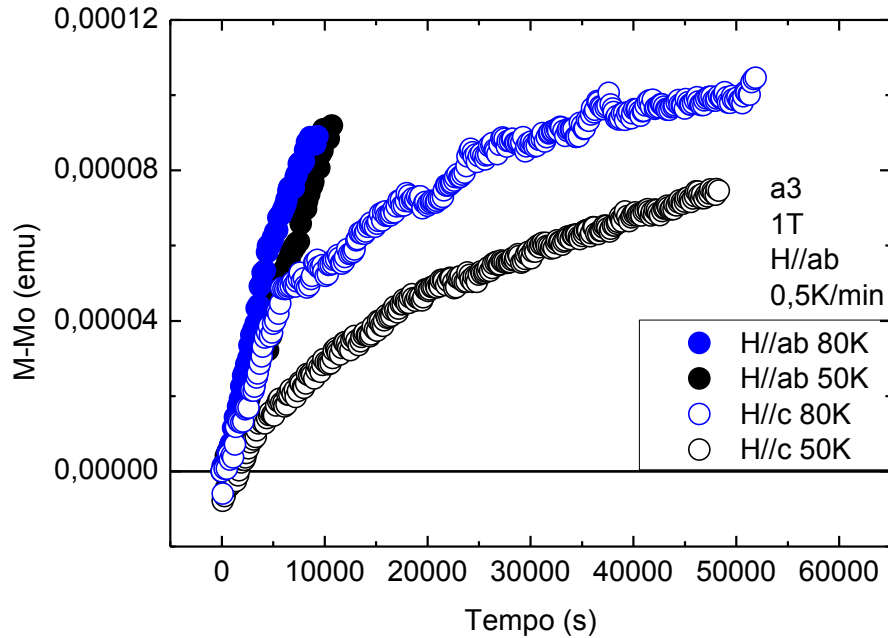


Fig. 5.13: Relaxação magnética da amostra a3 para diferentes valores de temperatura, para uma taxa de resfriamento de 3K/min e com um campo magnético de 1T aplicado em diferentes orientações.

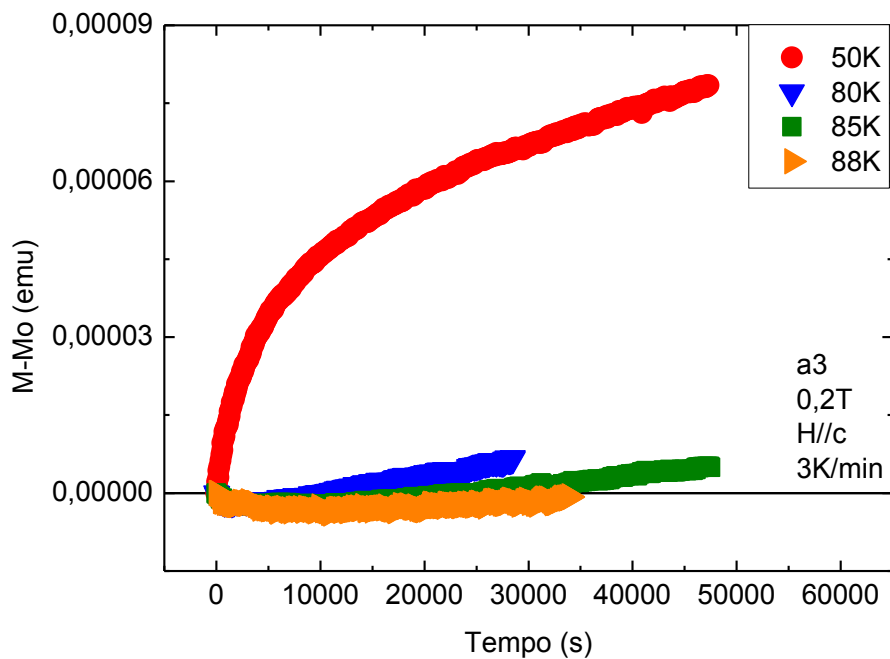


Fig. 5.14: Relaxação magnética da amostra a3 para diferentes valores de temperatura, para uma taxa de resfriamento de 3K/min e com um campo magnético de 0,2T aplicado paralelamente ao eixo-c.

## 5.2.4 – Discussão dos resultados qualitativos

- **Taxa de resfriamento e temperatura fixas, para diferentes campos magnéticos aplicados**

Observa-se nas amostras a1 e a2 que a resposta paramagnética aumenta quanto maior a intensidade do campo magnético aplicado, como pode ser observado nas figuras 5.2 e 5.8.

O aumento da intensidade do campo magnético aplicado faz com que aumente a densidade de vórtices no interior da amostra, e com isso a resposta paramagnética cresce, como consequência da compressão do fluxo magnético, como proposto por A. Koshelev e A. Larkin <sup>[59]</sup>, onde um dos fatores responsáveis pela ocorrência deste cenário é o resfriamento inomogêneo do material durante os experimentos, representado pelo fator  $f$  na equação (17).

- **Taxa de resfriamento e campo magnético aplicado fixos, para diferentes temperaturas**

Referente à amostra a1, observa-se na figura 5.4 para um campo magnético de 5T, que as medidas de relaxação magnética são semelhantes. Contudo é possível perceber que quanto maior a temperatura, maior é a resposta paramagnética.

Por outro lado, na figura 5.4 para um campo magnético de 1T, observa-se que há uma grande diferença entre as medidas apresentadas, mostrando que o aumento da temperatura faz com que a resposta paramagnética decresça.

Este complexo comportamento também é mostrado nas figuras 5.9 e 5.10, referentes à amostra a2. No caso das imagens (a) e (b) da figura 5.9, observa-se para baixos campos magnéticos, como 0,2T, que a resposta paramagnética tende a desaparecer conforme a temperatura se aproxima da temperatura de transição supercondutora, independentemente da taxa de resfriamento da amostra.

Na figura 5.10, referente à amostra a2, para um campo magnético de 1T, observa-se que o sinal paramagnético aumenta conforme a temperatura aumenta.

Para a amostra a3, com um campo magnético de 1T, tem-se que a resposta paramagnética aumenta conforme aumenta a temperatura, como mostra a figura 5.13 na configuração H//c, similar ao resultado apresentado na figura 5.10, porém com H//ab. Contudo, na figura 5.13, não houve diferença significativa nas curvas experimentais apresentadas para H//ab, provavelmente devido ao enfraquecimento das forças de *pinning* devido à proximidade da transição supercondutora.

A figura 5.14 mostra o desaparecimento do momento magnético conforme a temperatura aproxima-se da temperatura de transição supercondutora, similar ao resultado apresentado na figura 5.9.

Estes distintos comportamentos mostram que a resposta da relaxação magnética é fortemente influenciada pelo campo magnético aplicado. Dependendo da amostra analisada e da orientação do campo magnético a resposta paramagnética pode aumentar ou diminuir dependendo da temperatura. Aparentemente a compressão de fluxo



magnético pode ocorrer de modo mais eficaz em uma determinada faixa de temperatura. Resultados similares foram obtidos no trabalho de F. T. Dias e colaboradores [72].

- **Campo magnético aplicado e temperatura fixos, para diferentes taxas de resfriamento**

Nas figuras 5.6, 5.7, 5.11 e 5.12, referentes às amostras a1 e a2, observa-se que a resposta paramagnética aumenta quanto maior a taxa de resfriamento empregada no experimento. Este efeito é um reflexo direto da condição de não equilíbrio dos vórtices e da formação de um cenário de compressão de fluxo magnético, o qual é sensível às condições de resfriamento, no interior do supercondutor.

Em um lento processo de resfriamento do supercondutor acredita-se que os vórtices tendem a se organizar em uma condição mais próxima da configuração de equilíbrio. Por outro lado, em um processo de resfriamento rápido os vórtices ficam em configurações de não equilíbrio e metaestáveis. Nesta situação de não equilíbrio os vórtices necessitam se reorganizar, a fim de minimizar a energia do sistema.

O resfriamento inhomogêneo do material também favorece o aumento da resposta paramagnética, visto que a região externa da amostra atinge o estado supercondutor antes das regiões internas, favorecendo um cenário de compressão de fluxo magnético no interior do material que ainda não atingiu o estado supercondutor.

A taxa de resfriamento tem consequência direta no desenvolvimento do cenário de não-equilíbrio essencial para a compressão de fluxo magnético, e por consequência no surgimento dos momentos paramagnéticos.

- **Persistência da relaxação magnética para campos magnéticos até 14T**

A figura 5.15 mostra que os efeitos temporais da relaxação da magnetização FCC persistem para campos magnéticos tão elevados quanto 14T, tanto com  $H//ab$  quanto  $H//c$ , visto que os comportamentos das medidas apresentadas nesta figura são semelhantes às demais medidas apresentadas neste capítulo.

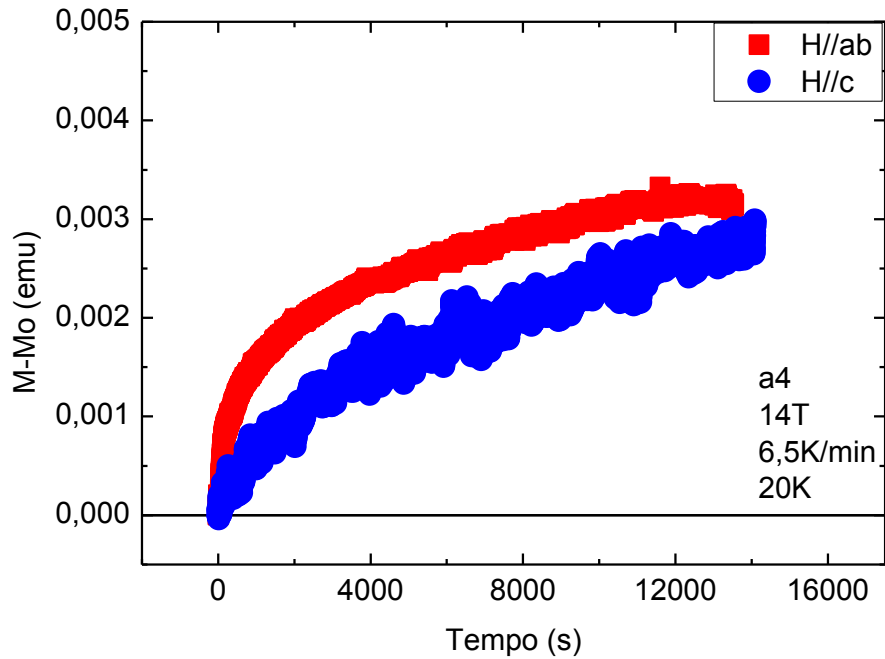


Fig. 5.15: Relaxação magnética da amostra a4 com um campo magnético aplicado de 14T com H//ab e H//c, em 20K e na taxa de resfriamento de 6,5K/min.

É importante destacar neste contexto que não há relato na literatura de medidas de relaxação paramagnética nesta intensidade de campo magnético.

### 5.3 – Análise quantitativa

O comportamento da relaxação paramagnética observado em nossas amostras pode ser descrito pela equação

$$M - M_o = M_{sat} - M_1 e^{-\frac{t}{t_1}} - M_2 e^{-\frac{t}{t_2}} \quad , \quad (21)$$

onde  $M_{sat}$  é a magnetização de saturação,  $t_1$  e  $t_2$  são os tempos característicos e  $M_o$  é a magnetização inicial ( $t=0s$ ). A figura 5.16 é representativa dos ajustes efetuados com a equação (21) aos nossos dados experimentais. Nota-se claramente em ambas as figuras que a equação proposta se ajusta adequadamente aos dados experimentais.

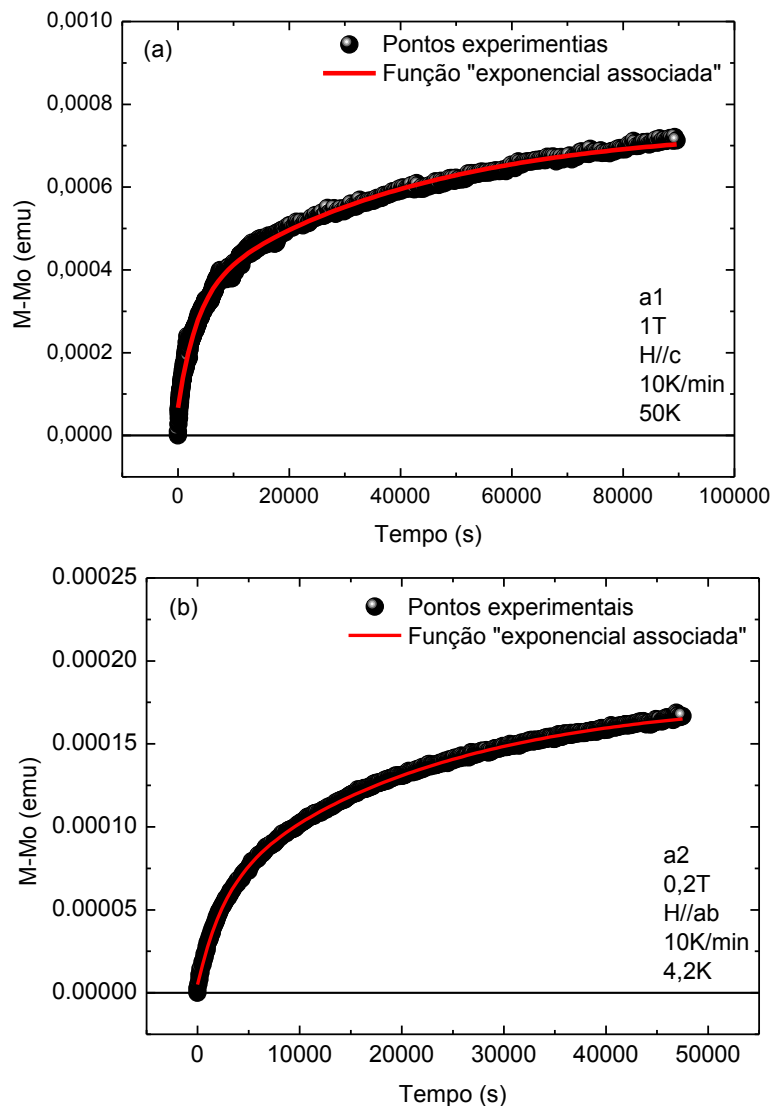


Fig. 5.16: Figuras representativas do ajuste empregado (linha vermelha contínua) de acordo com a função “exponencial associada”. Também é possível observar que a função escolhida se ajusta aos dados experimentais (pontos pretos).

As tabelas 4, 5, 6 e 7 apresentam os valores obtidos a partir de um ajuste matemático com a função “exponencial associada” descrita na equação (21). Esta função foi escolhida por ter apresentado melhor aproximação aos nossos resultados experimentais. Este ajuste foi realizado através do software comercial OriginPro 8, da OriginLab Corporation.

Os coeficientes de determinação, os quais descrevem a eficácia da aproximação dos dados experimentais ao ajuste empregado, também são apresentados nestas tabelas.

### 5.3.1 – Amostra a1

Tabela 4: Valores obtidos para as variáveis da equação (21), os quais descrevem o comportamento da relaxação paramagnética da amostra a1, sendo  $R^2$  o coeficiente de determinação.

Parâmetros da medida (campo magnético, orientação, taxa de resfriamento e temperatura)	$M_{sat}$	$M_1$	$t_1$	$M_2$	$t_2$	$R^2$
1T H//ab 10K/min 80K	$4,89 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^{-4}$	$5,32 \times 10^4$	$1,56 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^3$	0,996
1T H//ab 10K/min 50K	$5,65 \times 10^1$	$5,65 \times 10^1$	$5,07 \times 10^9$	$2,73 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^3$	0,996
1T H//ab 2K/min 80K	$4,55 \times 10^{-4}$	$3,46 \times 10^{-4}$	$4,61 \times 10^4$	$1,02 \times 10^{-4}$	$3,11 \times 10^3$	0,997
1T H//ab 2K/min 50K	$1,65 \times 10^1$	$1,65 \times 10^1$	$1,17 \times 10^9$	$4,50 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^3$	0,996
1T H//ab 0,5K/min 80K	$3,96 \times 10^{-4}$	$2,99 \times 10^{-4}$	$5,76 \times 10^4$	$8,90 \times 10^{-5}$	$4,27 \times 10^3$	0,999
5T H//c 10K/min 80K	$4,05 \times 10^1$	$4,05 \times 10^1$	$1,93 \times 10^9$	$2,85 \times 10^{-4}$	$3,05 \times 10^3$	0,998
5T H//c 10K/min 50K	7,30	7,30	$2,03 \times 10^8$	$1,18 \times 10^{-4}$	$8,23 \times 10^2$	0,998
5T H//c 0,5K/min 80K	$1,16 \times 10^{-3}$	$5,50 \times 10^{-4}$	$3,28 \times 10^4$	$5,50 \times 10^{-4}$	$3,28 \times 10^4$	0,997
5T H//c 0,5K/min 50K	$1,25 \times 10^{-3}$	$6,21 \times 10^{-4}$	$3,62 \times 10^4$	$6,21 \times 10^{-4}$	$3,62 \times 10^4$	0,999
1T H//c 10K/min 80K	$5,71 \times 10^{-4}$	$2,41 \times 10^{-4}$	$3,55 \times 10^4$	$3,60 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^3$	0,975
1T H//c 10K/min 50K	$7,48 \times 10^{-4}$	$4,13 \times 10^{-4}$	$4,02 \times 10^4$	$2,68 \times 10^{-4}$	$3,36 \times 10^3$	0,995
1T H//c 2K/min 80K	2,66	2,66	$1,56 \times 10^9$	$1,66 \times 10^{-4}$	$7,96 \times 10^3$	0,996
1T H//c 2K/min 50K	$4,53 \times 10^{-4}$	$3,50 \times 10^{-4}$	$6,56 \times 10^4$	$9,28 \times 10^{-5}$	$3,70 \times 10^3$	0,999
1T H//c 0,5K/min 80K	$2,91 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$8,09 \times 10^3$	$1,60 \times 10^{-4}$	$8,09 \times 10^3$	0,988
1T H//c 0,5K/min 50K	$2,94 \times 10^{-4}$	$2,82 \times 10^{-4}$	$6,85 \times 10^4$	$2,22 \times 10^{-5}$	$5,91 \times 10^3$	0,999
0,2T H//c 10K/min 80K	$5,83 \times 10^{-4}$	$3,68 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^4$	$1,87 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^3$	0,999
0,2T H//c 10K/min 50K	$2,82 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^4$	$8,98 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^3$	1,000
0,2T H//c 0,5K/min 80K	$2,31 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$3,52 \times 10^4$	$4,66 \times 10^{-5}$	$3,95 \times 10^3$	1,000
0,2T H//c 0,5K/min 50K	$2,50 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^4$	$1,26 \times 10^{-4}$	$3,99 \times 10^4$	1,000

### 5.3.2 – Amostra a2

Tabela 5: Valores obtidos para as variáveis da equação (21), os quais descrevem o comportamento da relaxação paramagnética da amostra a2, sendo  $R^2$  o coeficiente de determinação.

<b>Parâmetros da medida (campo magnético, orientação, taxa de resfriamento e temperatura)</b>	$M_{sat}$	$M_1$	$t_1$	$M_2$	$t_2$	$R^2$
1T H//ab 10K/min 80K	$4,29 \times 10^{-4}$	$2,60 \times 10^{-4}$	$8,03 \times 10^3$	$1,52 \times 10^{-4}$	$1,02 \times 10^3$	0,998
1T H//ab 10K/min 50K	$4,94 \times 10^{-4}$	$2,48 \times 10^{-4}$	$9,34 \times 10^4$	$2,48 \times 10^{-4}$	$8,03 \times 10^4$	1,000
1T H//ab 0,5K/min 80K	$6,48 \times 10^{-4}$	$5,20 \times 10^{-4}$	$1,24 \times 10^5$	$1,38 \times 10^{-4}$	$4,58 \times 10^3$	0,997
1T H//ab 0,5K/min 50K	$6,99 \times 10^{-4}$	$3,41 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^5$	$3,41 \times 10^{-4}$	$1,41 \times 10^5$	0,997
0,2T H//ab 10K/min 80K	$9,42 \times 10^{-5}$	$8,85 \times 10^{-5}$	$8,56 \times 10^5$	$5,74 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^3$	0,999
0,2T H//ab 10K/min 70K	$7,88 \times 10^{-1}$	$7,88 \times 10^{-1}$	$9,09 \times 10^8$	$3,80 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^4$	0,992
0,2T H//ab 10K/min 50K	$3,60 \times 10^{-4}$	$2,95 \times 10^{-4}$	$9,80 \times 10^4$	$6,14 \times 10^{-5}$	$2,31 \times 10^3$	1,000
0,2T H//ab 10K/min 4,2K	$1,78 \times 10^{-4}$	$1,20 \times 10^{-4}$	$2,16 \times 10^4$	$5,37 \times 10^{-5}$	$2,46 \times 10^3$	1,000
0,2T H//ab 10K/min 3K	$1,92 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$	$3,13 \times 10^4$	$5,59 \times 10^{-5}$	$3,13 \times 10^3$	0,999
0,2T H//ab 3K/min 50K	$5,00 \times 10^{-4}$	$3,65 \times 10^{-4}$	$1,22 \times 10^5$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^4$	1,000
0,2T H//ab 0,5K/min 80K	$2,10 \times 10^{-4}$	$1,03 \times 10^{-4}$	$9,51 \times 10^4$	$1,03 \times 10^{-4}$	$9,51 \times 10^4$	0,991
0,2T H//ab 0,5K/min 50K	$2,02 \times 10^{-1}$	$2,02 \times 10^{-1}$	$8,34 \times 10^8$	$7,23 \times 10^{-5}$	$2,70 \times 10^4$	0,999
1T H//c 0,5K/min 80K	$2,78 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-4}$	$1,62 \times 10^5$	$5,60 \times 10^{-5}$	$8,87 \times 10^3$	0,997
0,2T H//c 10K/min 50K	$1,11 \times 10^{-3}$	$8,76 \times 10^{-5}$	$4,25 \times 10^4$	$2,38 \times 10^{-5}$	$2,57 \times 10^3$	0,999
0,2T H//c 3K/min 85K	$2,79 \times 10^{-5}$	$1,60 \times 10^{-5}$	$3,31 \times 10^4$	$1,60 \times 10^{-5}$	$3,31 \times 10^4$	0,946
0,2T H//c 3K/min 70K	$1,66 \times 10^{-4}$	$9,50 \times 10^{-5}$	$3,59 \times 10^4$	$7,07 \times 10^{-5}$	$1,83 \times 10^3$	0,995
0,2T H//c 3K/min 50K	$2,70 \times 10^{-4}$	$1,93 \times 10^{-4}$	$3,75 \times 10^4$	$7,30 \times 10^{-5}$	$3,56 \times 10^3$	0,997
0,2T H//c 3K/min 4,2K	$1,09 \times 10^{-4}$	$7,58 \times 10^{-5}$	$4,91 \times 10^4$	$3,33 \times 10^{-5}$	$5,00 \times 10^3$	0,997
0,2T H//c 0,5K/min 80K	$8,99 \times 10^{-5}$	$7,04 \times 10^{-5}$	$4,61 \times 10^4$	$1,94 \times 10^{-5}$	$4,68 \times 10^3$	1,000
0,2T H//c 0,5K/min 50K	$8,70 \times 10^{-5}$	$6,45 \times 10^{-5}$	$9,75 \times 10^4$	$2,08 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^4$	1,000

### 5.3.3 – Amostra a3

Tabela 6: Valores obtidos para as variáveis da equação (21), os quais descrevem o comportamento da relaxação paramagnética da amostra a3, sendo  $R^2$  o coeficiente de determinação.

<b>Parâmetros da medida (campo magnético, orientação, taxa de resfriamento e temperatura)</b>	$M_{sat}$	$M_1$	$t_1$	$M_2$	$t_2$	$R^2$
1T H//ab 0,5K/min 80K	$9,89 \times 10^{-5}$	$5,49 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^3$	$5,49 \times 10^{-5}$	$4,64 \times 10^3$	0,979
0,2T H//ab 3K/min 80K	$1,28 \times 10^{-4}$	$9,32 \times 10^{-5}$	$2,53 \times 10^4$	$3,46 \times 10^{-5}$	$3,41 \times 10^3$	1,000
0,2T H//ab 3K/min 70K	$1,48 \times 10^{-4}$	$7,44 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^5$	$7,44 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^5$	0,997
0,2T H//ab 3K/min 4,2K	$6,00 \times 10^{-5}$	$3,35 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^4$	$3,35 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^4$	0,996
1T H//c 0,5K/min 80K	$1,10 \times 10^{-4}$	$8,38 \times 10^{-5}$	$2,31 \times 10^4$	$3,42 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^3$	0,991
1T H//c 0,5K/min 50K	$3,48 \times 10^{-2}$	$3,48 \times 10^{-2}$	$4,29 \times 10^7$	$4,22 \times 10^{-5}$	$9,47 \times 10^3$	0,997
0,2T H//c 3K/min 70K	$5,54 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$	$2,51 \times 10^6$	$2,78 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^6$	0,985
0,2T H//c 3K/min 50K	$9,44 \times 10^{-5}$	$6,31 \times 10^{-5}$	$3,53 \times 10^4$	$2,91 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^3$	1,000

### 5.3.4 – Amostra a4

Tabela 7: Valores obtidos para as variáveis da equação (21), os quais descrevem o comportamento da relaxação paramagnética da amostra a4, sendo  $R^2$  o coeficiente de determinação.

<b>Parâmetros da medida (campo magnético, orientação, taxa de resfriamento e temperatura)</b>	$M_{sat}$	$M_1$	$t_1$	$M_2$	$t_2$	$R^2$
14T H//ab 25K/min 40K	$4,71 \times 10^{-3}$	$4,03 \times 10^{-3}$	$5,62 \times 10^3$	$3,85 \times 10^{-4}$	$1,09 \times 10^2$	0,996
14T H//ab 6,5K/min 20K	$3,47 \times 10^{-3}$	$2,15 \times 10^{-3}$	$6,29 \times 10^3$	$1,17 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^2$	0,996

## 5.4 – Discussão dos resultados quantitativos

A partir dos valores obtidos para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) nas tabelas 4, 5, 6 e 7, observa-se, que a descrição matemática mostrada na equação (21) descreve de modo satisfatório os valores da relaxação da magnetização FCC obtidos experimentalmente.

O termo  $M_{sat}$  representa a máxima magnetização possível, a qual ocorre quando o tempo de medida tende a infinito. Os termos  $t_1$  e  $t_2$  representam diferentes tempos característicos entre sucessivas movimentações de vórtices no interior do supercondutor.

Em todas as medidas observa-se que o termo  $t_1$  é igual ou até muito maior do que  $t_2$ . Essa diferença entre as duas dependências temporais sugere, de modo geral, dois diferentes regimes de relaxação da resposta paramagnética.

Estes dois diferentes regimes surgem da dinâmica de vórtices no interior do supercondutor. Como descrito no Capítulo 2, os vórtices tendem a ficar confinados nos diferentes centros de *pinning*, em especial na fase  $Y_2BaCuO_5$  dispersa na matriz supercondutora. Porém, como observado na análise de microscopia eletrônica, representado pelas figuras 4.4, 4.5, 4.11 e 4.12, a quantidade de precipitados da fase  $Y_2BaCuO_5$  apresenta-se em grande quantidade, se comparada com os demais defeitos presentes na matriz supercondutora. O fato dos grãos de  $Y_2BaCuO_5$  apresentarem defeitos estruturais nanométricos no seu interior sugere que esta fase possa ser a principal responsável pelo aprisionamento dos vórtices dentro do material supercondutor.

Assim, entendemos que os dois regimes de relaxação possam ser devidos às dinâmicas intra e extragranular dos vórtices nos grãos de  $Y_2BaCuO_5$ , como sugere a figura 4.16. Nestes processos dinâmicos a movimentação intragranular poderá possuir um menor custo energético, visto que os defeitos intragrão estão mais próximos uns dos outros, se comparado com a dinâmica intergranular. A aparente diferença entre os tempos  $t_1$  e  $t_2$  apresentados na maioria dos casos, de acordo com as tabelas 4, 5, 6 e 7, pode de modo geral ter origem devido às movimentações de vórtices entre os centros de *pinning* e dentro de um mesmo centro de *pinning*.

Reescrevendo a equação (10), temos que

$$\frac{t}{t_0} = e^{\frac{U}{k_B T}} \equiv \varepsilon(U, T) \quad , \quad (22)$$

onde  $\varepsilon$  é definido como uma função que depende da energia de aprisionamento dos vórtices ( $U$ ) e da temperatura do material ( $T$ ).

Combinando a equação (22) com a (21), temos que

$$M - M_0 = M_{sat}(H) - M_1(H)e^{-\varepsilon_1(U_1, T)} - M_2(H)e^{-\varepsilon_2(U_2, T)} \quad (23)$$

Portanto, a relaxação da magnetização FCC observada em nossas amostras pode estar associada ao custo energético de aprisionamento dos vórtices nos centros de *pinning*. Provavelmente a movimentação intragranular apresenta-se com menor custo energético, enquanto que a dinâmica intergranular apresenta-se com maior custo energético.

Substituindo a energia de ativação térmica da equação (8) na equação (22), temos que

$$\frac{t}{t_0} = e^{\frac{H_c^2 d^3}{8\pi K_B T}} \equiv \lambda(d, T) \quad , \quad (24)$$

onde  $\lambda$  é definido como uma função que depende de um parâmetro dimensional da região na qual o vórtice fica confinado ( $d$ ) e da temperatura do material ( $T$ ). O caso de menor custo energético ocorre quando  $d=\xi$ , onde  $\xi$  é o comprimento de coerência do material, com dimensão entre 10 e 20Å, o qual apresenta a mesma dimensão de um vórtice. <sup>[73]</sup> Neste caso o vórtice ficaria completamente ancorado, não podendo se movimentar dentro da região não supercondutora.

Assim, combinando a equação (24) com (21), temos que

$$M - M_o = M_{sat}(H) - M_1(H)e^{-\lambda_1(d_1, T)} - M_2(H)e^{-\lambda_2(d_2, T)} \quad (25)$$

O fato de existir uma complexa morfologia e estrutura com dimensões próximas ou até da ordem do comprimento de coerência ( $\xi$ ) dentro de regiões não supercondutoras ( $Y_2BaCuO_5$ ), como mostra a figura 4.15, sugere a existência de centros de *pinning* de grande eficácia, nos quais os vórtices encontrariam-se fortemente confinados. Este resultado corrobora o forte *pinning* observado em nossas amostras. <sup>[17, 49, 72]</sup>

Convém esclarecer aqui que os ajustes feitos com esta tentativa de parametrização do comportamento da relaxação magnética carecem de um estudo mais detalhado e aprofundado.

Algumas das curvas experimentais não apresentaram um ajuste satisfatório, e a própria disparidade de valores obtidos com os ajustes, os quais estão expressos nas tabelas 4, 5, 6 e 7, apontam para a necessidade de uma análise mais criteriosa, porém a mesma fugiria do escopo deste trabalho.

Os resultados apresentados neste capítulo e a conseqüente tentativa de correlação com os resultados obtidos no capítulo anterior, através da utilização de técnicas de microscopia, são meramente especulativos, porém, podem fornecer importantes informações para uma investigação mais detalhada do complexo comportamento da relaxação magnética em amostras que exibem o efeito Meissner paramagnético (PME).



## Conclusões

Esta dissertação aborda um estudo experimental sobre as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Neste trabalho foram analisadas quatro amostras: uma crescida pela técnica Bridgman e três crescidas pela técnica *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT).

A forte e anômala relaxação magnética da magnetização FCC foi discutida através da correlação com aspectos morfológicos e estruturais. As principais conclusões deste trabalho estão listadas abaixo:

I – Conclusões obtidas a partir da investigação por técnicas de microscopia:

- a) Através das técnicas de microscopia óptica e eletrônica de varredura observou-se a existência de fases secundárias dispersas, de variados formatos e tamanhos, sobre a matriz supercondutora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
- b) A partir da técnica de espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDS) foi possível identificar as fases secundárias dispersas na matriz supercondutora. Observou-se a formação das fases  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$  e principalmente da fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , dispersa em grande quantidade, através de mapas químicos. As análises quantitativas indicaram que as razões atômicas obtidas experimentalmente por EDS estão de acordo com as razões atômicas nominais.
- c) A fim de analisar a distribuição dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , foram obtidos os valores médios de área superficial dos grãos para as amostras TSMT e Bridgman. Para a amostra TSMT observou-se uma única distribuição com tamanho médio de grãos de  $2,09 \pm 0,39 \mu\text{m}^2$ . Para a amostra Bridgman observaram-se duas distintas distribuições de tamanho de grão: uma distribuição com tamanho médio de grãos de  $2,50 \pm 0,44 \mu\text{m}^2$  e a outra com  $13,62 \pm 3,27 \mu\text{m}^2$ . Assim, a amostra TSMT apresentou grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  mais refinados, comparados com os grãos da amostra Bridgman.
- d) As estruturas internas das amostras foram analisadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, a qual revelou a existência de defeitos estruturais no interior dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , sendo o principal defeito observado atribuído ao efeito de curvatura (*bending effect*).
- e) Por fim, as análises realizadas através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão mostraram que os grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  possuem defeitos nanométricos no seu interior, com dimensão na ordem do comprimento de coerência do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Logo, sugerimos que cada grão de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  pode atuar como um complexo centro de *pinning*, acarretando numa dinâmica intragranular dos vórtices no interior desta fase.

## II – Conclusões obtidas a partir do estudo da relaxação magnética:

- a) As medidas de relaxação magnética para diferentes valores de campo magnético aplicado, mantendo a temperatura e a taxa de resfriamento fixas, mostram que a resposta paramagnética aumenta conforme a intensidade do campo magnético, independente da orientação na qual este foi aplicado. A resposta paramagnética aumenta visto que a densidade de vórtices no interior da amostra aumenta, sugerindo um cenário de compressão de fluxo magnético no interior do material.
- b) Nas medidas de relaxação magnética variando-se a temperatura e mantendo as demais variáveis fixas, tem-se que a relaxação depende da intensidade do campo magnético aplicado. Para campos magnéticos da ordem de 5T a resposta paramagnética aumenta conforme aumenta a temperatura. Para campos magnéticos da ordem de 1T houveram medidas as quais o aumento da temperatura fez com que a resposta paramagnética aumentasse e em outras medidas diminuísse.
- c) Observa-se nas medidas de relaxação magnética que à medida que a temperatura aproxima-se do valor de  $T_C$ , mantendo as demais variáveis fixas, a resposta paramagnética diminui visto que o estado supercondutor desaparece quando a temperatura é maior que  $T_C$ . Com isso pode-se concluir que os momentos paramagnéticos estão relacionados com o estado supercondutor.
- d) As medidas de relaxação magnética para diferentes valores de taxa de resfriamento, mantendo a temperatura e o campo magnético aplicado fixos, mostram que a resposta paramagnética aumenta quanto maior a taxa de resfriamento imposto no experimento. Este efeito surge da situação de não equilíbrio dos vórtices dentro da amostra, principalmente devido à ocorrência de um cenário de compressão de fluxo magnético no seu interior.
- e) Observa-se a persistência dos efeitos temporais na relaxação paramagnética com um alto campo magnético aplicado, como 14T, de modo semelhante às demais medidas de relaxação.
- f) A fim de quantificar as curvas de relaxação magnética, os dados experimentais foram ajustados à função de exponencial associada. Os elevados valores dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) indicam que o ajuste matemático empregado descreve de modo satisfatório os dados obtidos experimentalmente.
- g) No ajuste matemático empregado verificam-se um termo referente à magnetização de saturação e outros dois diferentes termos com fortes dependências temporais, os quais sugerem de modo genérico, dois diferentes regimes temporais de relaxação magnética.
- h) A partir do modelo de Anderson-Kim e do *Flux Creep* Coletivo parametrizou-se os dados experimentais de relaxação magnética da magnetização FCC. Esta parametrização pôde ser escrita explicitando a dependência energética e dimensional dos centros de *pinning*.

- i) Os possíveis diferentes regimes energéticos estão relacionados com a probabilidade de ocorrência de movimentação dos vórtices pelos centros de *pinning*. A maior probabilidade de movimentação ocorre em um cenário de dinâmica intragranular, devido ao baixo custo energético principalmente pelo fato dos defeitos estarem muito próximos, se comparado com a dinâmica intergranular.

Por fim e resumidamente, além das demais conclusões citadas acima, este trabalho visa uma tentativa de parametrizar o comportamento da relaxação paramagnética da magnetização FCC do supercondutor texturizado de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , comparando estes resultados com análises microscópicas.

Este processo de parametrização procedeu-se, principalmente, através da análise de defeitos estruturais presentes dentro dos grãos de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  dispersos na matriz supercondutora, pelos experimentos de relaxação da magnetização FCC paramagnética, os quais podem ser descritos devido à formação de um cenário de compressão de fluxo magnético, e pela interpretação da forte dependência temporal presente nos diferentes regimes da relaxação magnética anômala observada.

Nossos resultados carecem de uma investigação mais detalhada, porém esta foge do escopo deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

- 
- <sup>1</sup> BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, Berlin, v. 64, n. 2, p. 189-193, Sept. 1986.
- <sup>2</sup> WU, M. K. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, Woodbury, v.58, n. 9, p. 908-910, Mar. 1987
- <sup>3</sup> BEYERS, R.; LIM, G.; ENGLER, E. M.; SAVOY, R. J.; SHAW, T. M.; DINGER, T. R.; GALLAGHER, W. J.; SANDSTROM, R. L. Crystallography and microstructure of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9-δ</sub> a perovskite-based superconducting oxide. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 50, n. 26, p. 1918-1920, June 1987.
- <sup>4</sup> TARASCON, J. M.; MCKINNON, W. R.; GREENE, L. H.; HULL, G. W.; VOGEL, E. M. Oxygen and rare-earth doping of the 90 K superconducting perovskite YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. *Physical Review B*, Woodbury, v. 36, n. 1, p. 226-234, July 1987.
- <sup>5</sup> BENO, M. A.; SODERHOLM, L.; CAPONE, D. W.; HINCKS, D. G.; JORGENSEN, J. D. Structure of the single-phase high temperature superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 51, n. 01, p. 57-59, July 1987.
- <sup>6</sup> JORGENSEN, J. D. Defects and superconductivity in the cooper oxides. *Physics Today*, Woodbury, v. 44, n. 6, p. 34-40, June 1991.
- <sup>7</sup> JIN, S. *Processing and properties of high-TC superconductors*. Singapore: World Scientific, 1993.
- <sup>8</sup> MURAKAMI, M. Melt processed high-temperature superconductors. Singapore: *World Scientific*, 1992.
- <sup>9</sup> POMAR, A.; COLL, M.; CAVALLARO, A.; GÁZQUEZ, J.; GONZALES, J. C.; MESTRES, N.; SANDIUMERGE, F.; OBRADORS, X. High J<sub>c</sub> YBCO thin films and multilayers grown by chemical solution deposition. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*.v. 15, p. 2747-2750. Jun, 2005.
- <sup>10</sup> JIN, S. Texturing and flux pinning in high T<sub>c</sub> superconductors. In: WHANG, S. H.; DasGUPTA, A.; COLLINGS, E. (Ed.). *High temperature superconducting compounds III: processing and microstructure property relationships*. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society. 1991, p. 67-77.
- <sup>11</sup> SANDIUMENGE, F.; PINOL, S.; OBRADORS, X.; SNOECK, E.; ROUCAU, C. *et. al.* Microstructure of directionally solidified high-critical current

---

YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> composites. *Physical Review B*, Woodbury, v. 50, n. 10, p. 7032-7045, Sept. 1994.

<sup>12</sup> BARBUT, J. M.; BARRAULT, M.; BOILEAU, F.; INGOLD, M.; BOURGAULT, D.; DE RANGO, P.; TOURNIER, R. Courant critique continu supérieur à 1000 A dans un supraconducteur texturé par fusion de zone sous champ magnétique. *Journal de Physique III*, Paris, v. 4, n. 11, p. 2149-2157, nov. 1994.

<sup>13</sup> MURAKAMI, M.; SAKAI, N.; HIGUSHI, T.; YOO, S. Y. Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O. *Superconducting Science and Technology*, Bristol, v. 9, n. 12, p. 1015-1032, Dec. 1996.

<sup>14</sup> DIAS, F. T. *Efeito Meissner paramagnético e magnetocondutividade em supercondutores de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-δ texturizado*. 2003. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

<sup>15</sup> CARDWELL, D. A. Processing and properties of large grain (RE)BCO. *Materials Science and Engineering B*, Amsterdam, v. 53, n. 1/2, p. 1-10, May 1998.

<sup>16</sup> PUIG, J. F. *Defects and the vortex liquid state in superconducting textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>*. 2003. Tesis (Doctorat en Ciència de Materials) – ICMAB, Universitat Autònoma de Barcelona, 2003.

<sup>17</sup> SCHAF, J.; DIAS, F. T.; VIEIRA, V. N.; RODRIGUES Jr, P.; OBRADORS, X.; PUREUR, P. Correlation between the magnetic irreversibility limit and the zero resistance point in different granular YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> superconductors. *Physical Review B*, **77**, p. 1345031-1345038, 2008

<sup>18</sup> MARTINÉZ, B.; OBRADORS, X.; GOU, A.; GOMIS, V.; PINOS, S.; FONTCUBERTA, J. Critical current and pinning mechanism in directionally solidified YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> composites. *Physical Review B*, v. 5, n.5, p.2797-2810.Feb.1996.

<sup>19</sup> *Basic Research Needs for Superconductivity: Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity*, Virginia. p. 250 May, 2006

<sup>20</sup> KAMERLINGH ONNES, H. Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures, etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*; n. 120b, 1911.

<sup>21</sup> NAGAMATSU, J.; NAKAGAWA, N.; MURANAKA, T.; ZENITANI, Y.; AKIMITSU, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, v. 410, p. 63-64. March 2001.

- 
- <sup>22</sup> KAMIHARA, Y. WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.05\text{--}0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *J. Am. Chem. Soc.* v. 130, p. 3296–3297, 2008.
- <sup>23</sup> KISTENMACHER, T. J. Mapping the orthorhombic-to-tetragonal transition at ambient temperature in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ceramics, *Appl. Phys. Lett.* n. 64, 1988.
- <sup>24</sup> FRIEDMANN, T. A.; RABIN, M. W.; GIAPINTZAKIS, J.; RICE, J. P.; GINSBERG, D. M. *et al.* Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 42, n. 10, p. 6217-6221, Oct. 1991.
- <sup>25</sup> FABRIS, F. W. *Efeitos de ordenamento chiral em supercondutores e sistemas magnéticos desordenados*. 2004. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- <sup>26</sup> MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit. *Naturwissenschaften* n. 21, v. 44, p. 787–788. 1933
- <sup>27</sup> TINKHAM, M. *Introduction to superconductivity*. New York: Dover Publications, 1996.
- <sup>28</sup> YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P.; SHAULOV, A. Magnetic relaxation in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 68, n. 3, p. 911-949, July 1996.
- <sup>29</sup> ALMEIDA, M. L. *Propriedades magnéticas do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  na forma de filmes finos e monodomínios texturizados*. 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de pelotas, 2011.
- <sup>30</sup> VIEIRA, V. N. *Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$* . 2004. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- <sup>31</sup> MULLER, K. A.; TAKASHIGE, M.; BEDNORZ, J. G. Flux trapping and superconductive glass state in  $\text{La}_2\text{CuO}_4\text{-y}$ : Ba. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 11, p. 1143-1146, Mar. 1987.
- <sup>32</sup> de ALMEIDA, J. R. L. de; THOULESS, D. J. Stability of the Scherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. *Journal of Physics A*, Bristol, v. 11, n. 5, p. 983-990, May 1978.

- 
- <sup>33</sup> GABAY, M.; TOULOUSE, G. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 47, n. 3, p. 201-204, July 1981.
- <sup>34</sup> ANDERSON, P. W. Theory of flux creep in hard superconductors. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 9, n. 7, p. 309-311, Oct. 1962.
- <sup>35</sup> ANDERSON, P. W.; KIM, Y. B. Hard superconductivity: theory of the motion of Abrikosov flux lines. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 36, n. 1, p. 39-43, Jan. 1964.
- <sup>36</sup> GESHKENBEIN, V. B., LARKIN, A. I. Time dependence of the magnetic moment of high-temperature superconductors. *Physica C*, North-Holland, v.162/164, p. 239-240, 1989.
- <sup>37</sup> LEE, W. H.; LIU, P. Y. Short-time magnetic relaxation of a polycrystalline LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C superconductor. *Solid State Communications*, v.108, n. 3, p. 139-143, 1998.
- <sup>38</sup> THOMPSON, J. R.; SUN, Y. R.; HOLTZBERG, F. Long-term nonlogarithmic magnetic relaxation in singlecrystal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 44, n. 1, p. 458-461, July 1991.
- <sup>39</sup> YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P. Giant flux creep and irreversibility in an Y-Ba-Cu-O crystal: an alternative to the superconducting-glass model. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 60, n. 21, p. 2202-2205, May 1988.
- <sup>40</sup> FEIGEL'MAN, M. V.; GESHKENBEIN, V. B.; LARKIN, A. I.; VINOKUR, V. M. *et. al.* Theory of collective flux creep. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 63, n. 20, p. 2303-2306, Nov. 1989.
- <sup>41</sup> FISHER, M. P. A. Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk high-T<sub>c</sub> oxides. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 62, n. 12, p. 1415-1418, Mar. 1989.
- <sup>42</sup> FEIGEL'MAN, M. V.; GESHKENBEIN, V. B.; VINOKUR, V. M. Flux creep and current relaxation in high-TC superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 43, n. 7, p. 6263-6265, Mar. 1991.
- <sup>43</sup> RIEDLING, S.; BRAUCHLE, G.; LUCHT, R.; ROHBERG, K.; LOHNEYSEN, H. V.; CLAUS, H.; ERB, A.; MIILLER-VOGT, G. Observation of the Wohleben effect in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> single crystals. *Physical Review B*, Woodbury, v. 49, n. 18, p. 13283-13286, May 1994.

- 
- <sup>44</sup> SVENDLINDH, P.; NISKANEN, K.; NORLING, P.; NORDBLAD, P.; LUNDGREN, L.; LONNBERG, B.; LUNDSTORM, T. Anti-Meissner effect in the BiSrCaCuO-system. *Physica C*, Amsterdam, v. 162/164, p. 1365-1366, Dec. 1989.
- <sup>45</sup> KOSTIC, P.; VEAL, B.; PAULIKAS, A. P.; WELP, U.; TODT, V. R.; GU, C.; GEISER, U.; WILLIAMS, J. M.; CARLSON, K. D.; KLEMM, R. A. Paramagnetic Meissner effect in Nb. *Physical Review B*, Woodbury, v. 53, n. 2, p. 791-801, Jan. 1996.
- <sup>46</sup> RICE, T. M.; SIGRIST, M. Comment on "Paramagnetic Meissner effect in Nb". *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 21, p. 14647-14648, June 1997.
- <sup>47</sup> KOSTIC, P.; VEAL, B.; PAULIKAS, A. P.; WELP, U.; TODT, V. R.; GU, C.; GEISER, U.; WILLIAMS, J. M.; CARLSON, K. D.; KLEMM, R. A. Reply to "Comment on Paramagnetic Meissner effect in Nb". *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 21, p. 14649, June 1997.
- <sup>48</sup> SÖZERI, H.; DOROSINSKII, L.; TOPAL, U. Paramagnetic Meissner effect in MgB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 408/410, p. 109-110, 2004.
- <sup>49</sup> DIAS, F. T.; PUREUR, P.; RODRIGUES Jr, P.; OBRADORS, X. Paramagnetic Meissner effect in melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. *Physica C*, Amsterdam, v. 341/348, p. 1377-1378, Nov. 2000.
- <sup>50</sup> LUZHBIN, D. A.; PAN, A. V.; KOMASHKO, V. A.; FLIS, V. S.; PAN, V. M.; DOU, S. X.; ESQUINAZI, P. Origin of paramagnetic magnetization in field-cooled YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> films. *Physical Review B*, v. 69, p. 245061 – 245067, 2004.
- <sup>51</sup> RYKOV, A. I.; TAJIMA, S.; KUSMARTSEV, F. V. High-field paramagnetic effect in large crystals of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 13, p. 8557-8563, Apr. 1997.
- <sup>52</sup> MA, R. Mathematical model of flux relaxation phenomenon. *Journal of Applied Physics*, v. 108, p. 0539071- 0539074, 2010.
- <sup>53</sup> MA, R. Vortex penetration and flux relaxation theory. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 1039101- 1039108, 2011.
- <sup>54</sup> KUSMARTSEV, F.V. Destruction of the Meissner Effect in Granular High-Temperature Superconductors. *Physical Review Letters*, v. 69, n. 15, Oct. 1992.
- <sup>55</sup> SHERRINGTON, D; KIRKPATRICK, S. Solvable model of a spin-glass. *Physics Review Letters* v. 35, n. 26, p. 1792–1796, 1975.



---

<sup>56</sup> SIGRIST, M.; RICE, T. M. Paramagnetic Effect in High Tc Superconductors – A Hint for d-Wave Superconductivity. *J. Phys. Soc. Jpn.*, v. 61, p. 4283, 1992.

<sup>57</sup> EBNER, C.; STROUD, D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: spin-glass behavior. *Physical Review B*, Woodbury, v. 31, n. 1, p. 165-171, Jan. 1985.

<sup>58</sup> BRAUNISCH, W., KNAUF, N., NEUHAUSEN, S., GRUTZ, A., KOCK, A., RODEN, B., KHOMSKII, D., WOHLLEBEN, D.. Paramagnetic Meissner effect in Bi high-temperature superconductors. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 68, n. 12, p. 1908-1911, Mar. 1992.

<sup>59</sup> 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, Nov. 1995.

<sup>60</sup> THERENTIEV, A., WATKINS, D. B., DE LONG, L. E., MORGAN, D. J., KETTERSON, J. B. Paramagnetic relaxation and Wohleben effect in field-cooled Nb thin films. *Physical Review B*, Woodbury, v. 60, n. 2, p. R761-R764, July 1999.

<sup>61</sup> MOSHCHALOV, 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, May 1997.

<sup>62</sup> GINZBURG V. L.; LANDAU L. D. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* v. 20, p. 1064, 1950; This paper was published in English in the volume: Landau L D Collected Papers, Oxford: Pergamon Press, p. 546, 1965.

<sup>63</sup> FINK, H. J.; PRESSON, A. G. Magnetic Irreversible Solution of the Ginzburg-Landau Equations. *Phys. Rev.* v. 151, n. 219, 1996.

<sup>64</sup> 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, Dec. 1998.

<sup>65</sup> GEIM, A. K., DUBONOS, S. V., LOK, J. G. S., HENINI, M., MAAN, J. C. Paramagnetic Meissner effect in small superconductors. *Nature*, London, v. 396, n. 6707, p. 144-146, Nov. 1998.

<sup>66</sup> PPMS: Physical Properties Measurements System, Quantum Design, California, USA. Retidado de <[www.qdusa.com](http://www.qdusa.com)>.

---

<sup>67</sup> CHEN, S. K.; ZHOU, L.; WANG, K. G.; WU, X. Z.; ZHANG, P. X.; FENG, Y. Refinement mechanism of CeO<sub>2</sub> addition on Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> particles in PMP YBCO bulks. *Physica C*, v. 366, p. 190-194, 2002.

<sup>68</sup> HEINRICH, K. F. J.; NEWBURY, D. E. *Electron Probe Quantization*. Plenum. Press. New York, 1991.

<sup>69</sup> KIM, C. J.; HONG, G. W. Defect formation, distribution and size reduction of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> in melt-processed YBCO superconductors. *Superconducting Science and Technology*, Bristol, v. 12, n. 3, p. R27-R41, Mar. 1999.

<sup>70</sup> OBRADORS, X.; YU, R.; SANDIUMERGE, F.; MARTINEZ, B.; VILALTA, N.; GOMIS, V.; PUIG, T.; PINOL, S. Directional solidification of ReBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (Re = Y, Nd):microstructure and superconducting properties. *Superconducting Science and Technology*, Bristol, v. 10, n. 12, p. 884-890, Dec. 1997.

<sup>71</sup> WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy - Part 3: Imaging*. 2 Ed. Springer, 2009.

<sup>72</sup> DIAS, F. T.; PUREUR, P.; RODRIGUES Jr, P.; OBRADORS, X. Paramagnetic effect at low and high magnetic fields in melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>. *Physical Review B*, v. 70, 224519, 2004.

<sup>73</sup> MÜLLER, D.; ULLRICH, M.; HEINEMANN, K.; FREIHARDT, H. C. Microstructure of melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. *Physica C*, v. 220, p. 67-73. 1994.