

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**



Dissertação

**Título: Estudo da relaxação magnética em supercondutores de
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que exibem o efeito Meissner paramagnético**

Evelin da Luz Garcia

Pelotas, 2015

Evelin da Luz Garcia

Estudo da relaxação magnética em supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que exibem o efeito Meissner paramagnético

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Fábio Teixeira Dias

Pelotas, 2015

Evelin da Luz Garcia

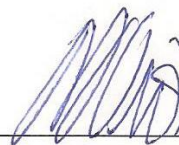
Título: Estudo da relaxação magnética em supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que exibem o efeito Meissner paramagnético

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da defesa: 28 de Setembro de 2015

Banca examinadora:

Fábio Teixeira Dias (Orientador)



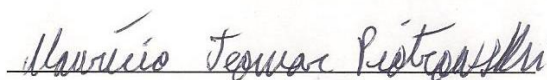
Doutor em Ciências
Univ. Federal de Pelotas

Jorge Luiz Pimentel Júnior



Dr. em Ciências
Univ. Federal do Rio Grande

Maurício Jeomar Piotrowski



Dr. em Física
Univ. Federal de Pelotas

“É preciso força para sonhar e perceber
que a estrada vai além do que se vê.”

Los Hermanos

Para meu pai, Luis,
minha mãe, Lúcia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde e por me dar forças para mais um passo.

Aos meus pais, que sempre me incentivaram, acreditaram e investiram em mim, não medindo esforços para que eu chegasse até esta etapa.

Ao meu orientador Dr. Fábio Dias, pela oportunidade, pelos incentivos, pela paciência, pelo exemplo de profissionalismo e ensinamentos.

Ao professor Dr. Valdemar Vieira pelo convívio, pelo apoio e pelas vezes que me recebeu e tirou minhas dúvidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Leonardo, pelo seu companheirismo, carinho, incentivo e compreensão pelas minhas ausências.

Aos colegas de mestrado pela boa convivência e ajuda prestada durante este período.

Ao pesquisador Cristol Gôuvea do Laboratório de Microscopia Eletrônica da Dimat, do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – Inmetro, pelos dados de microscopia eletrônica de varredura.

Ao pesquisador Dr. Joan Josep Roa Rovira, do *Departamento de Ciencia de lós Materiales e Ingenieria Metalúrgica*, pelo fornecimento das amostras utilizadas 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, pelas medidas magnéticas apresentadas neste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPG-Fís) pela oportunidade de estudo.

À CAPES, pelo apoio financeiro, imprescindível para a realização deste trabalho.

A todos aqueles que de alguma forma foram essenciais para a realização deste trabalho.

RESUMO

GARCIA, Evelin da Luz, **Estudo da relaxação magnética em supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que exibem o efeito Meissner paramagnético** 2015, 135p. Dissertação (Mestrado em Física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

O presente trabalho consiste de um estudo experimental sobre o comportamento da relaxação do momento magnético FC (*Field Cooled*) em amostras que apresentam o efeito Meissner paramagnético (PME). Para isso foram utilizadas amostras supercondutoras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com 30% da fase Y_2BaCuO_5 (Y211), crescidas pela técnica *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT), e cedidas pelo *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica da Universidad de Barcelona*. As amostras foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi possível observar uma estrutura de camadas supercondutoras empilhadas ao longo do eixo c, característico de materiais texturizados. Foi possível observar a presença da fase Y211 e a sua dispersão na matriz supercondutora. Com o objetivo de caracterizar o efeito Meissner paramagnético foram realizadas medidas de magnetização FC (*Field Cooled*) nas modalidades FCC (*Field Cooled Cooling*) e FCW (*Field Cooled Warming*) em função da temperatura para campos magnéticos entre 0 e 50 kOe, nas orientações H//ab e H//c. Adicionalmente foram feitas medidas de magnetização ZFC (*Zero Field Cooled*), as quais mostraram o comportamento diamagnético usual para todos os campos magnéticos aplicados. Constatamos para as medidas FC a ocorrência do efeito paramagnético para campos magnéticos aplicados acima de 1 kOe, bem como o aumento da sua intensidade com o campo. O comportamento do efeito Meissner paramagnético foi discutido em função do aprisionamento do fluxo magnético, causado pela dispersão das partículas Y211 no interior da amostra, associada com um forte mecanismo de compressão de fluxo. Foram realizadas também medidas de relaxação do momento magnético FC, onde foi possível constatar o aumento da resposta paramagnética com o tempo, o que contrasta com o comportamento diamagnético esperado, porém, com uma forte conexão com o efeito Meissner paramagnético. De forma a compreender melhor a relaxação paramagnética, realizamos um tratamento matemático nestas medidas utilizando uma função exponencial associada, a qual revelou a existência de dois regimes distintos de relaxação. Atribuímos o regime observado nos instantes iniciais da medida à dinâmica de vórtices intergranular do tipo Josephson, enquanto que o regime de relaxação observado nos instantes de tempo posteriores são oriundos,

possivelmente de uma dinâmica de vórtices intragranular do tipo Abrikosov. Esse trabalho apresenta uma análise simples sobre o comportamento da relaxação paramagnética, porém, o mesmo pode fornecer importantes informações sobre um tema cujo aprofundamento na literatura, ao nosso ver, ainda não existe.

Palavras-Chave: supercondutividade de alta temperatura crítica, vórtices, relaxação paramagnética

ABSTRACT

GARCIA, Evelin da Luz, **Study of magnetic relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors exhibiting the paramagnetic Meissner effect** 2015, 135p. Dissertation (Mester Degree in Physics) – Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

The present work consists of an experimental study on the behavior the FC (Field Cooled) magnetic moment relaxation in samples showing the Paramagnetic Meissner Effect (PME). Were investigated melt-textured samples containing 30 wt% of phase (Y211), grown by top-seeding technique and provided by the Department of Materials Science and Metallurgy Engineering of the University of Barcelona, Spain. The samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM), where it was possible the observation of a long platelet structure of superconducting layers stacked along the c-axis, typical of melt-textured materials. It was also observed the presence of the Y211 phase dispersed into the superconducting matrix. In order to characterize the PME, FC magnetization measurements in function of the temperature were performed according to FCC (Field Cooled Cooling) and FCW (Field Cooled Warming) prescriptions, for magnetic fields from 0 up to 50 kOe applied parallel and perpendicular to the ab planes. Additionally magnetization measurements were performed according to ZFC (Zero Field Cooled) prescription, that shown the usual diamagnetic behavior for all applied magnetic fields. The occurrence of the PME was observed for FC measurements, for applied magnetic fields above 1 kOe, which apparently increases as the magnetic field is increased. The PME was discussed in terms of the flux pinning caused by the Y211 particles associated with a strong flux compression into the samples. The measurements of the FC magnetic relaxation showed an anomalous paramagnetic response increasing with time, contrasting to the expected diamagnetic behavior, however, with a strong correlation with the PME mechanism. In order to understand the paramagnetic relaxation, we performed a mathematical analysis of the relaxation measurements adopting an double exponential function, which showed two distinct relaxation regimes. We attribute the regime in the early stages to a Josephon-type dynamics (intergranular vortices), while the relaxation regime for long time to an Abrikosov-type dynamics (intragranular vortices). Finalizing, this work presents a simple analysis of the paramagnetic relaxation, however, in our view these results may provide important informations on a interesting subject whose comprehension is under development yet.

Keywords: High temperature superconductivity, vortices, paramagnetic relaxation

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO	31
2 O SUPERCONDUTOR $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ TEXTURIZADO	33
2.1 Introdução.....	33
2.2 Estrutura cristalina	34
2.3 Anisotropia planar e resistividade elétrica	36
2.4 Técnicas de crescimento.....	37
2.4.1 Sinterização convencional e microestrutura das amostras.....	37
2.4.2 Crescimento e microestrutura de filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	40
2.4.3 Método Sol-gel	42
2.4.4 Texturização por fusão	44
2.4.4.1 Texturização pelo método Bridgman	45
2.4.4.2 Método da semente	46
2.5 Microestrutura dos sistemas texturizados.....	48
2.5.1 Influência da fase Y211	49
2.6 Propriedades físicas dos sistemas texturizados	50
2.6.1 Propriedades elétricas	50
2.6.2 Propriedades magnéticas	51
2.7 Aplicações tecnológicas	52
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	53
3.1 Comportamento magnético dos supercondutores	53
3.2 Vórtice	54
3.2.1 Vórtices intragranulares – Vórtices de Abrikosov	55

3.2.2	Vórtices intergranulares – Vórtices de Josephson.....	56
3.2.3	O <i>flux pinning</i>	58
3.3	Magnetização ZFC, FCC e FCW	59
3.4	Linha de irreversibilidade magnética	60
3.5	Relaxação magnética	65
3.6	Efeito Meissner paramagnético	68
3.6.1	Modelos teóricos sobre o efeito Meissner paramagnético.....	70
3.6.1.1	Modelo de Junções π	70
3.6.1.2	Compressão do fluxo magnético	71
3.6.1.3	Estado de vórtice gigante	72
3.6.1.4	Efeito de superfície	73
3.6.1.5	Arranjos de junções Josephson.....	74
4	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	77
4.1	Crescimento das amostras pelo método da semente.....	77
4.2	Caracterização microestrutural.....	78
4.2.1	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	80
4.3	Preparação para as medidas magnéticas	83
4.3.1	Descrição do equipamento de medida	83
4.3.2	Medidas de magnetização.....	85
4.3.3	Medidas de relaxação magnética	86
5	COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ TEXTURIZADO – MAGNETIZAÇÃO ZFC E FC	87
5.1	Introdução.....	87
5.2	Comportamento da magnetização ZFC.....	87
5.2.1	Campo aplicado paralelo ao plano ab (H // ab)	87
5.2.2	Campo aplicado paralelo ao eixo c (H // c)	90
5.3	Comportamento da magnetização FC – Efeito Meissner Paramagnético	92
5.3.1	Campo aplicado paralelo ao plano ab (H // ab)	92
5.3.2	Campo aplicado paralelo ao eixo c (H // c)	95
5.4	Discussão dos resultados.....	98

6 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ TEXTURIZADO -	
RELAXAÇÃO MAGNÉTICA	101
6.1 Introdução.....	101
6.2 Relaxação magnética FC	101
6.2.1 Dependência da taxa de resfriamento	101
6.2.2 Dependência com a temperatura	107
6.3 Discussão dos resultados relativos ao comportamento da relaxação magnética	111
6.4.1 Função exponencial associada	113
6.4.2 Análise do comportamento exponencial	117
6.5 Discussão dos resultados relativos ao ajuste exponencial	121
7 CONCLUSÕES	123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	127

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1	Estrutura cristalina do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$34
2.2	Variação da temperatura de transição supercondutora em função da concentração de oxigênio para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$36
2.3	Resistividade elétrica anisotrópica ao longo dos eixos a, b e c para uma amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para uma amostra deficiente em oxigênio, a re-sistividade do eixo c se comporta como a curva tracejada no alto da Figura37
2.4	Amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ calcinada (a) uma vez (b) três vezes38
2.5	Imagem de microscopia ótica de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizada, onde observa-se um forte caráter de desordem dos grãos supercondutores.39
2.6	Microestrutura de uma amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizada, onde observa-se a presença de uma rachadura ao longo das bordas do grão39
2.7	Ilustração representando o uso de uma camada <i>buffer</i> entre o substrato e o filme fino40
2.8	Esquema representativo do processo de <i>spin-coating</i>41
2.9	Ilustração do processo <i>dip-coating</i> , representando a (a) imersão; (b) umidificação; (c) e a conseqüente retirada do substrato41
2.10	Imagem de microscopia eletrônica de varredura para um filme de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em diferentes temperaturas (a) 795°C (b) 830°C42
2.11	Possibilidades de processamento para a produção da amostra através do método sol-gel43
2.12	(a) Conjunto de nanofios de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diâmetro e 50 nm; (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um nanofio de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diâmetro de 45 nm. Inset: padrão de difração de elétrons de um único cristal do nanofio43
2.13	Microestrutura para uma amostra de YBCO (a) a uma temperatura de 1200°C e (b) a uma temperatura de 1400°C45
2.14	Texturização pelo método Bridgman46

2.15	Esquema do crescimento de uma amostra texturizada pelo método da semente	47
2.16	Amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida utilizando-se uma semente de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde é possível perceber a fase Y123 texturizada	47
2.17	Imagem de microscopia óptica ao longo do plano ab para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mostrando (a) poros, microrachaduras e regiões texturizadas e não-texturizadas, e também (b) fases secundárias e aglomerados	48
2.18	Imagens da microestrutura da fase Y211 (a) sem e (b) com 5% de CeO_2	49
2.19	Valores de J_c em função do campo magnético para duas amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes concentrações da fase Y211	50
2.20	Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado. Observa-se uma forte anisotropia entre a resistividade elétrica ao longo do plano ab e do eixo c	51
2.21	Comparação entre a susceptibilidade magnética para uma amostra texturizada e uma amostra sinterizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, submetidas a um campo magnético de 1T	51
3.1	Diagrama de fases representando o comportamento magnético dos supercondutores do tipo I e do tipo II	54
3.2	Ilustração da estrutura de um único vórtice	54
3.3	Representação da indução magnética B e da densidade de superelétrons em um vórtice isolado num supercondutor do tipo II	55
3.4	Rede de vórtices de Abrikosov.	56
3.5	Ilustração do efeito Josephson com dois supercondutores S_1 e S_2 separados por uma barreira isolante ou metal-normal	57
3.6	Rede de vórtices de Josephson e de Abrikosov em um arranjo de grãos supercondutores	58
3.7	Medidas do momento magnético segundo o protocolo ZFC e FC para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, para um campo magnético de 7T aplicado ao longo do eixo c	60
3.8	Diagrama de fase H-T na região mista. A LIM separa as regiões de regime irreversível e reversível	61

3.9	Diagrama de fases para o modelo vidro de vórtices	64
3.10	Comportamento da magnetização em função do tempo para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a uma temperatura de 30K e com $H = 1\text{T} // c$	67
3.11	Magnetização FC para uma amostra de YBCO texturizada com 25% de Y211, e com o campo magnético aplicado ao longo do plano ab. Nota-se o aparecimento do PME para campos aplicados a partir de 0,5 kOe	69
3.12	Relaxação paramagnética em um filme de Nb que exhibe o PME, para um campo magnético de 700 Oe aplicado perpendicularmente a superfície do filme	69
3.13	Ilustração do surgimento do PME em uma fina placa supercondutora com campo magnético perpendicular a superfície da mesma	72
3.14	Magnetização FC em função da temperatura $t=T/T_c$ para o supercondutor YBCO, com parâmetro $\kappa=10$, para diferentes valores do número quântico orbital L. Nota-se que para $L = 1$ e $L = 2$ a resposta é diamagnética e apenas para $L = 3$ surge a resposta paramagnética, intensificada para valores maiores	73
3.15	Medidas de ZFC e FCW para um disco de Nb após sucessivas abrasões na sua superfície e com campo magnético aplicado perpendicularmente a superfície do mesmo	74
3.16	Mecanismo para gerar uma corrente de blindagem diamagnética em torno de uma amostra supercondutora multiplamente conectada: (a) Cenário convencional em que cada plaqueta gera uma corrente diamagnética; (b) Cenário proposto, onde as plaquetas externas da amostra criariam uma corrente de blindagem e uma corrente paramagnética é induzida no interior da amostra, permitindo o PME	75
4.1	Tratamento térmico utilizado no crescimento das amostras texturizadas.....	78
4.2	Ilustração do SEM/FIB Nova Nanolab 600 com alguns de seus componentes.....	79
4.3	Representação esquemática da coluna de elétrons do microscópio	80
4.4	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra A. (a–b) Empilhamento das camadas supercondutoras indicativo da orientação	

	cristalográfica. (c-d) Superfície da amostra A onde observa-se uma grande quantidade de grãos da fase Y211 embebidos na matriz supercondutora. (e) Sequência de planos supercondutores empilhados ao longo do eixo c. (f) Superfície da amostra com a presença de partículas de Y211	81
4.5	Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra B. (a) Superfície da amostra e presença de partículas de Y211. (b-d) Empilhamento de várias camadas supercondutoras configurando a orientação cristalográfica da amostra. (c) Uma partícula Y211 imersa na matriz Y123. (e) Presença de rachadura ao longo do plano ab. (f) Presença de partículas de Y211 ao longo das camadas supercondutoras	82
4.6	Ilustração do esquema geral do SQUID e seus componentes. 1 - cana de medidas, 2 - rotator, 3 - transporte da amostra, 4 - sonda, 5 - sensor de nível do hélio, 6 - solenóide supercondutor, 7 - impedância, 8 - cápsula do SQUID, 9 - bobina supercondutora, 10 – Dewar do gabinete de isolamento, 11 – Dewar, 12 – impressora, 13 – fonte de alimentação do magneto, 14 – controlador de temperatura, 15 – gabinete do console, 16 – unidade de distribuição de força, 17 – controlador MPMS, 18 – unidade de controle de gás, 19 – computador, 20 – monitor	84
5.1	Comportamento da magnetização ZFC para a amostra A, com H//ab, para diferentes intensidades de campo magnético aplicado	88
5.2	Comportamento da magnetização ZFC para a amostra B, com H//ab para campos magnéticos (a) baixos, (b) médios e (c) elevados	89
5.3	Comportamento da magnetização ZFC para a amostra A, com H//c e para campos magnéticos de 6 e 8 kOe	90
5.4	Comportamento da magnetização ZFC para a amostra B, com H//c, para campos magnéticos de (a) 0,001 e 0,002 kOe, e (b) 3 e 50 kOe	91
5.5	Comportamento da magnetização FCC e FCW para a amostra A, com a orientação H//ab, no regime de campos magnéticos de (a) baixa, (b) média e (c) elevada intensidade. A Figura (a) mostra apenas os resultados obtidos para a magnetização FCW	93

5.6	Comportamento da magnetização FCC e FCW observado na amostra B com a orientação H//AB, no regime de (a) e (b) baixos, (c) médios, e (d) elevados campos magnéticos	95
5.7	Comportamento da magnetização FCC e FCW para a amostra A, com H//c, no regime de (a) baixos, (b) médios e (c) elevados campos magnéticos	97
5.8	Comportamento da magnetização FCC e FCW para a amostra B com a orientação H//c, no regime de (a) e (b) baixos, (c) médios e (d) elevados campos magnéticos	98
6.1	Relaxação magnética da amostra A, com um campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab, na temperatura de 80 K e com taxas de resfriamento de 0,5 K/min, 2 K/min e 10 K/min.....	102
6.2	Relaxação magnética da amostra A para diferentes taxas de resfriamento, com um campo magnético de 2 kOe ao longo do eixo c nas temperaturas de (a) 50 K e (b) 80 K	103
6.3	Relaxação magnética da amostra A para diferentes taxas de resfriamento, com um campo magnético de 10 kOe ao longo do eixo c nas temperaturas de (a) 50 K e (b) 80 K	104
6.4	Relaxação magnética da amostra A para diferentes taxas de resfriamento, com um campo magnético de 50 kOe ao longo do eixo c, nas temperaturas de (a) 50 K e (b) 80 K	105
6.5	Relaxação magnética da amostra B para diferentes taxas de resfriamento, na (a) temperatura de 50 K para o campo magnético de 2 kOe e (b) temperatura de 80 K para o campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab	106
6.6	Medidas de relaxação magnética para a amostra A para diferentes valores de temperaturas, com um campo magnético de 50 kOe aplicado ao longo do eixo c e para taxas de resfriamento de (a) 0,5 K/min e (b) 10 K/min	107
6.7	Medidas de relaxação magnética com a amostra A para temperaturas de 50 e 80 K, com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c e para taxas de resfriamento de (a) 0,5 K/min e (b) 10 K/min	108

6.8	Medidas de relaxação magnética com a amostra B para diferentes valores de temperatura, para uma taxa de resfriamento de 10 K/min, e com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do plano ab	109
6.9	Medidas de relaxação magnética com a amostra B para temperaturas de 50 e 80 K, para uma taxa de resfriamento de 10 K/min, e com um campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab	110
6.10	Medidas de relaxação magnética com a amostra B para diferentes valores de temperatura, com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c, e para taxa de resfriamento de 3 K/min	110
6.11	Ajuste matemático (linha sólida vermelha) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra A com a função exponencial associada, para taxas de resfriamento de 0,5 K/min e 10 K/min. As Figuras (a), (b) e (c) mostram os resultados para um campo magnético de 10 kOe. As Figuras (d), (e) e (f) mostram os resultados para o campo aplicado de 2 kOe	114
6.12	Ajuste matemático (linha sólida vermelha) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra B com a função exponencial associada, para taxas de resfriamento de 0,5 K/min, 3 K/min e 10 K/min e com campo magnético aplicado de 2 kOe. As Figuras (a), (c) e (e) mostram os resultados para temperaturas de 50 K. As Figuras (b), (d) e (f) mostram os resultados para as temperaturas de 3 K, 4,2 K e 80 K respectivamente	115
6.13	Ajuste matemático (linhas sólidas) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra A com a função exponencial simples, para as temperaturas de 50 e 80 K e com taxas de resfriamento de 0,5 K/min e 10 K/min. As Figuras (a) e (b) mostram os resultados para um campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab. As Figuras (c), (d) e (e) mostram os resultados para um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c. A Figura (f) mostra o resultado para um campo magnético de 50 kOe aplicado ao longo do eixo c	119
6.14	Ajuste matemático (linhas sólidas) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra B com a função exponencial simples. A Figura (a) mostra o resultado para a taxa de resfriamento de 3 K/min e	

campo magnético aplicado ao longo do plano ab. As Figuras (b), (c) e (d) mostram os resultados para a taxa de resfriamento de 10 K/min e campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do plano ab. As Figuras (e) e (f) mostram os resultados para a taxa de resfriamento de 0,5 K/min, com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c120

LISTA DE TABELAS

Pág.

1	Nomenclatura e dimensões das amostras.....	78
2	Valores das variáveis M_0 , t_1 , t_2 , A_1 e A_2 obtidos com a Equação (6.1) para a amostra A	116
3	Valores das variáveis M_0 , t_1 , t_2 , A_1 e A_2 obtidos com a Equação (6.1) para a amostra B	117

1 INTRODUÇÃO

Uma das principais características do estado supercondutor é o efeito Meissner, onde uma resposta diamagnética é observada em virtude da expulsão do fluxo magnético do interior do material. Porém, em vários casos os materiais supercondutores podem exibir uma resposta paramagnética em consequência de um processo de admissão de fluxo magnético. A esta resposta chamamos de efeito Meissner paramagnético (PME – *Paramagnetic Meissner Effect*). Desde a sua descoberta, o PME já foi verificado em diversos materiais supercondutores e sob diferentes regimes de campo magnético, fato que tem originado sua investigação por diversos grupos de pesquisa para tentar explicá-lo, já que o mesmo apresenta um comportamento contrário à resposta diamagnética usual. A busca por um modelo que explique a origem do efeito Meissner paramagnético ainda está em aberto, já que as propostas existentes na literatura não são conclusivas até o momento. Além deste comportamento peculiar, em alguns casos, determinadas amostras apresentam uma relaxação paramagnética em experiências do tipo FC (*Field Cooled*), onde o momento magnético tende a aumentar positivamente com o passar do tempo. Resultados experimentais deste comportamento, e sua relação com o PME, podem ser encontrados em diferentes materiais supercondutores, entretanto também não há um modelo teórico que explique tais efeitos observados. Diante desta realidade, o estudo da relaxação paramagnética torna-se um tema de grande interesse, o que nos serviu de motivação para a realização deste trabalho.

Este trabalho encontra-se esquematizado da seguinte maneira:

O capítulo 2 apresenta o fenômeno da supercondutividade e as principais características estruturais do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. É realizada uma discussão sobre as técnicas de crescimento e a microestrutura dos materiais supercondutores, assim como a apresentação de alguns resultados sobre as propriedades magnéticas e elétricas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado, finalizando com uma breve apresentação de algumas aplicações tecnológicas.

No capítulo 3 são apresentadas as propriedades magnéticas básicas do sistema, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com destaque para o comportamento da relaxação magnética. Além

disso, é realizada uma discussão sobre o efeito Meissner paramagnético e os principais modelos teóricos existentes na literatura para sua interpretação.

No capítulo 4 são apresentadas as técnicas experimentais empregadas no crescimento e caracterização magnética e microestrutural, das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizadas usadas neste trabalho. Ao fim, é feita a apresentação e discussão dos resultados obtidos com a análise feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos a respeito do comportamento da magnetização ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC. O capítulo inclui um estudo detalhado sobre o comportamento da magnetização FC com relação aos procedimentos FCC (*Field Cooled Cooling*) e FCW (*Field Cooled Warming*), abordando especialmente as características do efeito Meissner paramagnético e a sua consequente interpretação a partir de modelos teóricos existentes na literatura.

No capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das medidas de relaxação paramagnética, assim como as parametrizações realizadas nos dados experimentais. Por fim, é feita uma análise sobre o comportamento da relaxação paramagnética em função da dinâmica de vórtices e sua relação com o efeito Meissner paramagnético.

Ao final, são apresentadas as principais conclusões obtidas neste trabalho.

2 O SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ TEXTURIZADO

2.1 Introdução

Em 1911, Heike Kamerling Onnes, em seu laboratório em Leiden, Holanda, observou pela primeira vez o fenômeno da supercondutividade [1]. Poucos anos antes desta descoberta, Onnes havia obtido a liquefação do gás hélio submetendo o mesmo a vários ciclos de resfriamento, obtendo desta forma temperaturas inferiores a 4 K.

Diante desta situação, Onnes resolveu investigar o comportamento da resistência elétrica para vários metais. Na época surgiram algumas ideias de que a resistência apresentaria uma queda contínua e se anularia a zero Kelvin. Outra ideia era de que a resistência seria infinita a zero Kelvin devido ao congelamento dos elétrons responsáveis pela condução, mas Onnes observou um fato inesperado e intrigante para o mercúrio. A resistência do mercúrio apresentou uma queda abrupta em torno de 4,2 K. Esta temperatura foi denominada como temperatura crítica T_c , abaixo da qual, então, o sistema se encontrava no estado supercondutor devido à ocorrência de uma transição de fase. Além do mercúrio, foram descobertos outros elementos que se tornam supercondutores a baixas temperaturas como, por exemplo, o estanho, o chumbo e o nióbio, cujas temperaturas críticas são de 3,7 K, 7,2 K e 9,2 K, respectivamente [2]. Ligas de diversos metais também se tornam supercondutoras a baixas temperaturas, como a liga de Nb-Ti, com $T_c = 10$ K, $\text{Nb}_3\text{-Sn}$, com $T_c = 18$ K e $\text{Nb}_3\text{-Ge}$, com $T_c = 23$ K [3].

Na década de 80 a supercondutividade foi observada em óxidos cerâmicos, especialmente nos cupratos. A primeira descoberta foi em 1986, por Georg Bednorz e Karl Alex Müller [4], os quais evidenciaram a supercondutividade em um composto cerâmico contendo lantânio, bário, cobre e oxigênio (La-Ba-Cu-O), que apresentou uma temperatura crítica de 30 K. Este foi o primeiro óxido supercondutor de alta temperatura crítica (*High Temperature Superconductor* - HTSC) descoberto, sendo que posteriormente foi realizado uma modificação na estequiometria obtendo-se o composto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, com T_c de 38K.

Em 1987 foi descoberto por M. K. Wu *et al.* [5] um composto constituído por ítrio, bário, cobre e oxigênio, cuja fórmula química é dada por $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde δ representa o desvio à estequiometria ideal de oxigênio. Este cuprato apresenta um T_c de aproximadamente 92 K e foi o primeiro material a exibir supercondutividade a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K).

2.2 Estrutura cristalina

O sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), denotado por Y123, possui uma estrutura cristalina com o ordenamento do tipo perovskita e uma célula unitária ortorrômbica, cujos parâmetros de rede apresentam os seguintes valores: $a = 3,822 \text{ \AA}$, $b = 3,891 \text{ \AA}$ e $c = 11,677 \text{ \AA}$ [6]. A característica principal da célula unitária é a presença de dois planos atômicos de CuO_2 , denominados de camada de condução e separados por um plano de átomos de ítrio. Acima e abaixo desses planos duplos de CuO_2 estão localizados outros planos que contêm átomos de bário (Ba), cobre (Cu) e oxigênio (O), ordenados e justapostos ao longo do eixo-c, como pode ser visto na Figura 2.1.

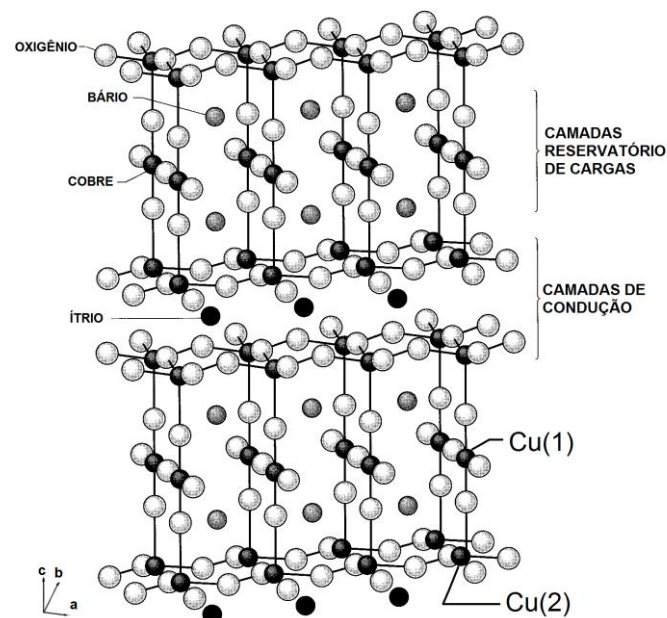


Figura 2.1 - Estrutura cristalina do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Adaptado de [6].

Na célula unitária do YBCO os dois átomos de Cu(2) que se encontram em cada plano de CuO_2 estão ligados à cinco átomos de oxigênio. Um terceiro átomo de cobre Cu(1) encontra-se ligado a quatro átomos de oxigênio e está localizado nas camadas que separam os planos duplos de CuO_2 , chamadas de camadas de reservatório de carga, como mostra a Figura 2.1.

A disposição linear dos átomos de Cu(1) - O - Cu(1) ao longo do eixo b formam as chamadas cadeias lineares de Cu-O. A distância entre os planos de Cu-O_2 é de aproximadamente 3,4 Å, e a distância entre os planos de condução subsequentes é de 8 Å [6]. Esta estrutura cristalina evidencia a acentuada anisotropia planar que é característica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Porém, o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pode ser encontrado na forma de duas estruturas cristalinas diferentes, dependendo da quantidade de oxigênio e da temperatura que se encontra:

- 1) Com $0,65 < \delta < 1$ e temperatura acima de 750°C , a estrutura é tetragonal e não supercondutora;
- 2) Com $\delta < 0,65$ e temperatura abaixo de 750°C , a estrutura é ortorrômbica. Para $\delta = 0,07$ o valor de T_c é o mais alto, em torno de 93 K.

Outros elementos do tipo terra-rara podem substituir o ítrio (Y), originando a mesma estrutura cristalina (ortorrômbica ou tetragonal) e supercondutora [7]. Entretanto, alguns elementos não podem substituí-lo como, por exemplo, o cério (Ce) e o térbio (Tb), pois não formam a fase Ce123 e Tb123 [8]. O praseodímio (Pr) forma a fase Pr123, porém não pode substituir o ítrio porque não apresenta supercondutividade [9].

A concentração de oxigênio presente em uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ também influencia no comportamento do T_c , como mostra a Figura 2.2. No intervalo de $0 < \delta < 0,18$ o T_c é estável, em torno de 90 K, e entre $0,35 < \delta < 0,45$ o T_c aparenta ser constante próximo de 56 K. Para $\delta > 0,5$ o T_c cai rapidamente atingindo zero em $\delta \cong 0,65$ [10]. Isso ocorre porque quando $\delta = 0,65$ a estrutura do material sofre uma

transição de fase ortorrômbica para tetragonal, onde o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ comporta-se como um isolante.

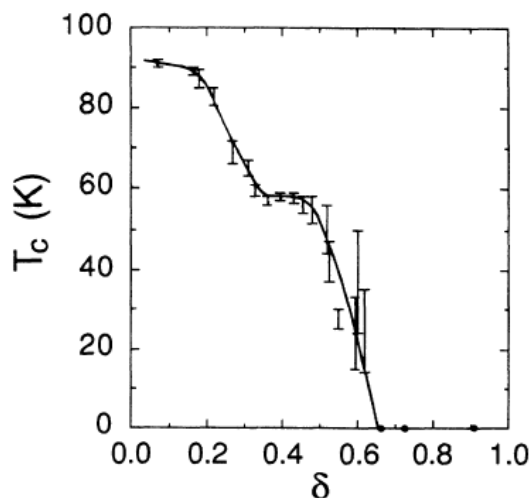


Figura 2.2 - Variação da temperatura de transição supercondutora em função da concentração de oxigênio para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [10].

Devido à formação de cadeias de Cu-O toda a região que circunda os íons de Ba fica desbalanceada eletricamente. Este desbalanceamento faz com que essa região retire elétrons dos planos de Cu-O, os quais existem acima e abaixo dos íons de terra-rara. Assim, a adição de átomos de oxigênio na estrutura cria lacunas nos planos de Cu-O, as quais servem como portadores de carga nesse tipo de material [1].

2.3 Anisotropia planar e resistividade elétrica

As propriedades que dependem do número de portadores de carga, como a resistividade elétrica, apresentam comportamentos fortemente anisotrópicos. A anisotropia pode ser observada em medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Nos resultados apresentados na Figura 2.3 percebe-se que a resistividade ao longo do eixo b é menor do que no eixo a, devido a presença das cadeias de CuO, o que favorece a condução elétrica ao longo do eixo b. A resistividade elétrica é maior para o eixo c do que para a e b.

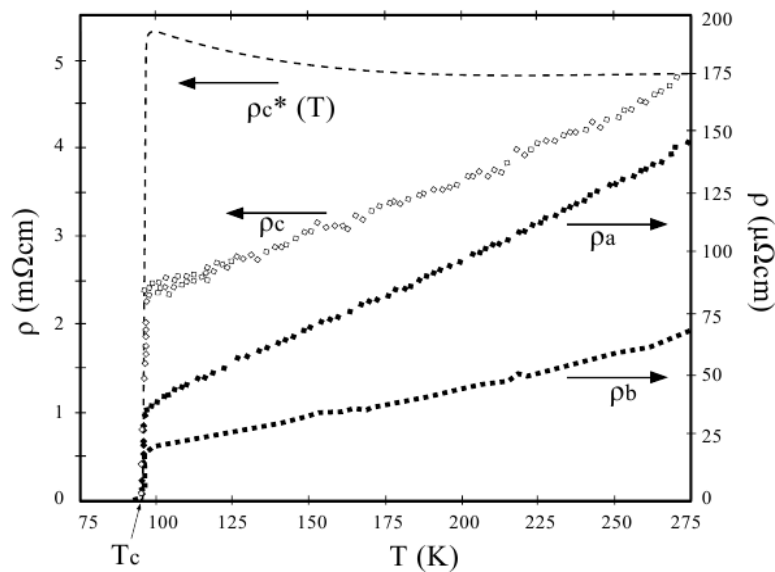


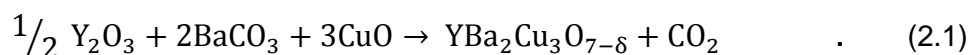
Figura 2.3 - Resistividade elétrica anisotrópica ao longo dos eixos a, b e c para uma amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para uma amostra deficiente em oxigênio, a resistividade do eixo c se comporta como a curva tracejada no alto da Figura [1].

2.4 Técnicas de crescimento

2.4.1 Sinterização convencional e microestrutura das amostras

A sinterização é um dos principais processos utilizados na fabricação de cerâmicas, a qual consiste na compactação de um pó para obtenção de amostras volumétricas através de processos térmicos. A sinterização não envolve fusão do material, podendo ocorrer na presença de fase líquida ou não. Quando não há presença de fase líquida, denomina-se sinterização em estado sólido. Uma das vantagens da sinterização de materiais é a preparação de amostras com formato preciso, o que pode ser útil em aplicações práticas.

Para a obtenção de amostras sinterizadas via reação de estado sólido inicia-se a preparação misturando pós de alta pureza de óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário (BaCO_3) e monóxido de carbono (CuO), obedecendo a estequiometria



Após a mistura os pós são calcinados por um período de 1 até 24 horas em temperaturas entre 850 °C e 950 °C. Este processo é usualmente repetido mais de uma vez para garantir uma melhor qualidade do material no processo final de sinterização. Posteriormente o pó é prensado no formato desejado e sinterizado em temperaturas em torno de 950° C. A repetição da calcinação é importante para a microestrutura da amostra, como pode ser visto na Figura 2.4.

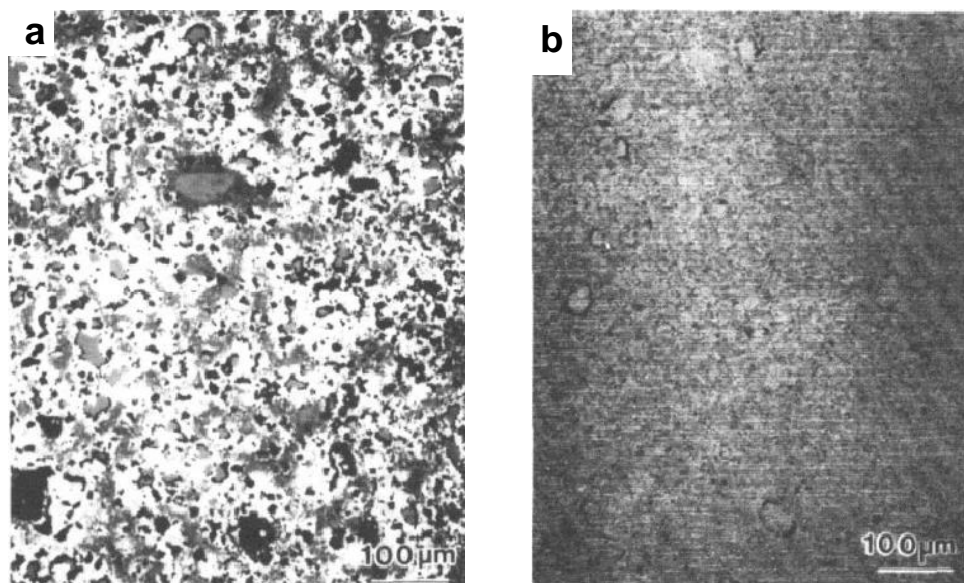


Figura 2.4 - Amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ calcinada (a) uma vez (b) três vezes [11].

A Figura 2.4(a) apresenta a estrutura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizada a 900°C por 24 horas utilizando pós que foram calcinados uma única vez, a qual apresenta uma distribuição de grãos de tamanhos diferentes. É possível observar também que a amostra apresenta regiões com diferentes contrastes, o que indica um caráter inhomogêneo. Entretanto, repetindo-se a calcinação à mesma temperatura a estrutura torna-se mais homogênea, como vemos na Figura 2.4(b) [11].

Um resfriamento lento da amostra durante o processo térmico deve ser feito para garantir a transição da fase tetragonal para a fase ortorrômbica, a qual situa-se em

temperaturas da ordem de 700°C, tornando com isso o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com propriedades supercondutoras.

Uma característica da microestrutura de amostras produzidas pelo método de sinterização é a acentuada desordem dos grãos supercondutores, como ilustra a Figura 2.5.

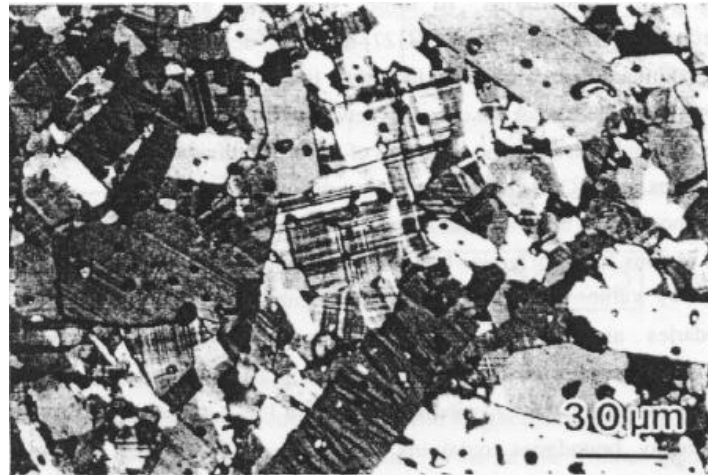


Figura 2.5 - Imagem de microscopia ótica de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizada, onde observa-se um forte caráter de desordem dos grãos supercondutores [11].

Devido à pressão que se acumula em torno das bordas dos grãos durante a prensagem podem surgir rachaduras ao longo dos mesmos, como pode ser visto na Figura 2.6.

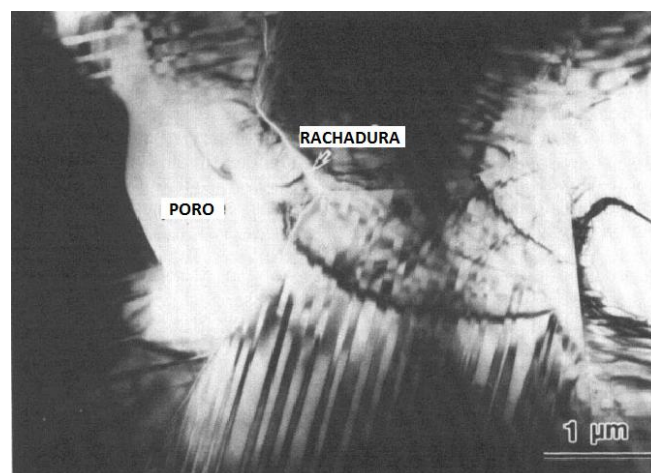


Figura 2.6 - Microestrutura de uma amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizada, onde observa-se a presença de uma rachadura ao longo das bordas do grão. Adaptado de [11].

2.4.2 Crescimento e microestrutura de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A produção de filmes finos consiste na deposição de um precursor sobre um substrato com posterior tratamento térmico. Durante este processo a difusão entre o substrato e o material depositado pode acontecer, resultando na formação de uma fase isolante, a qual não é desejável, pois ocasiona uma diminuição na densidade de corrente crítica (J_c).

Uma alternativa para evitar a difusão é fazer o uso de uma camada, denominada *buffer*, entre o substrato e o filme (Figura 2.7), a qual pode ser de fluoreto de cálcio (CaF), sulfeto de zinco (ZnS), carbeto de silício (SiC), nitreto de gálio (GaN) ou óxido de magnésio (MgO) [12].

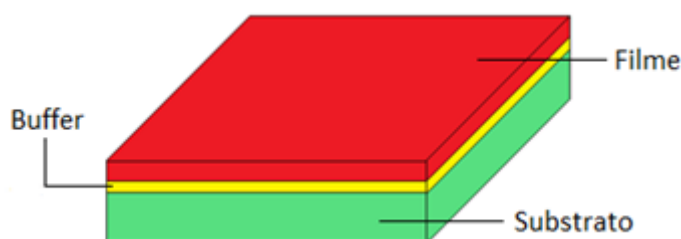


Figura 2.7 - Ilustração representando o uso de uma camada *buffer* entre o substrato e o filme fino.

Diante das técnicas existentes utilizadas para deposição do precursor no substrato podem ser citadas a deposição iônica (*sputtering*) [13], deposição química de vapor (*Chemical Vapor Deposition* – CVD) [14], deposição física de vapor (*Physical Vapor Deposition* - PVD) [15] e a deposição de solução química (*Chemical Solution Deposition* – CSD) [16].

A produção de filmes finos por deposição pode ser realizada mediante a técnica *spin-coating*, a qual consiste na deposição de uma solução precursora sobre a superfície do substrato, o qual é posto a rotacionar em seu próprio eixo com uma velocidade de rotação suficientemente alta para que a solução se espalhe uniformemente. O tempo de rotação do substrato deve ser suficiente para que o excesso da solução se evapore, como ilustra a Figura 2.8.

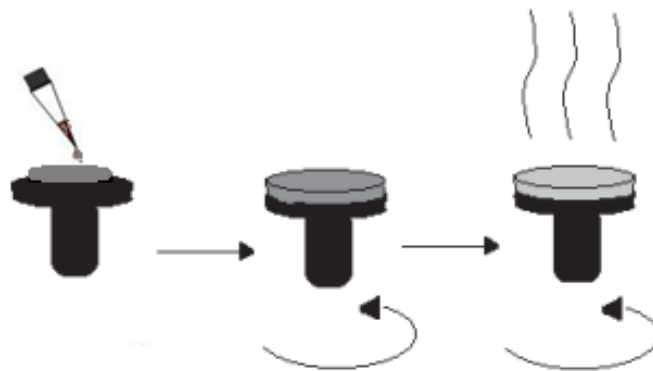


Figura 2.8 - Esquema representativo do processo de *spin-coating*. Adaptado de [17].

Outra possibilidade para o crescimento de filmes finos é através da técnica de *dip-coating*. O processo é feito mergulhando-se o substrato perpendicularmente dentro da solução precursora, a qual está dentro de um reservatório, seguido por uma lenta retirada do substrato do recipiente, permitindo-se que ocorra a formação de uma fina camada da solução em torno do substrato, como ilustra a Figura 2.9.

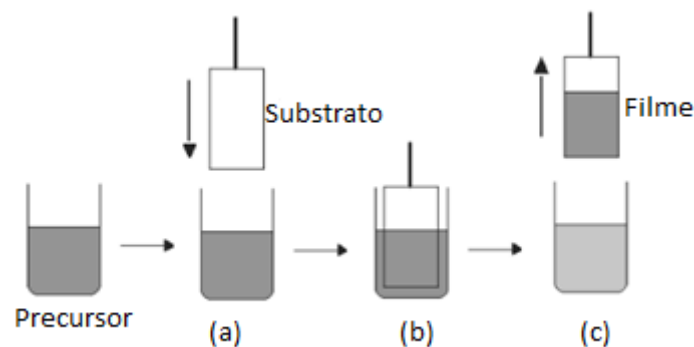


Figura 2.9 - Ilustração do processo *dip-coating*, representando a (a) imersão; (b) umidificação; (c) e a consequente retirada do substrato [17].

Em um trabalho de Roma *et al.* [18] foi realizado a deposição da solução precursora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre um substrato de LaAlO_3 (LAO) através da técnica *spin coating*, em uma velocidade de rotação de 6000 rpm e aceleração de 6000 rpm/s. Em seguida o filme passou por um processo de pirólise, sendo crescido a uma temperatura de 795°C e posteriormente oxigenado [18]. Podemos notar na Figura 2.10 (a) que o filme apresenta muita porosidade nesta temperatura de crescimento, entretanto ao aumentar à temperatura a porosidade é reduzida (Figura 2.10 (b)).

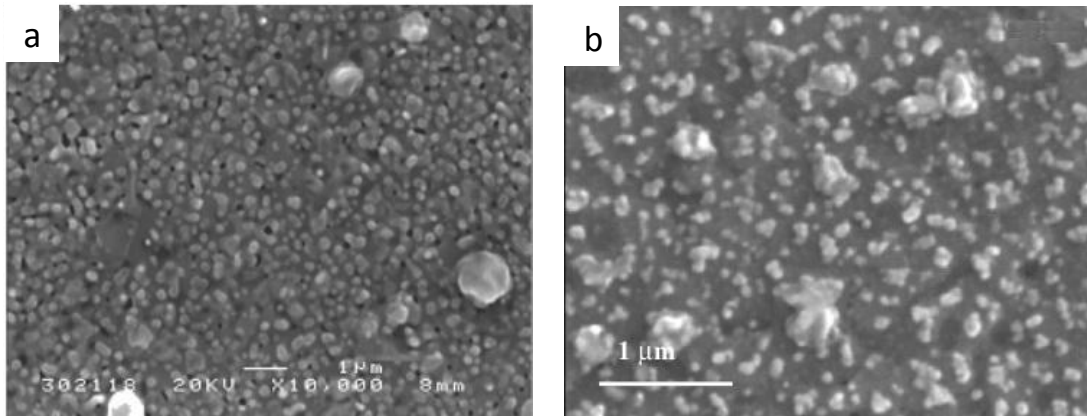


Figura 2.10 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura para um filme de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em diferentes temperaturas (a) 795 °C (b) 830 °C [18, 19].

2.4.3 Método Sol-gel

As propriedades dos supercondutores de alta temperatura crítica, assim como suas aplicações tecnológicas, dependem da homogeneidade e microestrutura do material, o que torna o desenvolvimento de técnicas de síntese extremamente importantes. O método de síntese sol-gel é uma alternativa interessante para produzir amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ devido a sua simplicidade, versatilidade e reprodutibilidade, porém, o mesmo envolve várias etapas.

Neste processo o sol, solução precursora, evolui através de reações de hidrólise e condensação para a formação de um sistema chamado gel, que é um composto que se caracteriza por apresentar uma estrutura resultante da agregação de partículas primárias que ocorre devido às alterações das propriedades físico-químicas da solução inicial. Para cada tipo de secagem que o gel pode ser submetido, existe uma morfologia e estrutura atômica específica para o material como, por exemplo, os criogéis que resultam de uma secagem a baixas temperaturas [20], ou os aerogéis que passam por um processo de secagem supercrítica [21]. A combinação dos processos de deposição e secagem permite a produção de materiais compactos, filmes finos, nanofios, ou pó, como ilustrado na Figura 2.11.

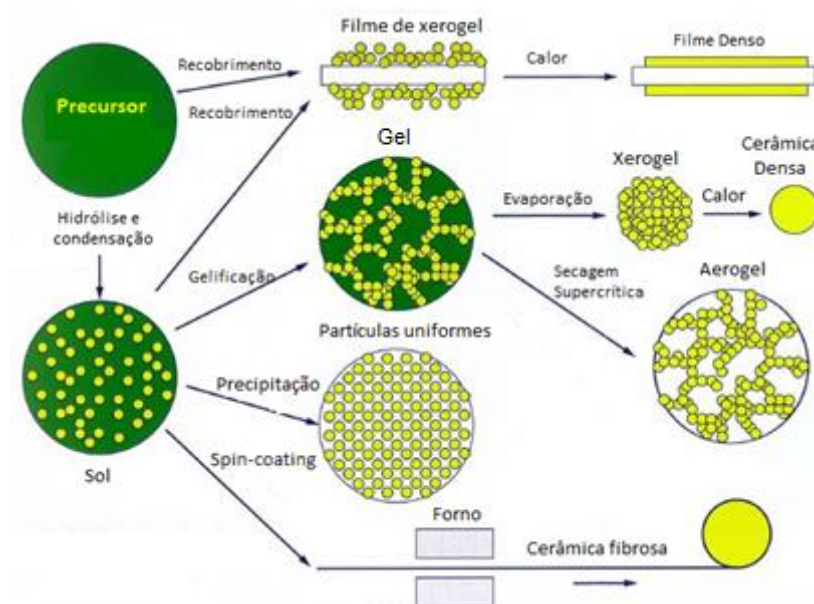


Figura 2.11 - Possibilidades de processamento para a produção da amostra através do método sol-gel. Adaptado de [22].

A utilização da técnica de sol-gel para a produção de nanofios de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ traz algumas vantagens, como a obtenção de óxidos complexos com composição homogênea na estequiometria desejada. A Figura 2.12 mostra um conjunto de nanofios obtido pela técnica sol-gel.

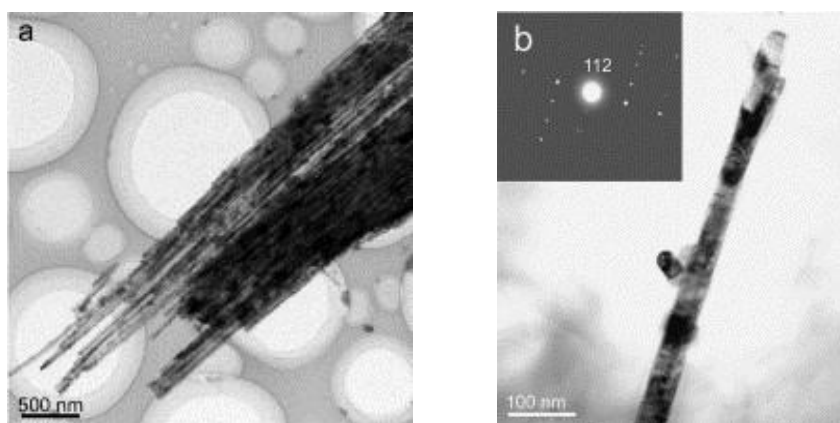


Figura 2.12 - (a) Conjunto de nanofios de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diâmetro de 50 nm; (b) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão de um nanofio de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diâmetro de 45 nm. Inset: padrão de difração de elétrons de um único cristal do nanofio [23].

2.4.4 Texturização por fusão

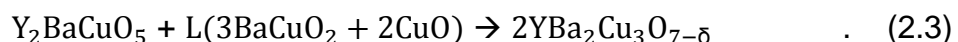
O processo de texturização foi desenvolvido como um meio para minimizar os efeitos do fraco acoplamento entre os grãos e melhorar os baixos valores de densidade de corrente crítica (J_c) observados em amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [24]. A texturização de amostras pode ser realizada por diferentes técnicas, dentre elas a texturização por alinhamento magnético [25], texturização mecânica [26] e texturização por fusão [27, 28]. Entretanto, neste trabalho em particular abordaremos a texturização por fusão, destacando os métodos Bridgman e *Top Seeding Melt-Texturing* (TSMT).

O primeiro trabalho sobre a técnica de texturização por fusão no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) foi desenvolvido por Jin *et al.* [29]. O processo basicamente envolve uma transformação que produz o crescimento de grãos ao longo do plano ab, formando longas placas alinhadas paralelamente umas às outras. No caso do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ o processo envolve o aquecimento da fase Y123 acima da sua temperatura de fusão, denominada temperatura peritética (T_p), seguido de um lento resfriamento para alinhar os grãos que são formados, levando a um crescimento orientado.

A texturização se origina de uma reação peritética que consiste em uma reação química onde a fase sólida e a fase líquida, em conjunto, formam uma segunda fase sólida a uma determinada temperatura T_p , ou seja,



Quando o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é aquecido acima da sua temperatura peritética (T_p), em torno de 1010°C [30], o sistema sofre duas decomposições. De 1010°C a 1300°C, o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) se decompõe numa fase líquida e numa fase sólida:



Para temperaturas acima de 1300°C o Y_2BaCuO_5 (Y211) se decompõe em uma fase sólida de composição Y_2O_3 e uma fase líquida, de acordo com a reação abaixo:



A microestrutura típica de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizada pode ser visualizada na Figura 2.13 (a). A fase Y211 apresenta-se como uma estrutura alongada e com diversos tamanhos, além da mesma estar aprisionada pela fase Y123. Para a temperatura de 1400°C a fase Y211 se decompõe nas fases apresentadas na Equação (2.4), o que está ilustrado na Figura 2.13 (b).

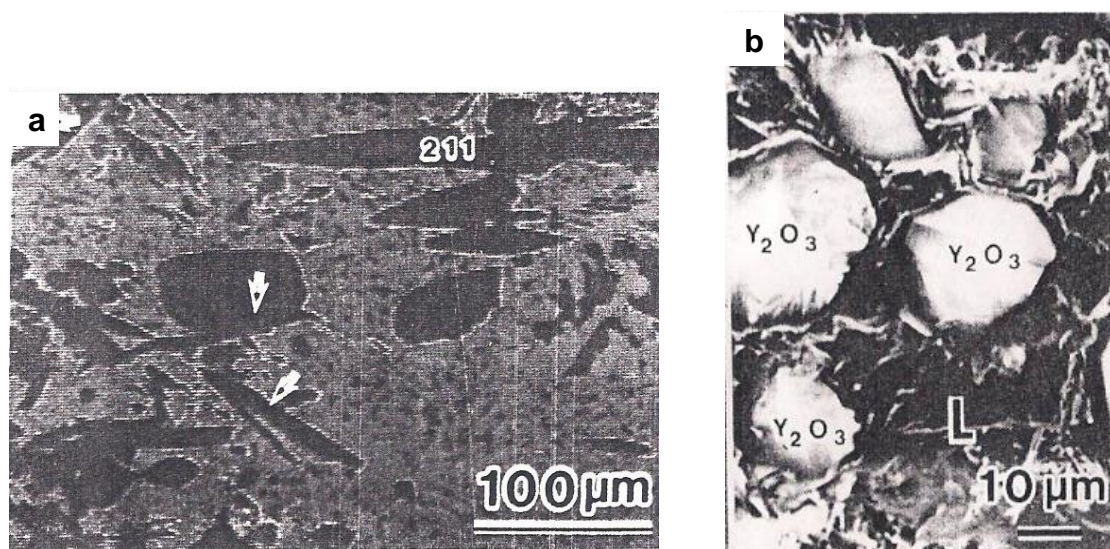


Figura 2.13 - Microestrutura para uma amostra de YBCO (a) a uma temperatura de 1200°C e (b) a uma temperatura de 1400°C [31].

2.4.4.1 Texturização pelo método Bridgman

O método Bridgman é um processo de solidificação direcional que consiste na excursão da amostra no interior de um forno, mediante um gradiente térmico na zona de aquecimento. Este processo pode ser realizado através de um cadinho móvel ou movendo-se o forno ao longo da amostra.

A velocidade de excursão da amostra é lenta, tipicamente em torno de 1 a 3 mm/h, o que ocasiona uma lenta solidificação. Para esta técnica o precursor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é utilizado na forma de pó compactado ou de uma amostra sinterizada. A Figura 2.14 ilustra o princípio de texturização através do método Bridgman.

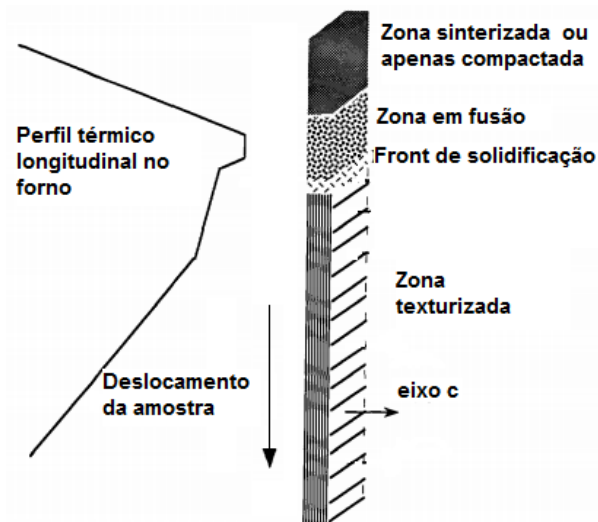


Figura 2.14 - Texturização pelo método Bridgman. Adaptado de [32].

2.4.4.2 Método da semente

Conhecido como *Top Seeding Melt-Texturing (TSMT)* [11, 27, 33], o método da semente é uma técnica de crescimento em que se utiliza uma semente localizada geralmente na superfície da amostra, que atua como um centro indutor para o crescimento orientado do material precursor, conforme ilustra a Figura 2.15. A orientação da semente deve ser tal que o eixo c fique perpendicular à superfície da amostra. É importante que a semente apresente parâmetros cristalográficos correspondentes aos da amostra precursora, e que a temperatura peritética seja mais alta [26]. Estes critérios são adotados devido ao fato de que a semente não deve fundir nem perder a orientação própria durante o processo de fusão. Caso haja a perda de orientação da semente, perde-se o controle sobre a orientação do crescimento. Sendo o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_p = 1010^\circ\text{C}$) o material a ser texturizado, as sementes mais usadas são os monocristais de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_p = 1060^\circ\text{C}$) e $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($T_p = 1085^\circ\text{C}$). A Figura 2.15 ilustra a montagem experimental para o crescimento de uma amostra texturizada pelo método da semente.

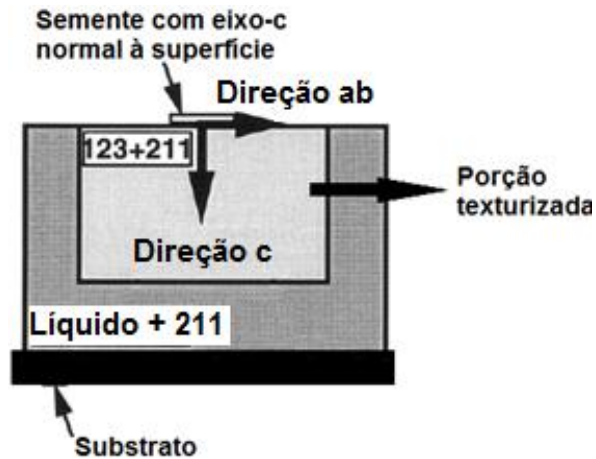


Figura 2.15 - Esquema do crescimento de uma amostra texturizada pelo método da semente. Adaptado de [34].

Neste tipo de método é importante o uso de um substrato entre o cadinho e a amostra precursora (Figura 2.15), para evitar uma eventual contaminação da mesma. O substrato mais utilizado é o óxido de cério (CeO_2). Para evitar outra contaminação, desta vez entre o substrato e a amostra, utiliza-se uma camada de óxido de itérbio (YbO_2) intercalando ambos.

A Figura 2.16 apresenta um monodomínio orientado formado ao final de um processo de texturização.

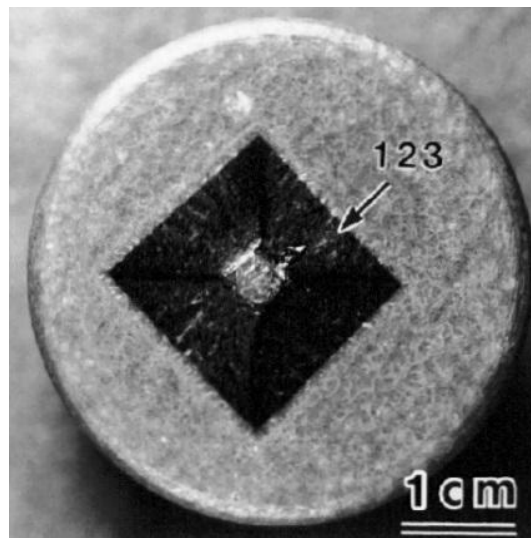


Figura 2.16 - Amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescida utilizando-se uma semente de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde é possível perceber a fase Y123 texturizada [35].

2.5 Microestrutura dos sistemas texturizados

Materiais sinterizados por métodos convencionais possuem um grande desalinhamento dos grãos e muitas ligações fracas, diferentemente dos materiais que são submetidos ao processo de texturização, os quais apresentam grãos com elevado alinhamento cristalográfico. Porém, vários defeitos microestruturais, como falhas de empilhamento [36], deficiências de oxigênio [37], deslocações [38] e fases secundárias [35] também são observados depois do processo de crescimento do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

A Figura 2.17 apresenta a microestrutura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde é possível observar uma região da amostra texturizada e uma região não texturizada, além de microrachaduras e poros. Também se observa a presença da fase Y211 e aglomerados de BaCO_3 [39].

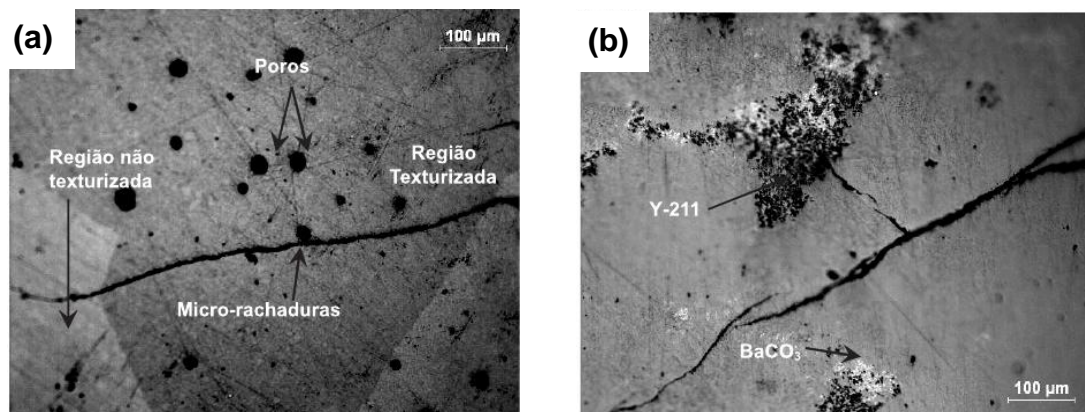


Figura 2.17 - Imagem de microscopia óptica ao longo do plano ab para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mostrando (a) poros, microrachaduras e regiões texturizadas e não-texturizadas, e também (b) fases secundárias e aglomerados [39].

Devido à tensão que a amostra é submetida durante o tratamento térmico, além da transição estrutural tetragonal-ortorrômbica, rachaduras ao longo da mesma acabam surgindo, como indicado na Figura 2.17.

2.5.1 Influência da fase Y211

O processo de crescimento do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado envolve a reação peritética entre uma fase líquida e uma fase sólida, como está descrito na seção 2.4.4. Durante este processo a solubilidade da fase líquida do ítrio (Y) é limitada [40], prejudicando a formação da fase Y123. Logo, a adição da fase Y211 no composto é importante, pois ela fornece átomos de Y para formar a fase Y123. Esta fase não se dissolve por completo, sendo possível observar inclusões de Y_2BaCuO_5 espalhadas pela amostra, conforme apresentado na Figura 2.13. Além disso, esta fase atua como centro de aprisionamento de fluxo magnético dentro do material supercondutor. O tamanho das partículas de Y211 é importante para que haja uma redução de rachaduras, refinamento da fase Y123, e menor segregação de fases indesejáveis, tais como CuO e BaCuO. Para promover o refinamento das partículas Y211 se faz o uso de aditivos, o que resulta também no melhoramento das propriedades magnéticas dos sistemas texturizados.

Entre os aditivos usados estão o zircônio (BaZrO_3) [41], o cério (CeO_2 , BaCeO_3) [42] e a platina (PtO_2) [43]. A Figura 2.18 (a) ilustra a forma das partículas Y211 em uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que não contém nenhum aditivo. A adição de CeO_2 promove o refinamento das partículas Y211, como mostra a Figura 2.18 (b).

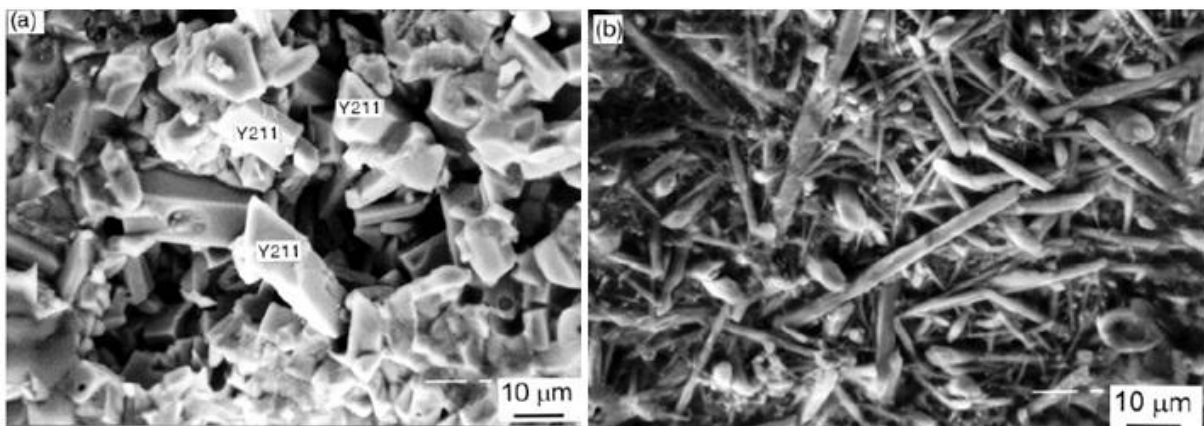


Figura 2.18 - Imagens da microestrutura da fase Y211 (a) sem e (b) com 5% de CeO_2 [44].

2.6 Propriedades físicas dos sistemas texturizados

2.6.1 Propriedades elétricas

A inclusão da fase Y211 dispersa na matriz supercondutora promove um aumento na densidade de corrente crítica (J_c). A Figura 2.19, do trabalho de Sandiumenge *et al.* [45], apresenta resultados obtidos de J_c em função do campo magnético para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com concentrações de 4% e 30% da fase Y211. É notório que a adição desta fase promove um aumento nos valores da J_c , o que dá suporte ao fato de que a fase Y211 atua como um centro de aprisionamento de fluxo magnético.

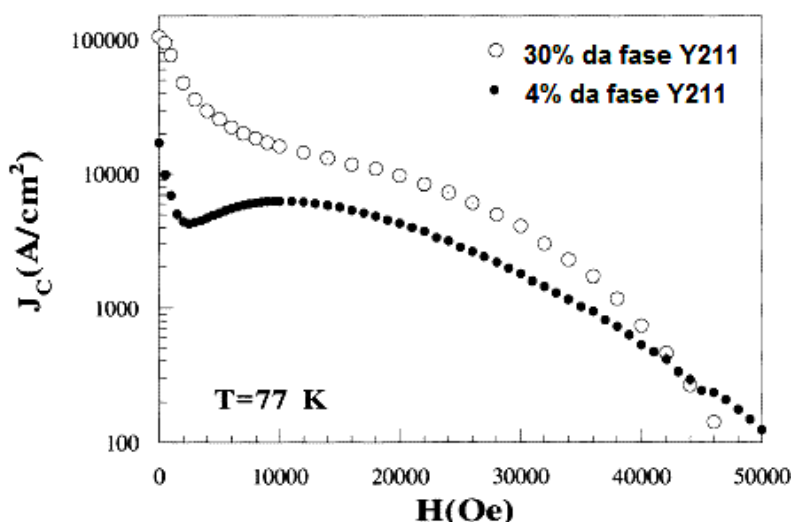


Figura 2.19 - Valores de J_c em função do campo magnético para duas amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes concentrações da fase Y211. Adaptado de [45].

Outra análise que pode ser feita acerca das propriedades elétricas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado é através de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, como descrito no trabalho de Pedro Rodrigues e Jorlandio Félix [39] e representado na Figura 2.20. É possível observar através da Figura que existe uma grande diferença entre a resistividade elétrica no eixo-c em relação ao plano ab, caracterizando um comportamento anisotrópico do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Esta discrepância no comportamento da resistividade elétrica é resultado da anisotropia planar característico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

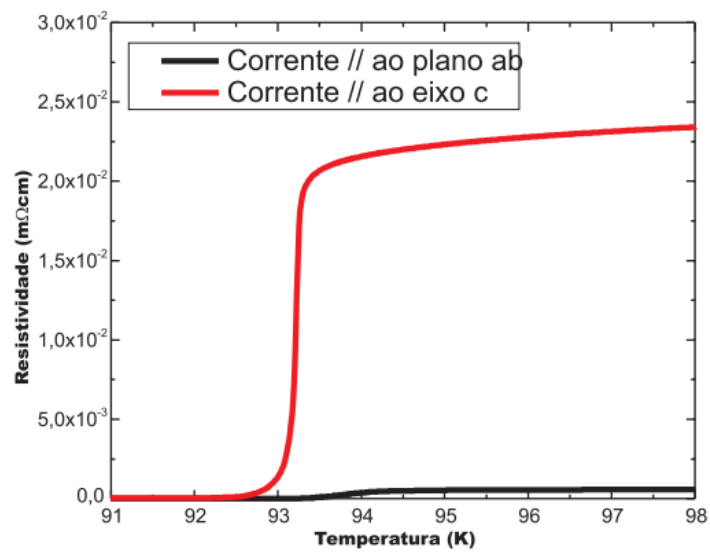


Figura 2.20 - Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado. Observa-se uma forte anisotropia entre a resistividade elétrica ao longo do plano ab e do eixo c [39].

2.6.2 Propriedades magnéticas

A partir de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura verifica-se que amostras submetidas ao processo de texturização apresentam uma transição magnética mais estreita em relação às amostras sinterizadas, como pode ser visualizado na Figura 2.21 [28].

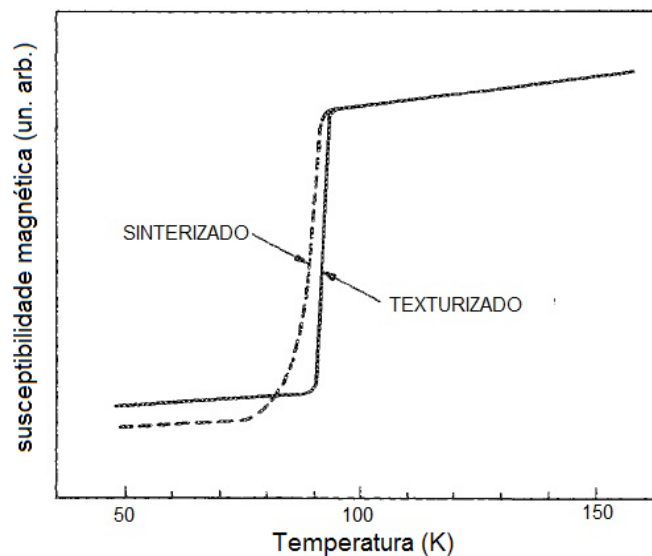


Figura 2.21 - Comparação entre a susceptibilidade magnética para uma amostra texturizada e uma amostra sinterizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, submetidas a um campo magnético de 1T. Adaptado de [28].

2.7 Aplicações tecnológicas

O aprimoramento das técnicas de crescimento tem possibilitado a fabricação de supercondutores de alta temperatura crítica que possuem elevados valores de densidade de corrente crítica (J_c), capazes de suportar elevados valores de campo magnético, o que torna estes materiais atrativos para aplicações tecnológicas.

As aplicações eletromagnéticas dos materiais supercondutores texturizados podem ser divididas em duas categorias, segundo Masato Murakami [46]:

- 1) Aplicações passivas: mancal magnético, bomba criogênica, motor de histerese, elevador linear e dispositivos de levitação;
- 2) Aplicações como magneto: separador magnético, trem Maglev, motor (estator) e magneto quase permanente.

Nas aplicações passivas uma fonte externa de campo magnético é utilizada para suspender um objeto no ar, enquanto que nas aplicações como magneto, o próprio supercondutor atua como fonte geradora de campo magnético. O trem Maglev é um exemplo desta aplicação em que se faz o uso do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado [47]. Os trilhos são compostos por magnetos permanentes de NdFeB, o que leva o sistema a apresentar propriedades superiores, como melhor estabilização e baixo nível de ruído em relação aos sistemas de levitação que fazem uso de supercondutores de baixa temperatura crítica. Apesar de ser um moderno sistema de transporte de levitação magnética, o seu alto custo ainda é um dos desafios a serem superados para que a tecnologia se expanda.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Comportamento magnético dos supercondutores

Para um material ser considerado um supercondutor, ele deve exibir duas propriedades: resistividade nula e diamagnetismo perfeito (indução magnética nula) quando resfriado em temperaturas abaixo da sua temperatura crítica (T_c). Os materiais supercondutores podem ser classificados como tipo I ou tipo II de acordo com o seu comportamento mediante a aplicação de um campo magnético externo.

Os supercondutores do tipo I se caracterizam por apresentar apenas os estados Meissner e normal. O estado Meissner consiste na expulsão total do fluxo magnético do interior da amostra até um valor de campo crítico H_c . Acima de H_c o campo magnético penetra totalmente no material, fazendo com que este transite para o estado normal, onde a supercondutividade é totalmente suprimida.

Os supercondutores do tipo II apresentam três estados e dois campos críticos. Um deles é o estado Meissner, semelhante ao comportamento do supercondutor tipo I, na qual ocorre a expulsão do fluxo magnético do interior do material até um valor de campo crítico H_{c1} . Excedendo o valor de H_{c1} , o fluxo magnético penetra parcialmente no material na forma de pequenos filamentos circundados por supercorrentes de blindagem. Esta configuração é denominada de vórtice ou fluxóide. Este estado é limitado até um valor de campo crítico H_{c2} , acima do qual o material retorna ao seu estado normal e a supercondutividade é totalmente suprimida.

Um diagrama de fases de H-T para o comportamento dos supercondutores do tipo I e II está ilustrado na Figura 3.1.

Os supercondutores do tipo I e do tipo II podem ser caracterizados através do parâmetro de Ginzburg-Landau (K), o qual é dado pela razão entre o comprimento de penetração de London (λ_L) e o comprimento de coerência (ξ). Se $K < 0,7$ tem-se um supercondutor do tipo I e, se $K > 0,7$ trata-se um supercondutor do tipo II.

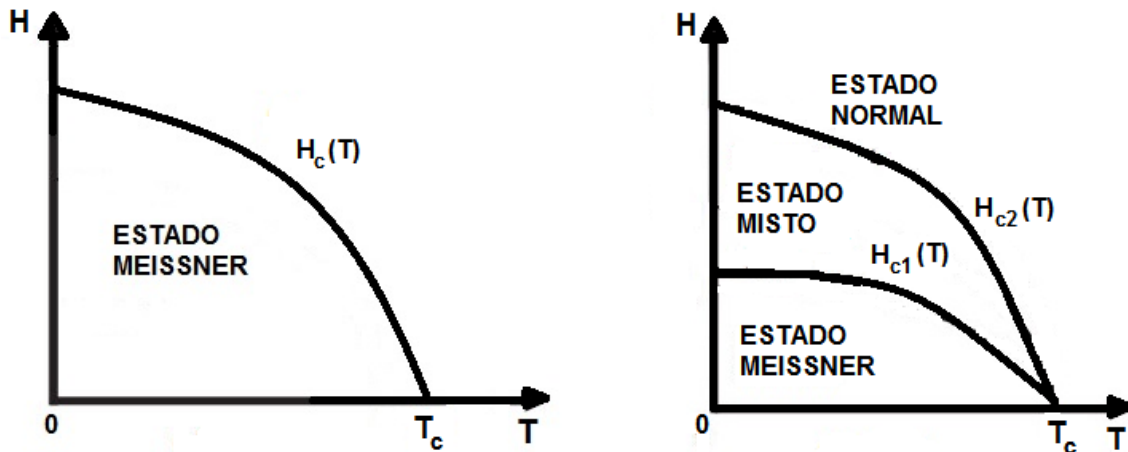


Figura 3.1 - Diagrama de fases representando o comportamento magnético dos supercondutores do tipo I e do tipo II.

3.2 Vórtice

Como foi discutido na seção anterior, no estado misto ocorre a penetração do fluxo magnético no supercondutor na forma de pequenos filamentos quantizados denominados vórtices, onde em seu interior existe exatamente um quantum de fluxo magnético, $\phi_0 = h/2e = 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$, como ilustra a Figura 3.2. O vórtice possui uma forma cilíndrica composta por um núcleo normal de raio ξ (comprimento de coerência), o qual está envolto por supercorrentes de blindagem que se distribuem numa espessura λ_L (comprimento de penetração de London), blindando o campo magnético em pontos afastados do eixo do cilindro.

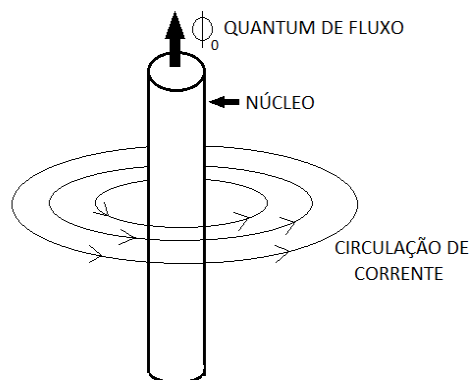


Figura 3.2 - Ilustração da estrutura de um único vórtice.

No interior do caroço normal a supercondutividade é suprimida, o que resulta na anulação da densidade de superelétrons (n_s) e do parâmetro de ordem supercondutor. Através da Figura 3.3 podemos observar o decaimento de n_s , o qual atinge valor nulo no centro do vórtice, com a máxima indução magnética B neste mesmo local.

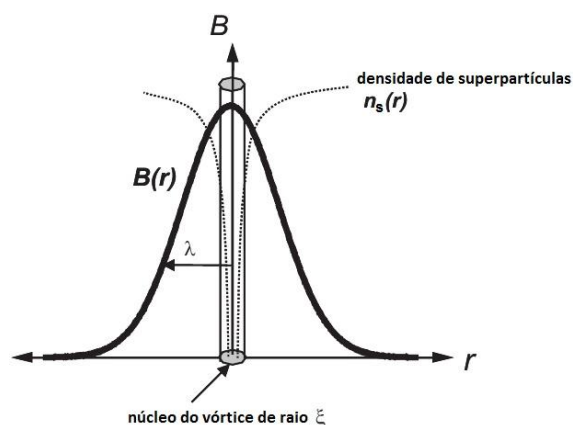


Figura 3.3 - Representação da indução magnética B e da densidade de superelétrons em um vórtice isolado num supercondutor do tipo II. Adaptado de [48].

3.2.1 Vórtices intragranulares – Vórtices de Abrikosov

Na fase mista de um material supercondutor do tipo II, entre H_{c1} e H_{c2} , como visto na seção 3.1, o campo magnético penetra parcialmente no material na forma de um arranjo de filamentos cilíndricos, onde cada uma destas estruturas carrega um quantum de fluxo magnético. Entretanto, à medida que o campo magnético aplicado torna-se mais intenso, a concentração de vórtices no interior do material aumenta até atingir o campo crítico H_{c2} , quando o material transita para o estado normal.

Os vórtices se arranjam numa rede hexagonal ou triangular (Figura 3.4) a qual, de acordo com a teoria de Abrikosov [49], corresponde à maior estabilidade estrutural, e conseqüentemente ao estado de menor energia para um supercondutor homogêneo. Esta rede é conhecida como rede de Abrikosov, e os vórtices presentes nesta rede são conhecidos como vórtices de Abrikosov ou intragranulares, já que se encontram no interior do grão supercondutor.

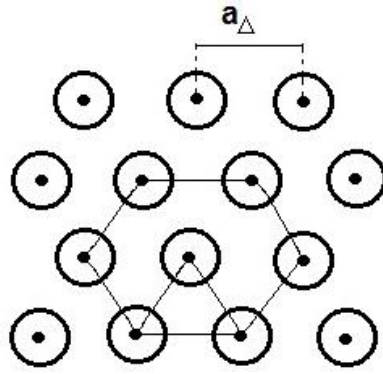


Figura 3.4 - Rede de vórtices de Abrikosov.

Para esse tipo de arranjo a distância média de separação entre os vórtices, designada por a_{Δ} (parâmetro de rede), é dada por:

$$a_{\Delta} = 1.075 \sqrt{\frac{\Phi}{B}} \quad (3.1)$$

Ao se elevar o campo magnético, a indução magnética B também aumenta dentro do supercondutor, diminuindo a distância a_{Δ} entre os vórtices. Elevando-se ainda mais o valor de B , os núcleos normais dos vórtices se sobrepõem até que o estado supercondutor do material seja destruído, ocorrendo então uma transição para o estado normal.

3.2.2 Vórtices intergranulares – Vórtices de Josephson

O efeito Josephson [1] é o resultado do tunelamento de pares de Cooper (pares de elétrons) em uma junção de dois supercondutores separados por uma barreira isolante muito fina (1 a 2 nm) ou um metal normal, conforme ilustra a Figura 3.5. A fase supercondutora pode ser medida através do parâmetro de ordem supercondutor, o qual é descrito por uma função de onda do tipo $\Psi(r) = |\Psi(r)|e^{i\theta(r)}$. A transferência dos pares de Cooper pela barreira isolante deve-se ao acoplamento das fases θ nos dois lados da junção.

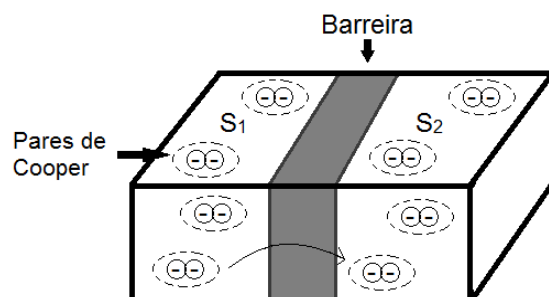


Figura 3.5 - Ilustração do efeito Josephson com dois supercondutores S_1 e S_2 separados por uma barreira isolante ou metal-normal.

Clem [50] elaborou um modelo teórico baseado na ideia de que o material é formado por grãos supercondutores, os quais são acoplados por junções Josephson idênticas e que possuem uma densidade de corrente crítica de Josephson J_{0J} . Devido ao fraco acoplamento intergranular, o campo magnético penetra com mais facilidade e profundidade entre os grãos até um comprimento de penetração máximo da ordem de $\lambda_J \sim 10^{-4}$ m (o subíndice J significa uma quantidade intergranular), do que nas regiões intragranulares com comprimento de penetração λ_g (o subíndice g significa uma quantidade intragranular), pois $\lambda_J \gg \lambda_g$.

Pela teoria de Ginzburg-Landau, o estado misto é caracterizado pelos campos críticos H_{c1J} (T) e H_{c2J} (T). Estudos em cerâmicas supercondutoras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [51] revelam que para baixos campos, $H < H_{c1J}$ (T), uma corrente de blindagem é induzida na superfície da amostra. Entretanto, para H_{c1J} (T) $< H < H_{c1}$ (T), o campo magnético penetra na forma de vórtices intergranulares que se alojam nas regiões entre os grãos supercondutores. Para $H > H_{c1}$ (T) o fluxo magnético penetra na forma de vórtices de Abrikosov, deprimindo o parâmetro de ordem, e devido ao aumento do campo magnético o acoplamento dos grãos é enfraquecido. Cada acoplamento de grãos possui um campo crítico H_J (T), o qual é destruído quando $H > H_J$ (T). A Figura 3.6 ilustra as redes de vórtices intragranulares de Abrikosov e intergranulares de Josephson. Na região intergranular, onde o vórtice de Josephson se forma, o parâmetro de ordem é fraco ou nulo, diferente do vórtice de Abrikosov que se forma no grão supercondutor. A supercondutividade intergranular é destruída totalmente quando o campo magnético excede o campo crítico superior H_{c2J} (T).

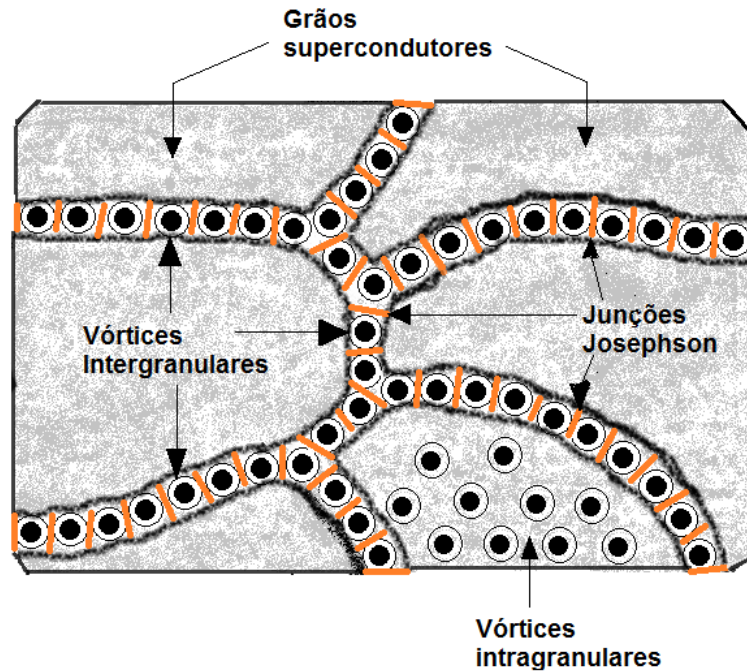


Figura 3.6 - Rede de vórtices de Josephson e de Abrikosov em um arranjo de grãos supercondutores.

3.2.3 O *flux pinning*

O aprisionamento das linhas de fluxo magnético no interior de um supercondutor é chamado de *flux pinning*. Esse mecanismo é o resultado de variações locais do comprimento de coerência ξ e do comprimento de penetração λ , as quais podem ser causadas devido à defeitos estruturais. Esses defeitos podem ser divididos em função da sua extensão como [52]:

Microscópicos: vacâncias de oxigênio, desordem química e impurezas.

Mesoscópicos: defeitos colunares, falhas de empilhamento, bombardeamento de íons pesados e deslocamentos.

Macroscópicos: fronteiras de grão, fases não supercondutoras e precipitados.

Os defeitos que apresentam dimensões semelhantes ao do comprimento de coerência podem atuar como centros de *pinning*, colaborando para o efetivo aprisionamento dos vórtices.

Conforme foi apresentado na seção 3.2, para a formação de um vórtice é necessário que o parâmetro de ordem superconductor seja localmente anulado. Sendo assim os vórtices tenderão a se formar em locais onde o parâmetro de ordem é naturalmente suprimido. O aprisionamento de alguns vórtices é suficiente para aprisionar a rede como um todo devido à interação entre eles. Quando ocorre o aprisionamento do vórtice em um defeito da amostra, o sistema ganha uma energia de *pinning* U_p , dada por :

$$U_p = \Delta E \times V \quad \text{ou}$$

$$U_p = \frac{1}{8\pi} H_c^2 V \quad , \quad (3.2)$$

onde ΔE é a energia de condensação por unidade de volume e V é o volume do vórtice aprisionado.

3.3 Magnetização ZFC, FCC e FCW

Os materiais supercondutores apresentam outras características magnéticas que podem ser observadas em medidas de magnetização, que são os efeitos de irreversibilidade magnética. Tais efeitos são observados mediante diferentes condições e procedimentos experimentais, os quais ocasionam diferentes estados de magnetização.

A magnetização ZFC (*Zero Field Cooling*) pode ser obtida com a amostra inicialmente no seu estado normal a uma temperatura acima de sua temperatura crítica, na ausência de campo magnético. Em seguida, resfria-se a amostra até baixas temperaturas ($T < T_c$), aplica-se o campo magnético, e mede-se o momento magnético enquanto a temperatura é elevada. O comportamento é diamagnético e resultante da blindagem criada pelas correntes superficiais que impedem a penetração do campo magnético para o interior da amostra.

O efeito Meissner é determinado a partir de medidas experimentais da magnetização FC (*Field Cooled*). Neste caso, a amostra é resfriada na presença do campo magnético até uma temperatura inferior a temperatura crítica, e durante o resfriamento mede-se o momento magnético. Este procedimento é denominado FCC (*Field Cooled Cooling*). O momento magnético pode ser medido também durante o aumento da temperatura, após o resfriamento da amostra com campo magnético aplicado. Este procedimento é denominado FCW (*Field Cooling Warming*). Quando a amostra é resfriada abaixo de T_c , o fluxo magnético se distribui de maneira uniforme em toda a extensão da amostra, e desta forma obtêm-se o momento diamagnético resultante da expulsão do fluxo do interior da amostra. A Figura 3.7 mostra o comportamento do momento magnético em função da temperatura para os procedimentos FC e ZFC de uma amostra de YBCO com um campo magnético externo de 7T [48]. Analisando a figura percebe-se também que a resposta da curva FC difere da resposta da curva ZFC, comportamento este que será discutido na seção seguinte.

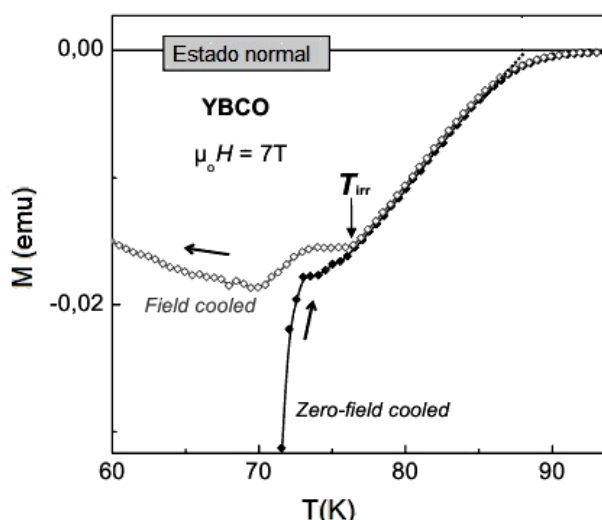


Figura 3.7 - Medidas do momento magnético segundo o protocolo ZFC e FC para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c. Adaptado de [48].

3.4 Linha de irreversibilidade magnética

A irreversibilidade magnética nos supercondutores do tipo II tem origem na movimentação dos vórtices. Este efeito ocorre quando a energia de ativação térmica

dos vórtices é suficiente para superar as forças de *pinning*, permitindo que estes se movimentem sob a ação de uma força motriz.

Analisando ainda a Figura 3.7, percebe-se que as curvas FC e ZFC claramente divergem entre si a partir de uma determinada temperatura, a qual é denominada temperatura de irreversibilidade (T_{irr}). Acima da T_{irr} , a fase é magneticamente reversível e em temperaturas abaixo da T_{irr} a fase é irreversível. A T_{irr} varia de acordo com o campo magnético aplicado, sendo possível obter uma linha num diagrama H-T que separa a fase irreversível, localizada em temperaturas inferiores a T_{irr} , da fase reversível, localizada em temperaturas superiores. Esta linha é chamada de linha de irreversibilidade magnética (LIM), e divide o estado misto do diagrama H-T dos supercondutores do tipo II em duas regiões: uma região de comportamento irreversível situada abaixo da LIM, com os vórtices apresentando-se como se estivessem congelados numa fase sólida, e outra região de comportamento reversível, localizada acima da LIM, na qual os vórtices movimentam-se livremente devido a agitação térmica, a qual reduz os efeitos de aprisionamento, caracterizando uma fase líquida.

A Figura 3.8 ilustra o diagrama H-T com a presença da linha de irreversibilidade magnética separando as fases sólida de vórtices e líquida de vórtices de um supercondutor do tipo II. Esta linha foi obtida a partir dos valores de T_{irr} para diferentes campos magnéticos.

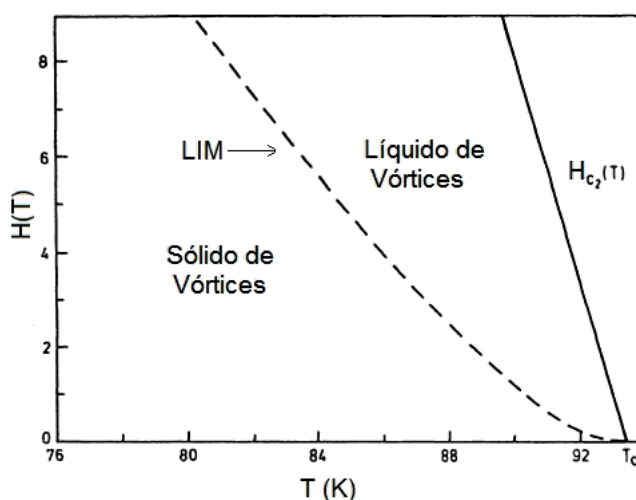


Figura 3.8 - Diagrama de fase H-T na região mista. A LIM separa as regiões de regime irreversível e reversível. Adaptado de [48].

Vários modelos teóricos existentes na literatura tentam explicar a linha de irreversibilidade magnética, os quais podem ser divididos em duas categorias. Uma delas é baseada nos efeitos de ativação térmica na rede de vórtices de Abrikosov, onde a linha de irreversibilidade é interpretada como uma linha crítica de *flux creep* convencional. A outra é baseada na transição de fase, na qual a linha de irreversibilidade representa a temperatura de *depinning* dos vórtices em função do campo magnético. Acima da linha os vórtices se encontram num estado líquido, e abaixo dessa linha eles estariam congelados numa rede. A seguir é feita uma sucinta descrição dos modelos.

Fusão da rede de vórtices

Flutuações térmicas podem destruir a estabilidade da rede de vórtices e até fundir a rede num líquido de vórtices. Nos supercondutores bidimensionais, a fusão da rede de vórtices ocorre em razão das flutuações térmicas, tornando a mesma instável frente a deslocamentos acima da temperatura de fusão da rede¹ $T_M(H)$, e resultando em uma transição de fase de segunda ordem na rede. A alta temperatura crítica do supercondutor implica em grande quantidade de energia térmica e pequenos valores nas constantes elásticas da rede de vórtices, justificam a fusão da rede [53]. Em decorrência destes fatores, as flutuações térmicas produzem deslocamentos de grande amplitude a partir das posições de equilíbrio dos vórtices de Abrikosov, o que poderá ocasionar uma perda da correlação entre eles. Os deslocamentos provocados pelas flutuações podem ocasionar colisões entre as linhas de vórtices. Segundo Nelson e Seung [54], dois novos regimes ocorrerão quando a rede fundir, que seriam o líquido de vórtices desemaranhado e líquido de vórtices emaranhado. O regime líquido de vórtices desemaranhado é caracterizado por altas temperaturas e baixa densidade de vórtices, onde estes se interceptam. Já o regime líquido emaranhado de vórtices é caracterizado por grandes amplitudes de deslocamentos, configurando um entrelaçamento das linhas de fluxo.

¹ A temperatura de fusão da rede de vórtices é menor que a temperatura crítica do material $T_c(H)$, e localiza-se abaixo do campo crítico $H_{c2}(T)$.

Flux creep gigante

Yeshurun e Malozemoff [55] descrevem a região reversível dos supercondutores do tipo II em termos da dinâmica de vórtices por ativação térmica, o *flux creep*, o qual pode ser observado numa ampla faixa de temperaturas abaixo de T_c . Para os supercondutores de alta temperatura crítica a possibilidade de um vórtice ser ativado termicamente sobre uma barreira de aprisionamento é chamada de *flux creep gigante*. O *flux creep gigante* tem origem no pequeno valor do comprimento de coerência, que está relacionado com o alto valor de T_c e a baixa energia de aprisionamento dos vórtices. Para o modelo de *flux creep gigante* a linha de irreversibilidade está associada ao *depinning* termicamente ativado dos vórtices que ocorre quando a corrente crítica J_c torna-se nula. A região em que J_c é nulo encontra-se acima da LIM no diagrama H-T, onde os vórtices se movem livremente e a região abaixo da LIM, J_c apresenta um valor finito em virtude do aprisionamento dos vórtices. Yeshurun e Malozemoff consideraram que nos HTSC o aprisionamento de vórtices ocorra devido a efeitos coletivos, porque os supercondutores com alto valor de T_c apresentam o parâmetro de Ginzburg-Landau, $k \gg 1$ e parâmetro de rede $a_0 \ll \lambda$. Para os autores no limite $T \sim T_c$, é possível escrever a lei de potência

$$H^{2/3} \propto (1 - t) \quad , \quad (3.3)$$

onde $t = T_{irr}(H)/T_c(0)$ é a temperatura reduzida, e T_{irr} é a temperatura de irreversibilidade magnética.

Vidro de vórtices

A rede cristalina dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica apresenta um grande caráter inhomogêneo. As inhomogeneidades atuam como centros de *pinning*, de tal forma que supercondutores com quantidades elevadas de centros possuem um alto grau de desordem da rede, influenciando na destruição da ordem translacional de longo alcance, de tal forma que o sistema de vórtices congela numa rede 2D e exibe apenas ordem de curto alcance. Estes efeitos de desordem foram

incorporados no modelo de vidro de vórtices para descrever a transição do comportamento reversível-irreversível no estado misto dos supercondutores de alta temperatura crítica [56]. Neste modelo o estado misto do diagrama H-T de um supercondutor é dividido em duas regiões como mostra a Figura 3.9. Uma fase vidro de vórtices, que ocorre entre o estado Meissner e a linha de congelamento (T_G), onde as propriedades magnéticas são irreversíveis, e numa fase líquido de vórtices onde o sistema apresenta propriedades magnéticas reversíveis. Nesta fase as flutuações térmicas dos vórtices são predominantes e as propriedades magnéticas são reversíveis até o campo crítico H_{c2} . A linha de congelamento que separa estas duas regiões é semelhante a linha de irreversibilidade magnética.

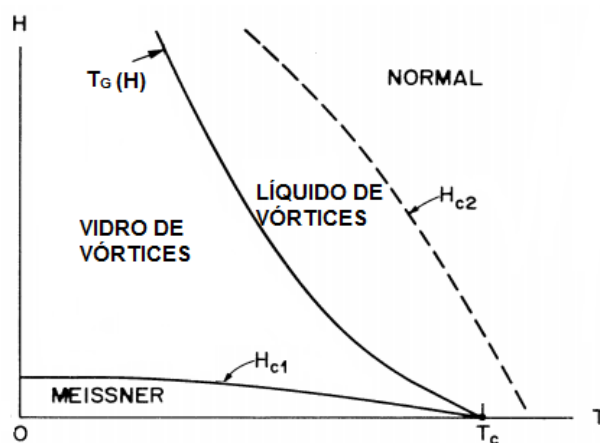


Figura 3.9 - Diagrama de fases para o modelo vidro de vórtices. Adaptado de [56].

Vidro de Bose

Uma teoria para tratar os defeitos correlacionados na forma de fronteiras de grão, defeitos colunares e planos individuais foi sugerida por Nelson e Vinokur [57]. Segundo os autores, para um HTSC que apresente fortes efeitos de desordem correlacionada, o diagrama H-T é dividido em três fases: líquido de fluxo (*superfluid*), vidro de Bose (*Bose glass*) e isolante de Mott (*Mott insulator*). A fase isolante de Mott ocorre em baixas temperaturas, onde a densidade de vórtices na amostra corresponde exatamente à densidade de centros de *pinning* correlacionados. Em baixas temperaturas encontra-se também a fase vidro de Bose, onde as linhas de vórtices estão aprisionadas nos defeitos colunares e o *pinning* é fortemente

anisotrópico. Estas duas fases encontram-se abaixo de uma temperatura T_{Bg} , que é experimentalmente identificada como sendo a linha de irreversibilidade magnética. A fase líquido de fluxo localiza-se na região superior do diagrama H-T, acima de T_{Bg} , onde as linhas de vórtices saltam livremente de um defeito correlacionado para outro, consequência do efeito da ativação térmica.

3.5 Relaxação magnética

A relaxação magnética tem origem na configuração de não equilíbrio na distribuição dos vórtices no interior do material supercondutor. O processo de relaxação magnética leva a uma redistribuição dos vórtices no supercondutor, e consequentemente uma redistribuição das correntes em torno dos mesmos, ocasionando desta forma uma variação do momento magnético com o tempo.

O efeito da relaxação magnética foi exibido primeiramente nos supercondutores de baixa temperatura crítica. Anderson e Kim [58] propuseram o primeiro modelo para explicar este efeito, na qual eles introduziram o conceito de ativação térmica dos vórtices a partir dos centros de aprisionamento. Para eles a energia térmica necessária para que os vórtices se movimentem é dada por

$$U = \frac{H_c^2}{8\pi} \xi^3 \quad , \quad (3.4)$$

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

Este modelo apresenta uma relação linear entre a densidade de corrente J e a barreira de energia U da seguinte forma:

$$U = U_0 \left(1 - \frac{J}{J_{c0}}\right) \quad , \quad (3.5)$$

onde J_{c0} é a densidade de corrente crítica na ausência da barreira energética.

Esta barreira energética desaparece quando $J_c = J_{c0}$ e neste caso a força de Lorentz encontra-se em equilíbrio com a força de aprisionamento. Uma relação entre o tempo de movimentação dos vórtices e a energia de ativação $U(J)$ foi proposta a partir da teoria do *flux creep*, a qual é descrita por

$$U = k_B T \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \quad , \quad (3.6)$$

onde t_0 é uma quantidade macroscópica que depende das dimensões da amostra, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. Assim, através das expressões (3.5) e (3.6) obtêm-se a equação da densidade de corrente dependente do tempo

$$J = J_{c0} \left[1 - \frac{kT}{U_0} \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) \right] \quad , \quad (3.7)$$

onde $kT/U_0 \ln \left(\frac{t}{t_0} \right)$ é o fator de redução devido ao *flux creep*. A Equação (3.7) é válida somente quando o fator de redução for menor do que 1. Para baixas temperaturas, U_0 independe da temperatura e o termo de *flux creep* causa a redução de J .

Uma relação entre o *flux creep* e medidas de E-J (I-V) pode ser estabelecida, de forma que

$$E \propto B \exp \left[- \frac{U_0}{kT} \left(1 - \frac{J}{J_{c0}} \right) \right] \quad , \quad (3.8)$$

o que demonstra uma dependência linear entre U_0 e J , acarretando em um comportamento logarítmico para a relaxação magnética. Entretanto, para os supercondutores de alta temperatura crítica o comportamento logarítmico da relaxação magnética não é observado, como ilustra a Figura 3.10.

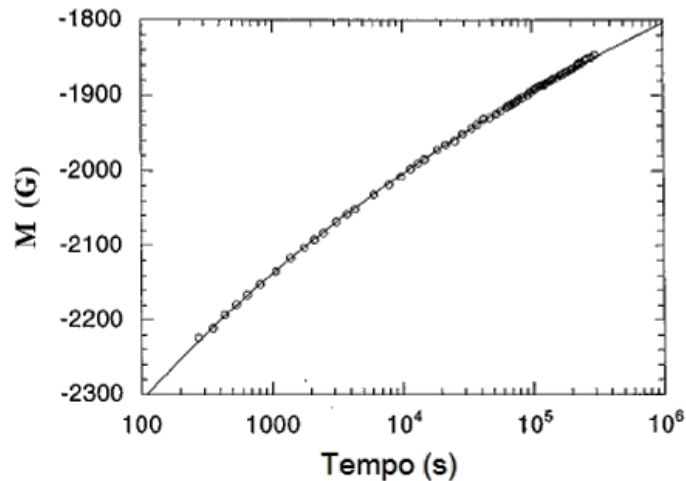


Figura 3.10 - Comportamento da magnetização em função do tempo para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a uma temperatura de 30K e com $H = 1\text{T} // c$. Adaptado de [59].

Diante desta realidade, um novo modelo foi proposto para esclarecer tal comportamento, denominado *flux creep* coletivo. Feigel'man *et al.* [60] propuseram que os vórtices são aprisionados muito fracamente, o que torna a rede de vórtices um meio elástico. Nesta teoria o pacote de vórtices depende da densidade de corrente crítica, apresentando um aumento quando $J \rightarrow 0$.

Um dos resultados de destaque da teoria do *flux creep* coletivo é a expressão matemática de interpolação para a densidade de corrente crítica:

$$J(T, t) = \frac{J_{c0}}{[1 + (\mu kT/U_0) \ln(t/t_0)]^{1/\mu}}, \quad (3.9)$$

onde t_0 é o tempo em escala logarítmica e o fator $1/\mu$ é introduzido com o objetivo de interpolar a equação de Anderson-Kim usual e o comportamento para longos intervalos de tempo.

Porém, no modelo vidro de vórtices proposto por Malozemoff e Fisher [61], o fator μ é um expoente universal menor que 1. Entretanto Feigel'man *et al.* [60] afirmam que o fator depende da temperatura e do campo, podendo assumir os valores de $\mu = 1/7$ para baixos campos e temperaturas, onde o *creep* é dominado pela movimentação dos vórtices individuais, e $\mu = 3/2$ para altos campos e temperaturas

devido ao *creep* coletivo de pequenos pacotes de vórtices. Para campos e temperaturas mais elevados, em que o pacote de vórtices é muito maior que o comprimento de penetração de London, o expoente μ assume o valor de 7/9.

3.6 Efeito Meissner paramagnético

O efeito Meissner convencional é caracterizado pela resposta diamagnética que o supercondutor apresenta quando está submetido a aplicação de um campo magnético. Observa-se a expulsão do fluxo magnético do interior do supercondutor em experiências do tipo FC (*Field Cooled*), na presença de campo magnético aplicado, conforme discutido na seção 3.3. Porém, em certos casos, a resposta pode ser contrária a convencional, ou seja, paramagnética. A esta resposta chamamos de Efeito Meissner Paramagnético ou simplesmente PME (*Paramagnetic Meissner Effect*) [62, 63]. A primeira observação experimental do PME em um supercondutor de alta temperatura crítica foi no sistema $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, reportado no trabalho de Svendlindh *et al.* [64]. Mais tarde o efeito foi observado em várias amostras de diferentes supercondutores, tais como: Nb_3Pt [65], filmes de Nb [66, 67, 68, 69, 70], $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [71, 72, 73], $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [74] e $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$ [75], preparadas através de diversas técnicas experimentais. Diante das dificuldades encontradas para explicar o efeito Meissner paramagnético, inicialmente alguns autores sugeriram que o mesmo tinha origem relacionada com o procedimento de medida [76, 77], não se tratando de um efeito original.

A Figura 3.11 mostra o comportamento da magnetização FC para uma amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nota-se que para o campo magnético de 0,05 kOe a amostra apresenta uma resposta diamagnética. Este comportamento diamagnético pode ser observado no campo de 0,5 kOe em temperaturas superiores a 60 K, entretanto o aparecimento do efeito Meissner paramagnético pode ser visto para temperaturas inferiores a 60 K nesta região de campo. A resposta é predominantemente paramagnética para campos magnéticos superiores a 20 kOe.

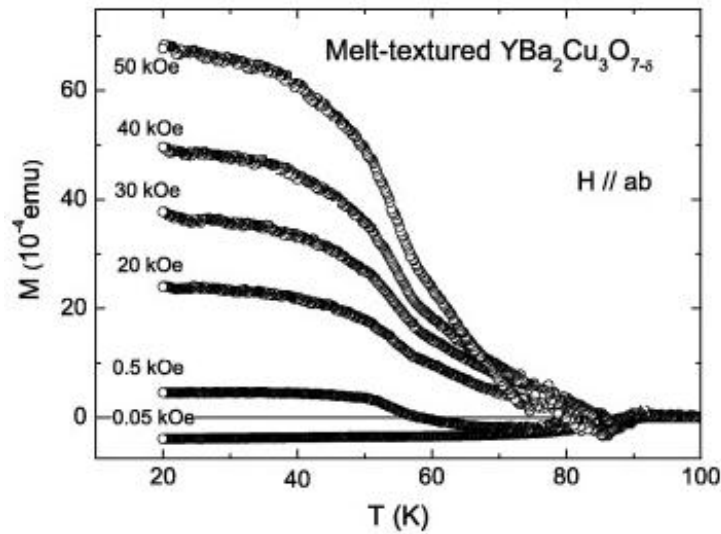


Figura 3.11 - Magnetização FC para uma amostra de YBCO texturizada com 25% de Y211, e com o campo magnético aplicado ao longo do plano ab. Nota-se o aparecimento do PME para campos aplicados a partir de 0,5 kOe [78].

O momento paramagnético também pode ser observado em medidas de relaxação magnética. Um exemplo deste comportamento está ilustrado na Figura 3.12 para um filme de Nb, onde o momento paramagnético evolui com o tempo, divergindo do comportamento usual da relaxação magnética, como apresentado na Figura 3.10.

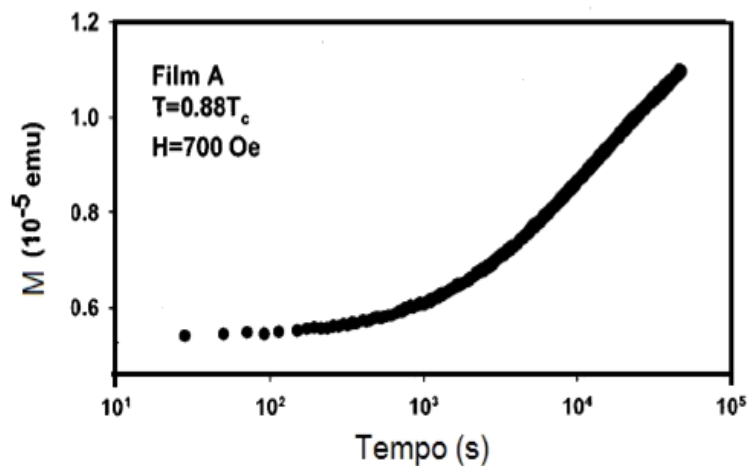


Figura 3.12 - Relaxação paramagnética em um filme de Nb que exibe o PME, para um campo magnético de 700 Oe aplicado perpendicularmente a superfície do filme. Adaptado de [66].

3.6.1 Modelos teóricos sobre o efeito Meissner paramagnético

O efeito Meissner paramagnético é um fenômeno que se mostra bastante desafiador e intrigante, visto que ele contraria uma das principais propriedades do estado supercondutor. Os modelos existentes até o momento para descrever o efeito e sua origem não são definitivos, visto que o seu comportamento é variável em diferentes intervalos de campo, temperatura e condições de resfriamento. O efeito muitas vezes pode ser observado em campos magnéticos aplicados da ordem de poucos Oe, ou somente em campos da ordem de kOe [79], e também para diferentes tipos de supercondutores, o que contribui ainda mais para dificultar o seu entendimento. Alguns dos principais modelos existentes para explicar o efeito Meissner paramagnético serão descritos a seguir.

3.6.1.1 Modelo de Junções π

Segundo alguns autores, o PME é o resultado de correntes orbitais espontâneas, com origem em anéis formados por junções Josephson com acoplamento negativo (junções π) em um arranjo granular [80]. De acordo com este modelo, o acoplamento Josephson nos materiais supercondutores granulares pode sofrer uma mudança de sinal de J para $-J$. Esta mudança pode acarretar num deslocamento de fase no valor de π , durante o processo de tunelamento de pares de Cooper através das junções.

O surgimento de um acoplamento de Josephson negativo pode levar à criação de correntes orbitais espontâneas, com o intuito de preservar a fase da função de onda supercondutora ao longo do anel fechado, e a quantização do fluxo magnético através da área delimitada pelo anel.

Estas correntes orbitais espontâneas originam um fluxo magnético espontâneo, resultando em um momento paramagnético e uma susceptibilidade magnética descrita por:

$$\chi = C \left(\frac{M_{or}}{H} - \frac{1}{4\pi} \right) \quad , \quad (3.10)$$

onde C é uma constante e M_{or} é o momento orbital induzido pelo anel supercondutor. Analisando a Equação (3.10), em baixos campos, o primeiro termo é dominante, o que resulta na susceptibilidade paramagnética. Porém, em altos campos o segundo termo é dominante e a susceptibilidade torna-se diamagnética. Devido a esta particularidade, o modelo tem sido usado para explicar resultados em baixos campos magnéticos, falhando nos resultados em altos campos, porém o PME muitas vezes é observado e intensificado com a aplicação de altos campos magnéticos, conforme apresentado na Figura 3.11, por exemplo.

3.6.1.2 Compressão do fluxo magnético

Uma possibilidade para interpretar a origem do efeito Meissner paramagnético foi proposto por Koshelev e Larkin [81]. Os autores consideraram a possibilidade do momento ser paramagnético devido às condições de resfriamento e da geometria da amostra. Considerando uma fina placa resfriada na presença de campo magnético (H/c), eles calcularam o momento magnético para este tipo de geometria. Supondo que o processo de resfriamento se realize de forma inomogênea, as regiões próximas das extremidades da placa se tornam supercondutoras antes das regiões mais internas da placa. Dessa forma, a região mais interna, a qual se encontra no estado normal, torna-se uma região de fácil circulação para o fluxo magnético. Assim, este fluxo pode ser comprimido no interior da placa conforme a temperatura decresce e o estado supercondutor se estabelece em todo o volume da amostra.

Nessa situação surgem duas correntes circulando na placa. Uma corrente de blindagem diamagnética J_{shield} , que flui nas regiões mais externas da placa, e uma corrente paramagnética (J_c) que se encontra nas regiões mais internas, conforme ilustra a Figura 3.13.

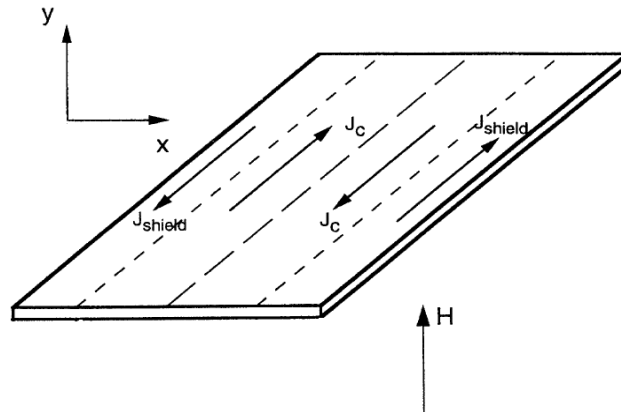


Figura 3.13 – Ilustração do surgimento do PME em uma fina placa supercondutora com campo magnético perpendicular a superfície da mesma. Adaptado de [81].

Embora o modelo explique a origem do momento paramagnético, o mesmo apresenta limitações em relação a intensidade do campo magnético, visto que o momento paramagnético diminui a intensidade para campos magnéticos superiores a 10 Oe, predominando a resposta diamagnética [81].

3.6.1.3 Estado de vórtice gigante

Moshchalkov *et al.* [82] propôs um modelo baseado na compressão de fluxo magnético em um supercondutor, semelhante ao descrito por Koshelev e Larkin [81]. O modelo sugere que o efeito Meissner paramagnético possa ser causado por um estado de vórtices gigante persistente na amostra, com o número quântico orbital $L > 0$ fixo. Este estado seria formado no campo crítico H_{c3} , e para qualquer tipo de geometria da amostra.

Neste caso, o parâmetro de ordem nucleado na superfície da amostra teria a forma

$$\Psi = |\Psi| \exp(L\phi_0) \quad , \quad (3.11)$$

onde L é o número quântico orbital e ϕ_0 é o quantum de fluxo.

Em baixas temperaturas o parâmetro de ordem no contorno da amostra, correspondente a $L > 1$, cresce e comprime o fluxo $L\phi_0$ preso dentro da amostra. Esta compressão de fluxo pode ocasionar a resposta paramagnética. Para valores fixos do número quântico orbital L , existe um crescimento do parâmetro de ordem

supercondutor com a diminuição da temperatura em medidas de magnetização do tipo FC, como mostra a Figura 3.14.

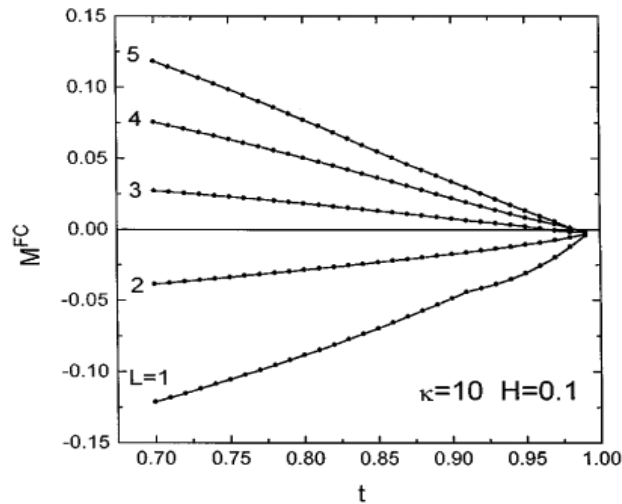


Figura 3.14 - Magnetização FC em função da temperatura $t=T/T_c$ para o supercondutor YBCO, com parâmetro $\kappa=10$, para diferentes valores do número quântico orbital L . Nota-se que para $L = 1$ e $L = 2$ a resposta é diamagnética e apenas para $L = 3$ surge a resposta paramagnética, intensificada para valores maiores [82].

3.6.1.4 Efeito de superfície

Alguns autores tentam relacionar a origem do efeito Meissner paramagnético com a superfície da amostra, como no trabalho de Pust *et al.* [70]. No trabalho de Thompson *et al.* [69], os autores mostraram que o efeito pode ser reduzido e até mesmo eliminado através da abrasão mecânica da superfície da amostra. Isso pode ser analisado nas medidas FCW e ZFC apresentadas na Figura 3.15 referentes a um disco de Nb no qual foram removidos cerca de 0,008 mm da parte inferior e superior do mesmo.

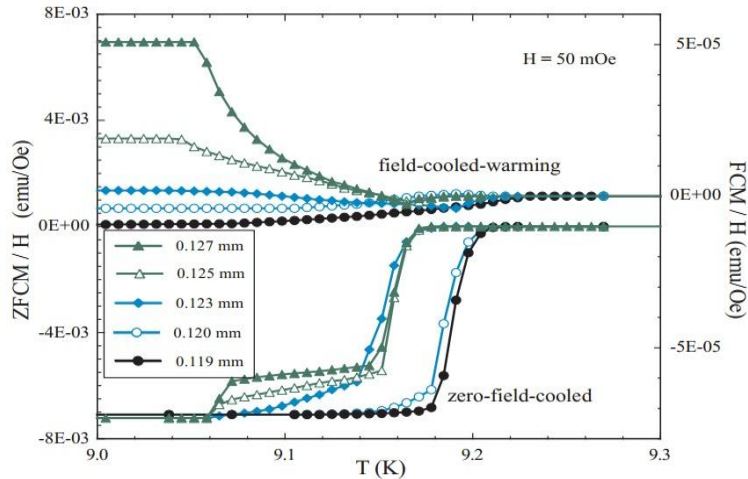


Figura 3.15 - Medidas de ZFC e FCW para um disco de Nb após sucessivas abrasões na sua superfície, e com campo magnético aplicado perpendicular a superfície do mesmo [69].

Observa-se na medida FCW que a remoção de aproximadamente 0,004 mm da superfície do disco são suficientes para reduzir e eliminar o efeito paramagnético. Em paralelo, as medidas de ZFC mostram um deslocamento da transição diamagnética conforme a temperatura é elevada. De acordo com os autores, isso indica que a microestrutura da superfície fornece os locais de aprisionamento de fluxo magnético, os quais são significativos para a formação do PME.

3.6.1.5 Arranjos de junções Josephson

Outro modelo para explicar o PME foi proposto por Nielsen *et al.* [83]. Neste modelo arranjos supercondutores formados por junções Josephson estão multiplamente conectados em uma matriz de Nb – Al₂O₃ – Nb. A Figura 3.16 (a) mostra um supercondutor convencional que apresenta o efeito de blindagem diamagnética. Quando um campo magnético externo é aplicado em uma matriz de junções Josephson ideal, uma corrente diamagnética flui ao redor de cada plaqueta. Porém, para uma matriz real esta representação não é adequada, pois o comprimento de penetração que as correntes fluem no supercondutor é limitado. A representação de uma matriz real de junções Josephson pode ser visualizada na Figura 3.16 (b), onde uma corrente de blindagem diamagnética seria formada nas plaquetas externas da matriz enquanto que nas plaquetas mais internas uma corrente paramagnética se

formaria no sentido contrário. Neste cenário o PME poderá se desenvolver caso as correntes paramagnéticas influenciem mais fortemente as plaquetas internas do que as diamagnéticas nas plaquetas externas da matriz.

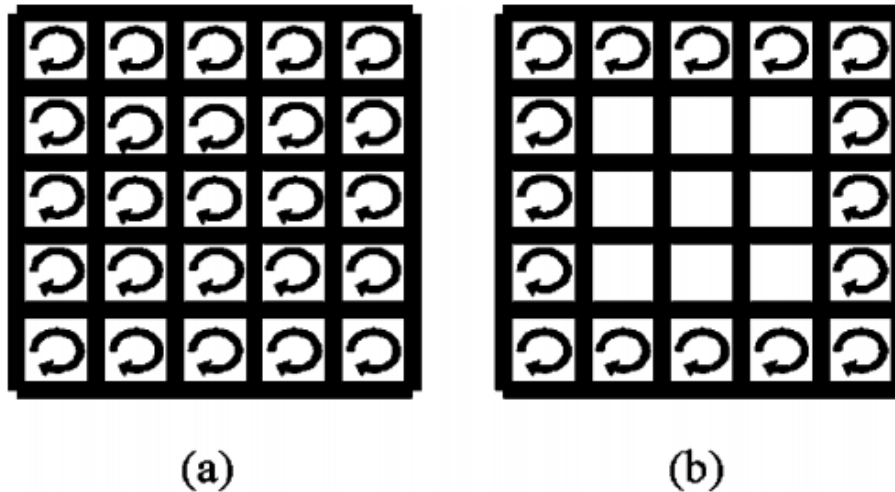


Figura 3.16 - Mecanismo para gerar uma corrente de blindagem diamagnética em torno de uma amostra supercondutora multiplamente conectada: (a) Cenário convencional em que cada plaqueta gera uma corrente diamagnética; (b) Cenário proposto, onde as plaquetas externas da amostra criariam uma corrente de blindagem e uma corrente paramagnética é induzida no interior da amostra, permitindo o PME [83].

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os processos experimentais utilizados para a preparação e caracterização das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, bem como os procedimentos experimentais adotados para a realização das medidas com uma breve descrição dos equipamentos empregados.

4.1 Crescimento das amostras pelo método da semente

Neste trabalho foram investigadas duas amostras supercondutoras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescidas pela técnica *top seeding* (semente). Estas amostras foram crescidas no Departamento de Ciência dos Materiais e Engenharia Metalúrgica da Universidade de Barcelona, localizada na Espanha, com a colaboração do pesquisador Dr. Joan Josep Roa Rovira. As amostras foram cedidas em caráter de colaboração, de tal forma que não foi possível acompanhar o crescimento das mesmas. Porém, a seguir são apresentados alguns detalhes acerca do crescimento.

As amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foram preparadas através de uma reação em estado sólido, envolvendo pós de alta pureza de óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário (BaCO_3), e óxido de cobre (CuO), misturados na proporção 1Y: 2Ba: 3Cu. Juntamente com estes pós, 30% em peso da fase Y_2BaCuO_5 foi adicionado com o intuito de criar centros de aprisionamento de fluxo magnético, e com isso melhorar as propriedades supercondutoras das amostras. Juntamente com as fases de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e Y_2BaCuO_5 , foi adicionado 1% em peso de CeO_2 a fim de limitar o tamanho das partículas de Y211, melhorando assim a distribuição dos centros de aprisionamento de vórtices. Em seguida os pós foram misturados, macerados, prensados em forma de pastilhas cilíndricas e sinterizados em uma temperatura de 950°C por 24 horas. Posteriormente foi realizada a texturização das amostras utilizando sementes monocristalinas de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescidas pelo método Bridgman. O processo de texturização foi realizado sobre um substrato de CeO_2 , e durante o crescimento das amostras foi empregado o tratamento térmico esquematizado na Figura 4.1.

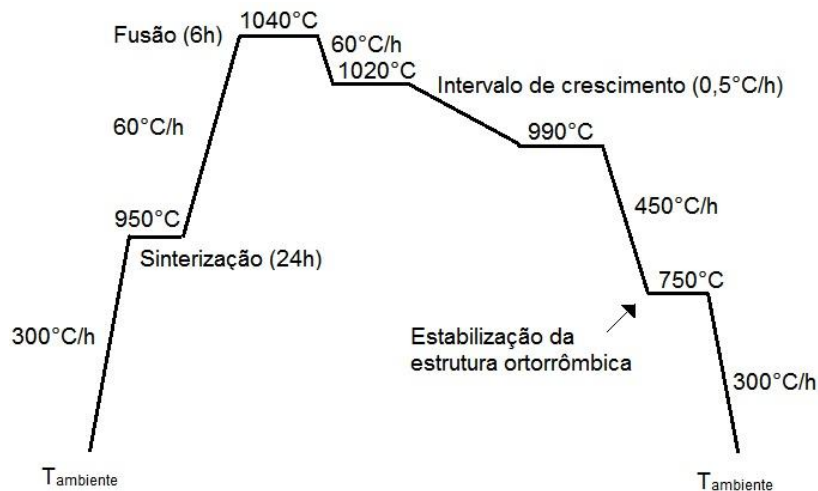


Figura 4.1 - Tratamento térmico utilizado no crescimento das amostras texturizadas.

Ao final do tratamento térmico a amostra apresenta deficiência em oxigênio, sendo necessário realizar um processo de oxigenação durante sete dias em fluxo contínuo em uma temperatura de 450°C.

As amostras texturizadas foram cortadas com o auxílio de uma serra de diamante na forma de pequenos paralelepípedos. As dimensões e nomenclaturas das amostras estão descritas na Tabela 1.

Amostra	Dimensões (mm)
A	1,08 x 2,32 x 2,40
B	2,29 x 5,59 x 5,64

Tabela 1 - Nomenclatura e dimensões das amostras.

4.2 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras foi realizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*). A análise microestrutural foi realizada no Laboratório de Microscopia Eletrônica da Divisão de Metrologia de Materiais (Dimat), do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), que está localizado em Duque de Caxias – RJ, em colaboração com o pesquisador Cristol Gouvêa.

As imagens de microscopia foram realizadas através de um microscópio eletrônico de varredura SEM/FIB Nova NanoLab 600 da Fei Company, composto por um feixe duplo, um feixe de elétrons, e outro de íons de gálio. Estão acoplados ao conjunto do microscópio um sistema de injeção de gás de carbono (C) e platina (Pt), um manipulador Omniprobe, e um detector de EDS (Energy Dispersive X-rays Spectroscopy), conforme ilustra a Figura 4.2. As imagens podem ser obtidas tanto pelo feixe de elétrons, quanto pelo feixe de íons de gálio, porém, para as amostras deste trabalho foi utilizado somente o feixe de elétrons.

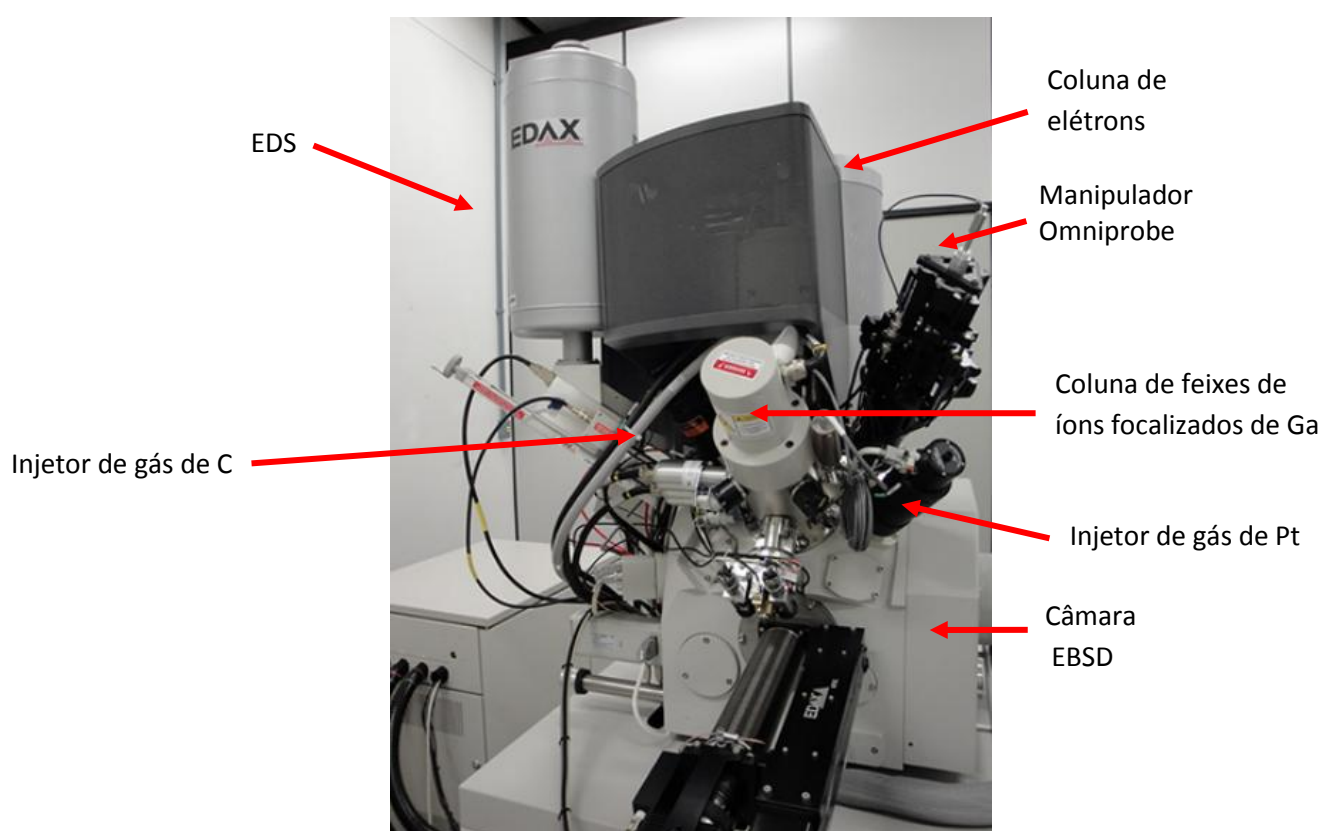


Figura 4.2 - Ilustração do SEM/FIB Nova Nanolab 600 com alguns de seus componentes.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varredura consiste na emissão de feixes de elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial que varia de 200 V a 30 kV. O feixe passa pelas lentes condensadoras, reduzindo o seu diâmetro, e por uma lente objetiva que focaliza o feixe sobre a amostra (Figura 4.3). As bobinas localizadas acima da lente objetiva são responsáveis pela varredura do feixe sobre a amostra.

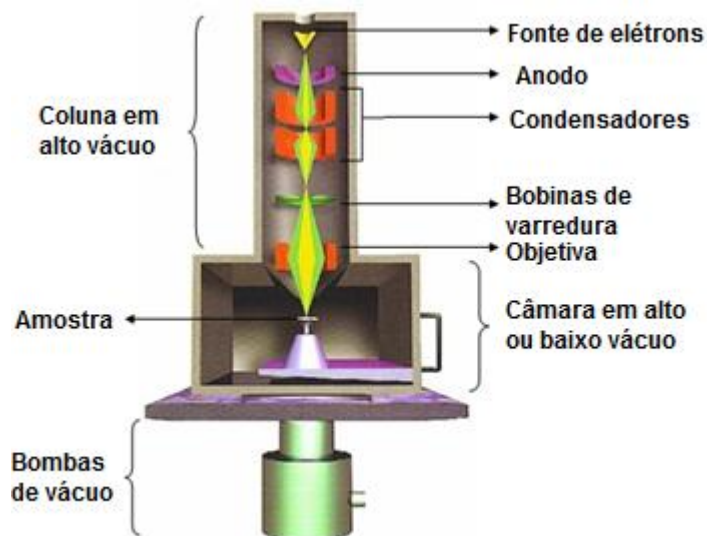


Figura 4.3 - Representação esquemática da coluna de elétrons do microscópio [84].

Para as imagens de microscopia deste trabalho foi utilizado uma corrente de 10 pA e uma tensão de 10 kV.

4.2.1 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.4 apresenta algumas imagens de microscopia obtidas para a amostra A. Nas imagens (a), (b) e (e) é possível observar as camadas supercondutoras empilhadas paralelas ao longo do eixo c, característico do processo de texturização empregado. Isto é uma indicação de que a amostra apresenta uma boa orientação cristalográfica, o que é típico de materiais texturizados. As imagens da Figura 4.5 (b), (d) e (f) também confirmam este fato para a amostra B.

As Figuras 4.4 (c), (d) e (f) e 4.5 (a) e (c) são representativas da superfície das amostras A e B, respectivamente, onde se observa claramente a fase Y_2BaCuO_5 (Y211) dispersa na matriz supercondutora $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) na forma de grãos de vários tamanhos, da ordem de 4 μm . Na imagem 4.5 (e) nota-se uma pequena rachadura.

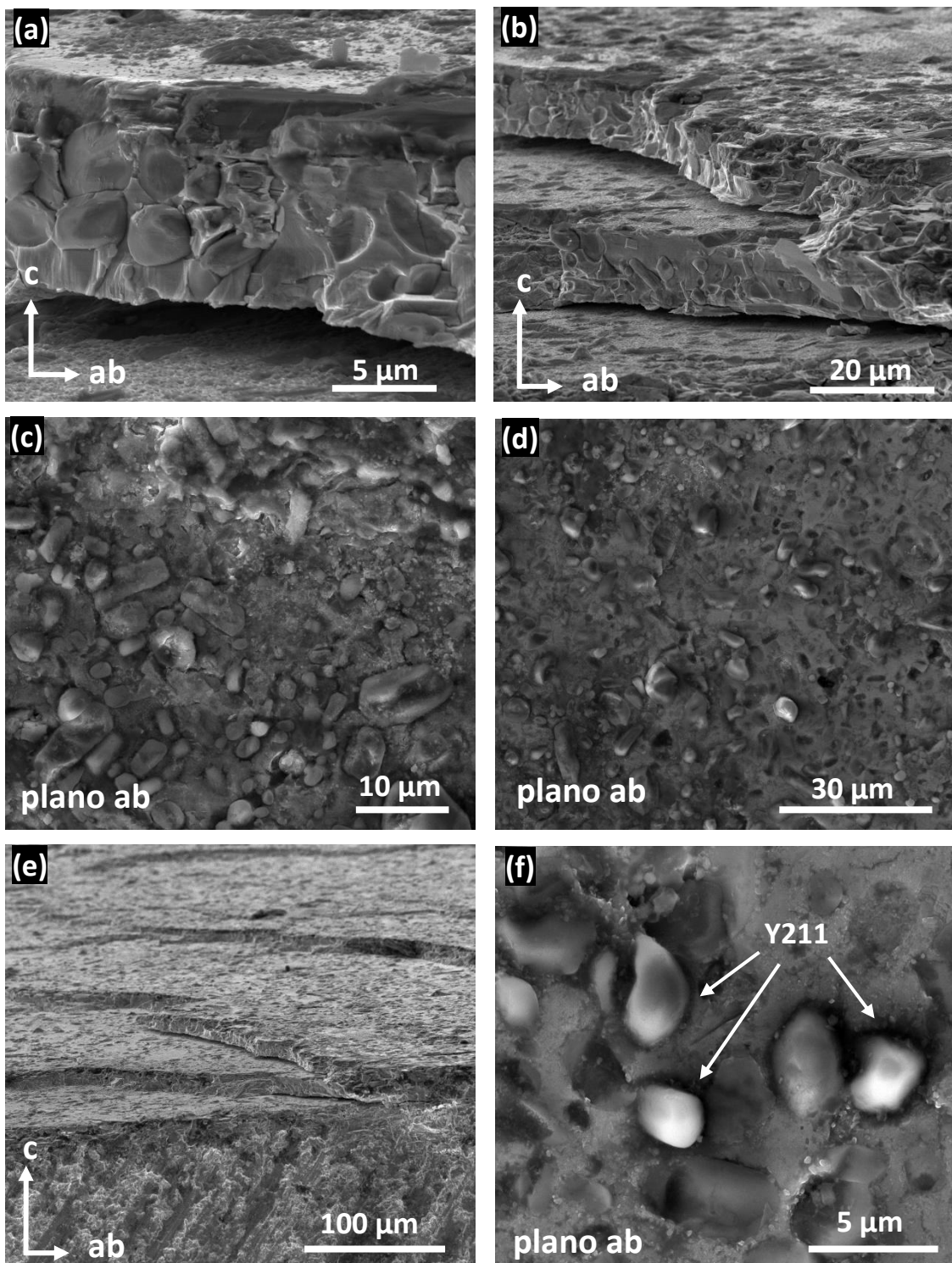


Figura 4.4 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra A. (a–b) Empilhamento das camadas supercondutoras, indicativo da orientação cristalográfica. (c–d) Superfície da amostra A onde observa-se uma grande quantidade de grãos da fase Y211 embebidos na matriz supercondutora. (e) Sequência de planos supercondutores empilhados ao longo do eixo c. (f) Superfície da amostra com a presença de partículas de Y211.

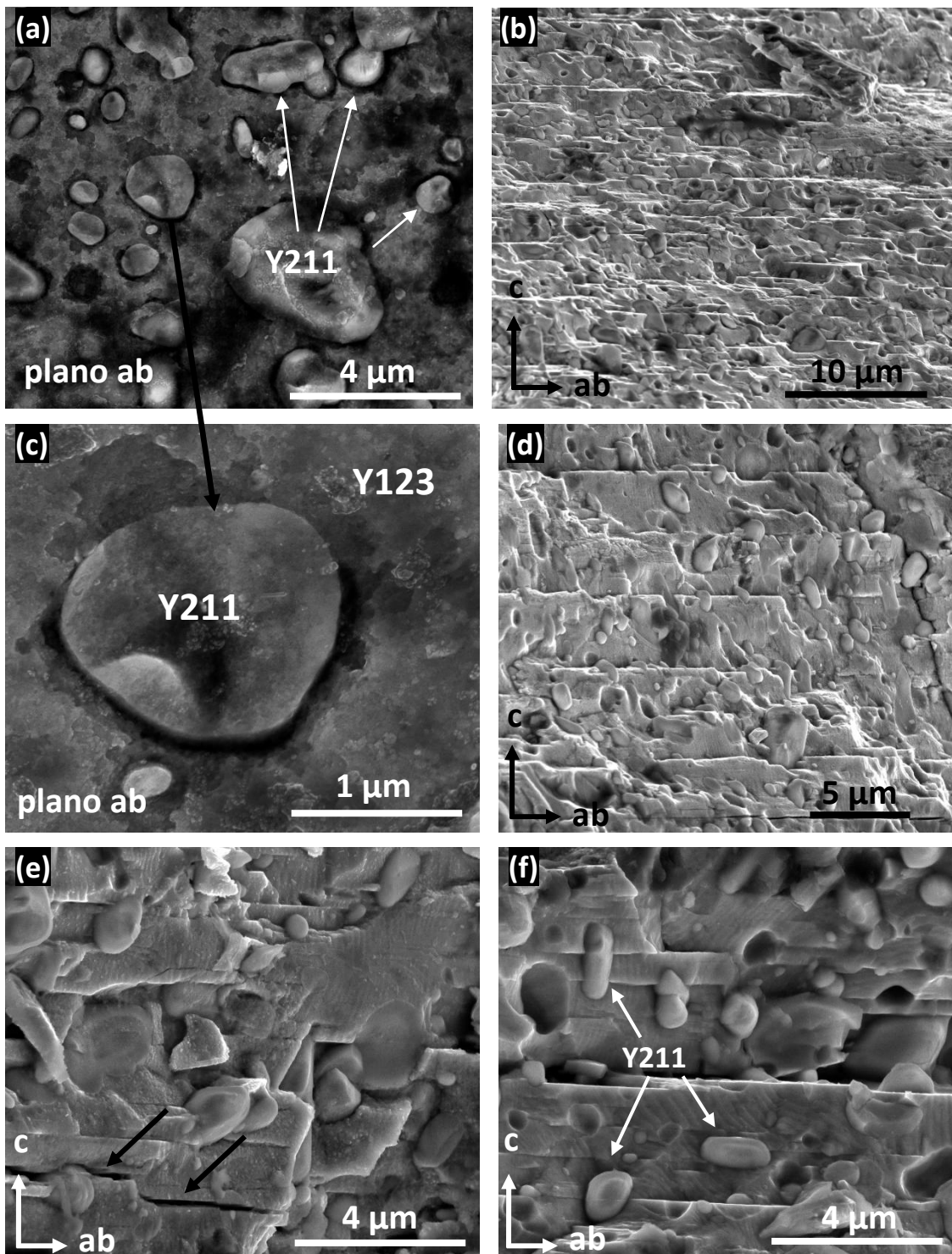


Figura 4.5 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra B. (a) Superfície da amostra e presença de partículas Y211. (b,d) Empilhamento de várias camadas da fase supercondutora configurando a orientação cristalográfica da amostra. (c) Uma partícula Y211 imersa na matriz Y123. (e) Presença de rachadura ao longo do plano ab. (f) Presença de partículas de Y211 ao longo das camadas supercondutoras.

4.3 Preparação para as medidas magnéticas

Foram realizadas medidas de magnetização DC em função da temperatura em ambas as amostras, seguindo as prescrições ZFC (*Zero Field Cooling*), FCC (*Field Cooled Cooling*) e FCW (*Field Cooled Warming*) e de momento magnético em função do tempo, seguindo a prescrição FCC. A seguir serão descritos o equipamento adotado, a preparação das amostras e os procedimentos utilizados.

Antes da realização das medidas as amostras foram fixadas em um porta-amostra através de graxa de vácuo, a fim de evitar vibrações indesejáveis e, por consequência, a obtenção de valores incorretos do momento magnético. A contribuição magnética do porta-amostra e da graxa de vácuo foram descontadas de todos os dados de magnetização.

4.3.1 Descrição do equipamento de medida

Um magnetômetro do tipo SQUID MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*), fabricado pela Quantum Design e localizado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul foi utilizado para a realização das medidas magnéticas. Tais medidas ocorreram em colaboração com os professores Paulo Pureur e Jacob Schaf. Este equipamento realiza medidas em campos magnéticos de até 50 kOe e em temperaturas de até 3K, variando a mesma em uma faixa entre 0,001 K/min até 10 K/min. A Figura 4.6 é representativa de alguns dos componentes do equipamento, o qual se divide em uma parte criogênica e uma eletrônica.

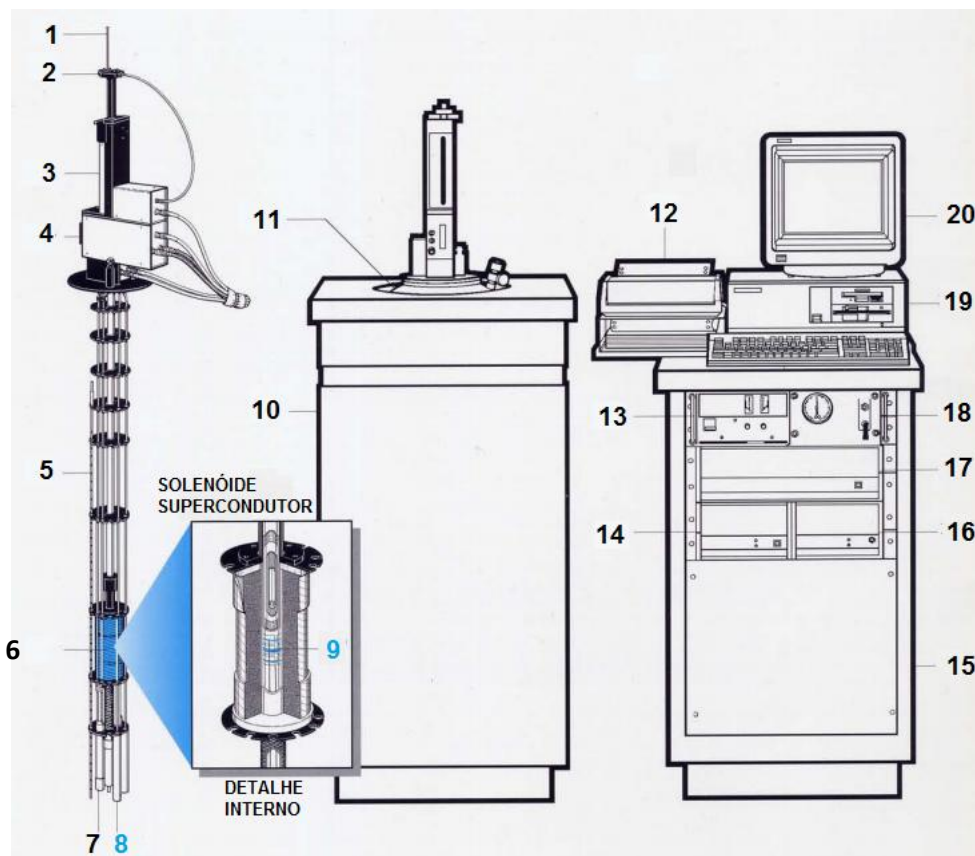


Figura 4.6 - Ilustração do esquema geral do SQUID e seus componentes. 1 - cana de medidas, 2 - rotator, 3 - transporte da amostra, 4 - sonda, 5 - sensor de nível do hélio, 6 - solenóide supercondutor, 7 - impedância, 8 - cápsula do SQUID, 9 - bobina supercondutora, 10 - Dewar do gabinete de isolamento, 11 - Dewar, 12 - impressora, 13 - fonte de alimentação do magneto, 14 - controlador de temperatura, 15 - gabinete do console, 16 - unidade de distribuição de força, 17 - controlador MPMS, 18 - unidade de controle de gás, 19 - computador, 20 - monitor. Adaptado de [85].

Para a obtenção do momento magnético da amostra uma fonte de corrente elétrica fornece alimentação para as bobinas do eletroímã, as quais geram um campo magnético na região em que a amostra se encontra. Desta forma a amostra é magnetizada e acaba produzindo um campo magnético induzido. A variação deste campo induzido é lida pelo sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). O magnetômetro SQUID possui dois sistemas de medida, um deles é o sistema DC (*Direct Current*) em que a amostra excursiona para fora da região central da bobina a cada ponto medido, sendo novamente colocado no centro da bobina supercondutora para a medida do ponto seguinte. O outro sistema de medida é o RSO (*Reciprocating Sample Option*), no qual o SQUID opera no mesmo modo

de um magnetômetro de amostra vibrante, com a amostra vibrando em torno de um ponto fixo centralizado em relação à bobina e com uma frequência bem definida.

A parte criogênica é constituída por um criostato superisolado constituído de alumínio, onde é armazenado o hélio líquido (capacidade máxima de 56 litros) e abriga o sensor SQUID, a cana de medidas, o sistema de termometria e a eletrônica associada. Em relação à parte eletrônica, o magnetômetro é constituído por um computador e sua operação é feita através de três controladores. Um controlador é responsável pelo mecanismo da cana de medidas, que envolve a translação e transporte da amostra, o acoplamento do aquecedor interno, a detecção do sinal SQUID, o sensor de nível de hélio líquido, a impedância, a fonte de corrente para a bobina supercondutora e a chave para a operação em modo persistente. O segundo controlador comanda a chave de fluxo de gás, o aquecedor, a chave de fluxo de ar e a bomba de vácuo. E o terceiro controlador é uma ponte R/G modelo 1802, a qual é responsável pelo sensor de temperatura e aquecimento do gás hélio.

4.3.2 Medidas de magnetização

Foram adotados os procedimentos ZFC, FCC e FCW para a realização das medidas de magnetização. A técnica ZFC, inicia-se com a amostra em uma temperatura acima da temperatura crítica ($T > T_c$) e resfria-se a mesma em campo magnético nulo até baixas temperaturas, a seguir aplicase o campo, e mede-se o momento magnético em função da temperatura. No procedimento FCC, a amostra é resfriada a partir de uma temperatura acima de T_c na presença do campo magnético aplicado, e durante o decréscimo da temperatura o momento magnético é medido. No procedimento FCW a amostra é resfriada até uma temperatura inferior a T_c na presença do campo magnético aplicado, e durante o aquecimento o momento magnético é medido.

As medidas ZFC, FCC e FCW foram realizadas de forma sequencial para as duas amostras deste trabalho, para diferentes valores de campo magnético que varia

desde 1 Oe até 50 kOe, aplicado paralelamente ao plano ab (H//ab) e ao eixo c (H//c). Os valores de temperatura empregado nas medidas foram de 3 K até 120 K.

4.3.3 Medidas de relaxação magnética

Para as medidas de relaxação do momento magnético, o procedimento adotado foi o FCC. Nesta técnica a amostra é resfriada, com campo magnético aplicado, em uma certa velocidade pré-determinada, até uma temperatura desejada. Depois de atingida a temperatura, a evolução temporal do momento magnético é medida mantendo constantes a temperatura e a intensidade do campo magnético aplicado. As velocidades de resfriamento empregadas nas amostras foram de 0,5 K/min, 2 K/min, 3 K/min e 10 K/min. Durante a medida de momento magnético os parâmetros de temperatura, velocidade de resfriamento, orientação do campo e campo magnético são mantidos fixos. Para todas as medidas de momento magnético foram descontados o sinal do porta-amostra e o fator desmagnetizante [86].

5 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ TEXTURIZADO – MAGNETIZAÇÃO ZFC E FC

5.1 Introdução

Neste capítulo será feita a apresentação e discussão dos resultados experimentais referentes as medidas de magnetização, com ênfase nos comportamentos do tipo ZFC e FC, e tendo como foco a discussão do efeito Meissner paramagnético observado nas medidas de magnetização FC. Inicialmente serão apresentados resultados referentes ao comportamento da magnetização ZFC. Em seguida serão apresentados os resultados acerca da magnetização FC e ao final do capítulo as discussões. Os resultados estão agrupados conforme a orientação do campo magnético, ou seja, inicialmente para $H//ab$, e a seguir para $H//c$.

5.2 Comportamento da magnetização ZFC

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados da magnetização ZFC em função da temperatura e sob a aplicação de diferentes valores de campo magnético.

5.2.1 Campo aplicado paralelo ao plano ab ($H // ab$)

A Figura 5.1 e a Figura 5.2 apresentam resultados de magnetização ZFC obtidos para as amostras A e B sob diversos regimes de campo magnético. É possível observar nas amostras investigadas o enfraquecimento do efeito de blindagem em regiões de temperaturas e campos magnéticos elevados.

Para a amostra A, Figura 5.1, a blindagem magnética é máxima com o campo aplicado de 5 kOe, enquanto que para valores de campo magnético mais intenso nota-se o enfraquecimento deste efeito.

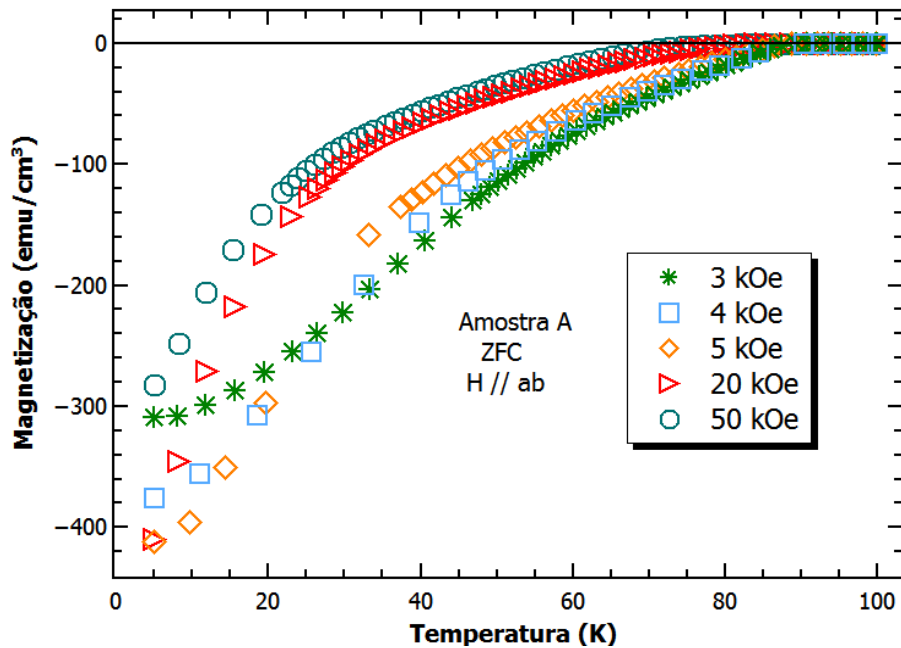


Figura 5.1 - Comportamento da magnetização ZFC para a amostra A, com H//ab, para diferentes intensidades de campo magnético aplicado.

Para a amostra B, a Figura 5.2 (a) mostra que o efeito de blindagem diamagnética tende a aumentar com o campo magnético aplicado. Esta resposta diamagnética é máxima para o campo de 7,5 kOe, como pode ser visto na Figura 5.2 (b). Para valores de campos magnéticos aplicados entre 10 kOe e 50 kOe, representados na Figura 5.2 (c), o diamagnetismo enfraquece. Conforme o campo magnético é aumentado, a capacidade das supercorrentes, que são geradas na superfície da amostra, de blindar o fluxo magnético, é enfraquecida. Assim, a penetração de fluxo magnético através da barreira superficial da amostra é facilitada.

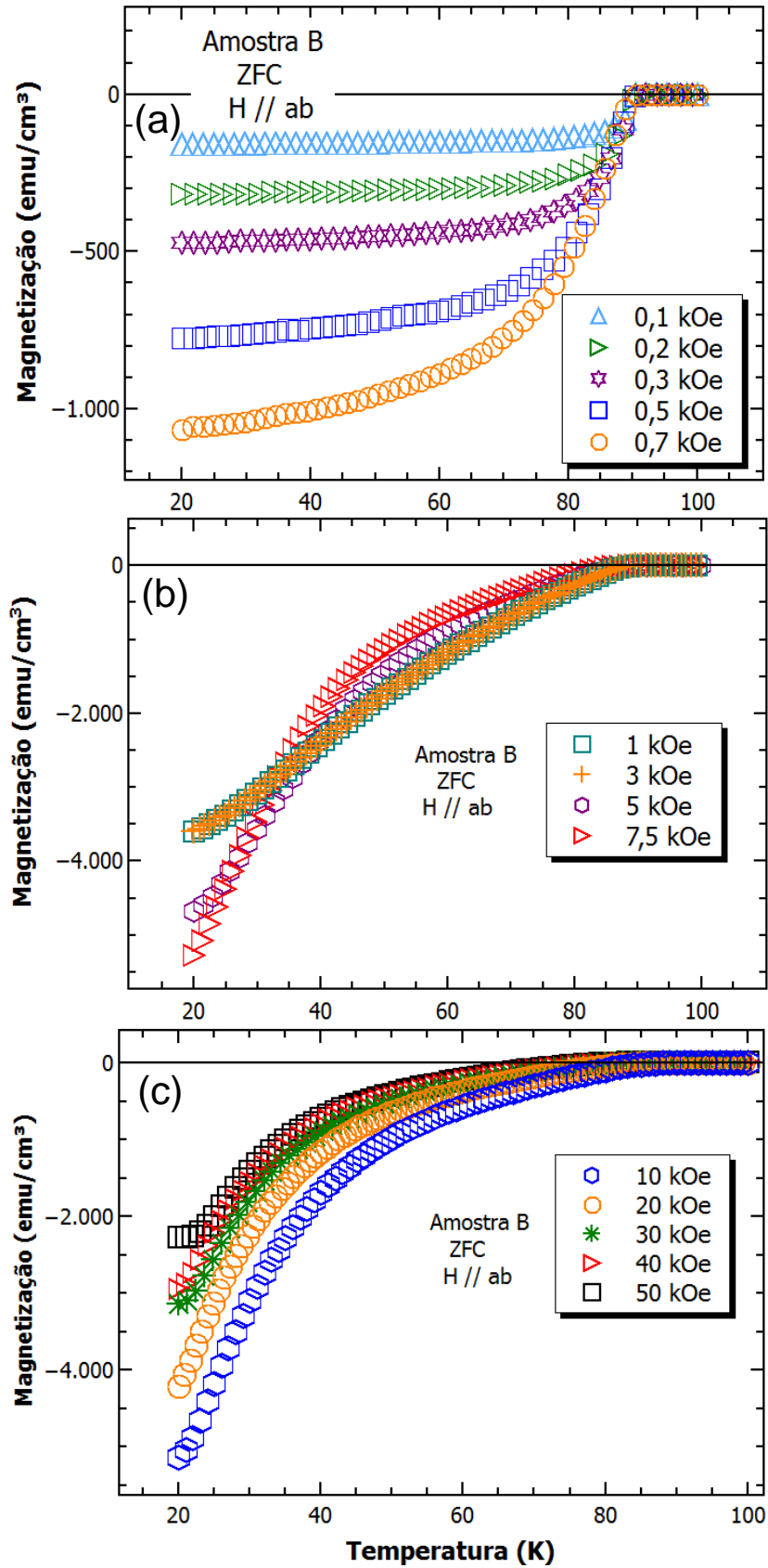


Figura 5.2 - Comportamento da magnetização ZFC para a amostra B, com H//ab para campos magnéticos (a) baixos, (b) médios e (c) elevados.

5.2.2 Campo aplicado paralelo ao eixo c ($H // c$)

A Figura 5.3 apresenta resultados da magnetização ZFC obtidos para a amostra A com o campo aplicado ao longo do eixo c. Nota-se que a resposta diamagnética para os campos de 6 kOe e 8 kOe é praticamente coincidente, em todo o intervalo de temperaturas considerado. Com isso nota-se também um enfraquecimento do efeito de blindagem diamagnética à medida que o campo magnético é aumentado.

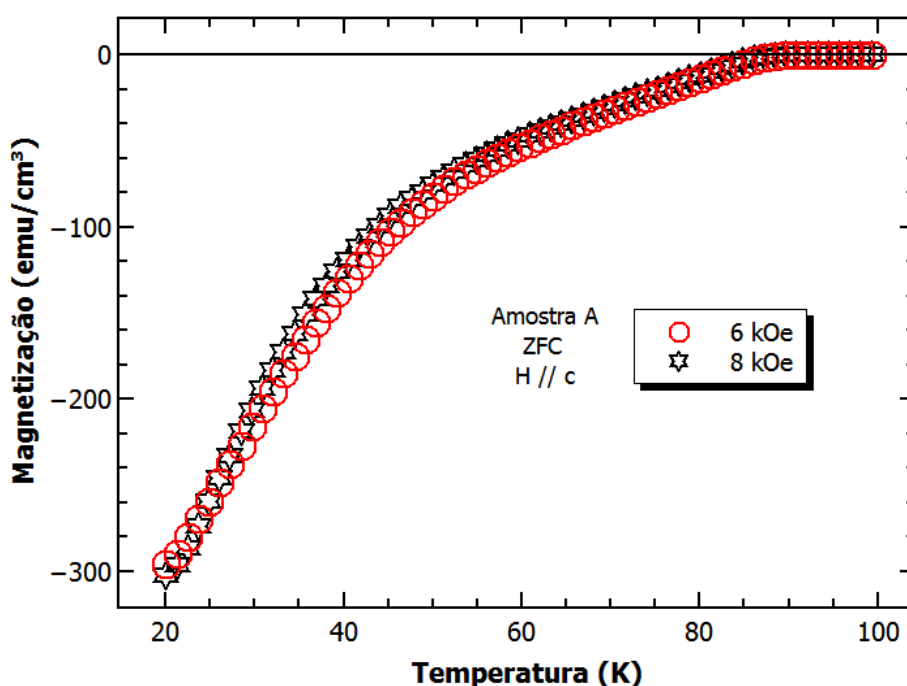


Figura 5.3 - Comportamento da magnetização ZFC para a amostra A, com $H // c$ e para campos magnéticos de 6 e 8 kOe.

Com relação à amostra B a blindagem diamagnética permanece praticamente constante para os campos magnéticos de 0,001 e 0,002 kOe para todos os valores de temperatura considerados, como representado na Figura 5.4 (a). Porém, na região de campos magnéticos mais elevados o efeito de blindagem enfraquece, como ilustra a Figura 5.4 (b).

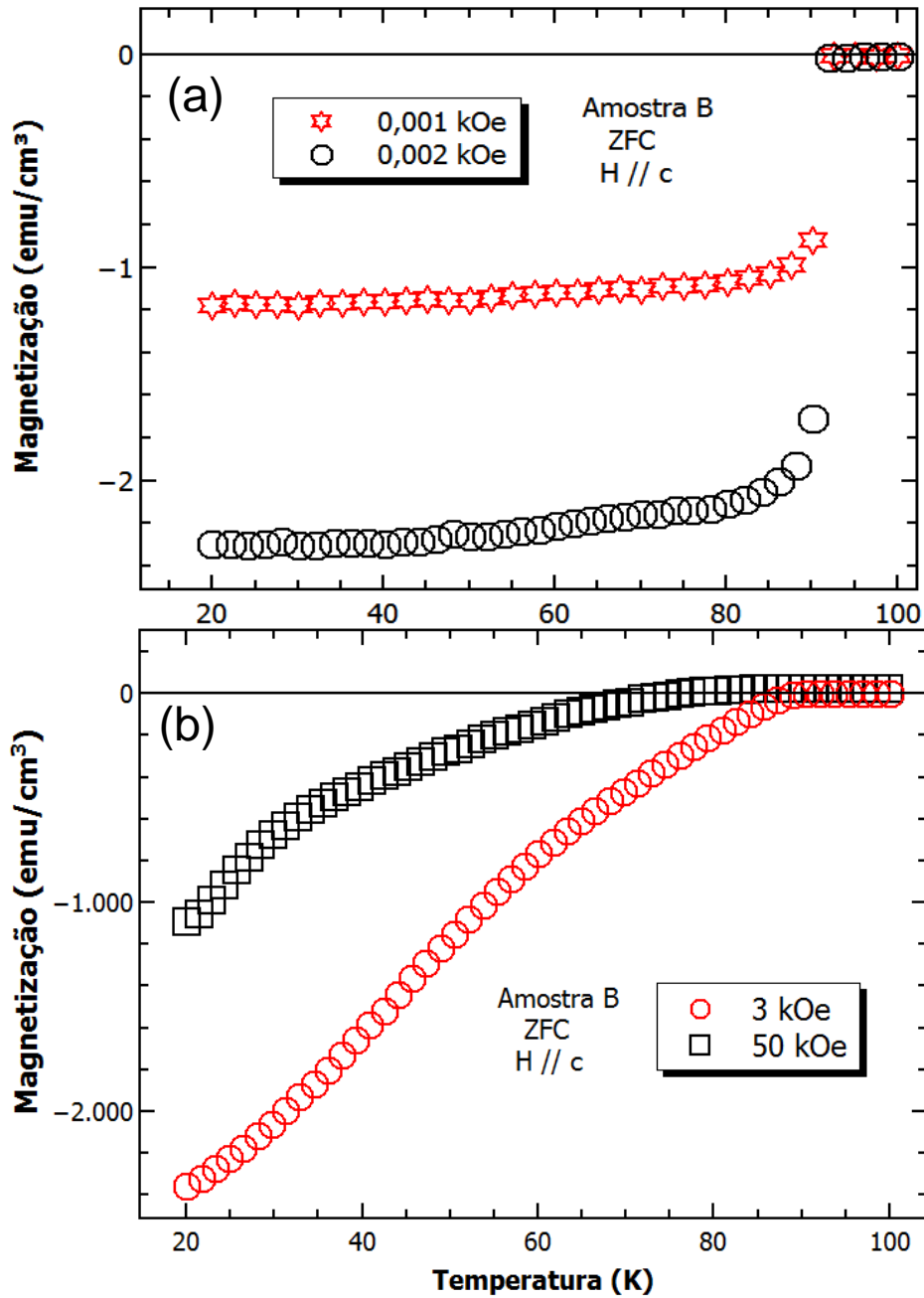


Figura 5.4 - Comportamento da magnetização ZFC para a amostra B, com H//c, para campos magnéticos de (a) 0,001 e 0,002 kOe, e (b) 3 e 50 kOe.

Analisando todos os resultados da magnetização ZFC nota-se que o efeito de blindagem diamagnética é presente quando o campo magnético é aplicado paralelo ao plano ab e ao longo do eixo c. Semelhante à análise feita anteriormente para H//ab, o efeito de blindagem diamagnética enfraquece quando o campo magnético e a temperatura são aumentados, o que é decorrente da penetração de fluxo na

amostra, conforme discutido na seção 5.2.1. Na Figura 5.2 (a) a blindagem diamagnética apresenta uma resposta muito próxima do equilíbrio para os campos de 0,1 kOe, 0,2 kOe e 0,3 kOe em temperaturas inferiores a 60 K. Caso semelhante pode ser visualizado na Figura 5.4 (a). O efeito de blindagem está associado essencialmente aos potenciais de aprisionamento superficial e volumétrico e, desta forma, à concentração final da fase Y211, o que pode influenciar na distribuição dos centros de *pinning*, facilitando com isso a penetração de fluxo magnético na amostra.

Nossos resultados expostos até aqui mostram o comportamento diamagnético usual da magnetização ZFC quando as amostras são submetidas a diferentes intensidades de campo magnético, o que comprova que as mesmas mantêm suas propriedades supercondutoras. Esse resultado é importante, pois mostrou que as amostras se mantiveram no estado supercondutor para todos os campos magnéticos aplicados, fato que será importante para os resultados que serão apresentados a seguir.

5.3 Comportamento da magnetização FC – Efeito Meissner Paramagnético

5.3.1 Campo aplicado paralelo ao plano ab ($H // ab$)

As medidas de magnetização FC para as amostras A e B estão ilustradas nas Figuras 5.5 e 5.6, respectivamente. Nos resultados apresentados na Figura 5.5 (a) nota-se que, para cada valor de campo aplicado, a blindagem diamagnética apresenta um comportamento de quase-equilíbrio em todo o intervalo de temperaturas abaixo de T_c , porém, com uma pequena tendência de diminuição da resposta diamagnética para o campo de 0,3 kOe em baixas temperaturas. Na Figura 5.5 (b) nota-se que com o aumento do campo a resposta diamagnética enfraquece, apresentando uma tendência ao comportamento paramagnético, principalmente em baixas temperaturas. Já para valores de campos magnéticos acima de 10 kOe a resposta torna-se paramagnética, como representado na Figura 5.5 (c). Para os valores de campo magnético de 1 kOe (Figura 5.5(b)) e 20 kOe (Figura 5.5 (c)) observa-se uma grande irreversibilidade entre as curvas FCC e FCW, sendo que a

magnetização FCW apresenta uma resposta paramagnética mais intensa do que a FCC. Estas irreversibilidades podem ser atribuídas a efeitos temporais, fato que contribui para o comportamento da relaxação paramagnética, que será apresentado no capítulo seguinte. Cabe ressaltar aqui que as medidas FCW foram feitas sempre em sequência, ou seja, imediatamente após a realização das medidas FCC para cada campo aplicado.

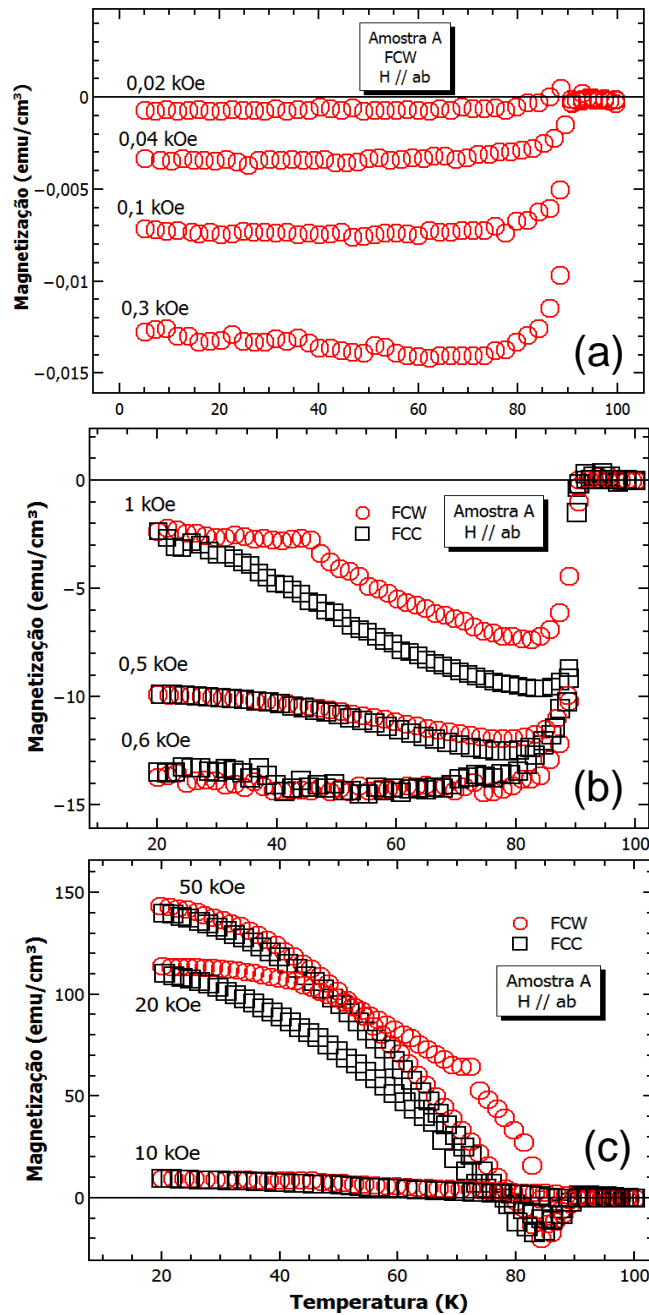


Figura 5.5 - Comportamento da magnetização FCC e FCW para a amostra A, com a orientação H//ab, no regime de campos magnéticos de (a) baixa, (b) média e (c) elevada intensidade. A Figura (a) mostra apenas os resultados obtidos para a magnetização FCW.

Conforme apresentado na Figura 5.6 (a), para a amostra B podemos observar um enfraquecimento da resposta diamagnética à medida que a temperatura diminui, para o campo aplicado de 0,2 kOe. Ainda na mesma figura, nota-se que o comportamento paramagnético torna-se evidente para o campo magnético de 0,3 kOe em temperaturas mais baixas. Para o campo de 0,7 kOe o comportamento é semelhante, e a resposta diamagnética vai sendo reduzida até temperaturas próximas de 55 K, passando a ser paramagnética abaixo desta, como representado na Figura 5.6 (b). Para o campo de 1 kOe, Figura 5.6 (c), a magnetização tende ao comportamento paramagnético em baixas temperaturas, porém, para campos a partir de 3 kOe a resposta é paramagnética em quase todo o intervalo de temperaturas abaixo de T_c , e sua intensidade aumenta continuamente, como apresentado na Figura 5.6 (d).

O comportamento diamagnético em altas temperaturas, próximas de T_c , possivelmente seja o resultado da expulsão de fluxo magnético do interior da amostra. Com o aumento da temperatura ocorre o enfraquecimento das forças de *pinning*, ocasionando possivelmente a liberação dos vórtices de seus centros de aprisionamento em virtude do processo de ativação térmica, e desta forma o fluxo magnético excedente é expulso da amostra e o efeito diamagnético usual é observado.

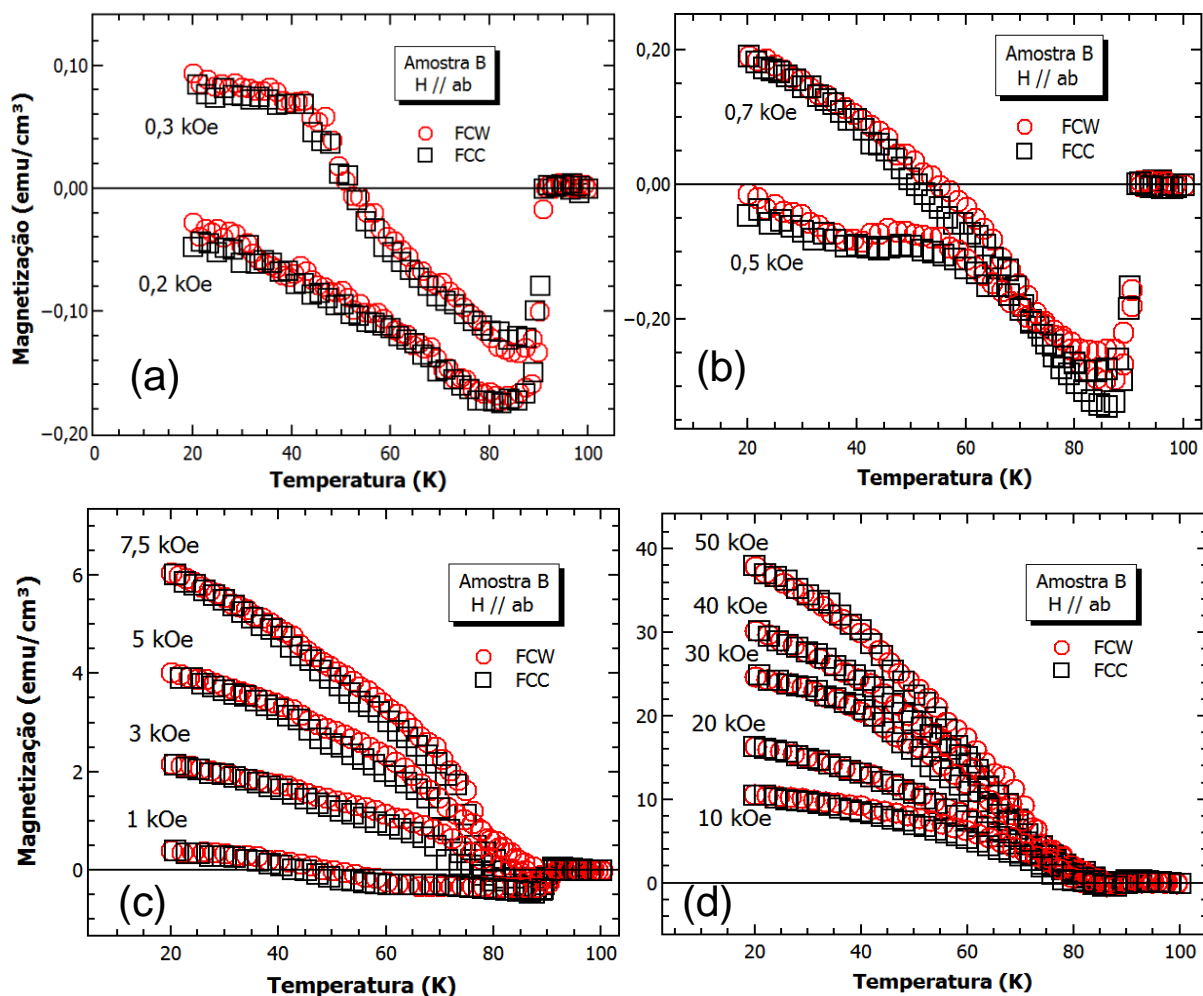


Figura 5.6 - Comportamento da magnetização FCC e FCW observado na amostra B com a orientação $H//ab$, no regime de (a) e (b) baixos, (c) médios, e (d) elevados campos magnéticos.

5.3.2 Campo aplicado paralelo ao eixo c ($H // c$)

As Figuras 5.7 (a), (b) e (c) apresentam os resultados da magnetização FC realizadas na amostra A para diferentes valores de campo magnético aplicado. Semelhante aos resultados apresentados na seção anterior, o efeito Meissner convencional é predominante em baixos valores de campo como, entre 0,05 e 0,2 kOe, representado pela Figura 5.7 (a). Ainda na mesma figura, para o campo de 0,7 kOe nota-se que a amostra apresenta um comportamento diamagnético em temperaturas acima de 60 K, tornando-se paramagnético em temperaturas inferiores. Para campos maiores que 0,7 kOe o sinal da magnetização é positivo e se intensifica com o campo até 50kOe, como ilustra as Figuras 5.7 (b) e (c).

Percebe-se ainda uma irreversibilidade entre as curvas FCC e FCW, a qual pode ser atribuída a efeitos temporais, conforme discutido na seção 5.3.1.

Os resultados para a amostra B estão representados nas Figuras 5.8 (a), (b), (c) e (d). Observando as Figuras 5.8 (a), (b) e (c) nota-se que a magnetização apresenta um comportamento diamagnético usual até o campo de 1 kOe, porém, esta resposta perde intensidade e o paramagnetismo começa a se manifestar a partir de 0,5 kOe, em quase todo o regime de temperaturas abaixo de T_c . Para campos acima de 1 kOe a resposta passa a ser predominantemente paramagnética e aumentando continuamente até 50 kOe. Verifica-se uma grande irreversibilidade entre as curvas FCC e FCW para os campos de 0,5 e 0,7 kOe, apresentados na Figura 5.8 (b), onde a magnetização FCW é mais intensa que a FCC. Conforme discutido anteriormente, estes efeitos estão relacionados a efeitos temporais.

Além da resposta diamagnética observada em baixas temperaturas, é possível notar este comportamento em um pequeno intervalo de temperatura próximo da transição supercondutora, conforme ilustram, por exemplo, as Figuras 5.7 (b) e 5.8 (c). Este efeito pode ser causado por um processo de ativação térmica, o qual enfraquece as forças de aprisionamento e ocasiona a expulsão do fluxo magnético do interior da amostra, conforme discutido na seção 5.3.1. Para a amostra A, no regime de altos campos magnéticos, o efeito paramagnético se mostra fortemente anisotrópico em relação à orientação do campo. A Figura 5.7 (c) mostra que para $H//c$ a resposta paramagnética é mais intensa do que para o $H//ab$, como pode ser visto na Figura 5.5 (c). Já para a amostra B a anisotropia em relação a orientação do campo é menor em comparação com a amostra A, e a magnetização se mostra mais intensa para $H//ab$ (Figura 5.6(d)) do que para $H//c$ (Figura 5.8 (d)).

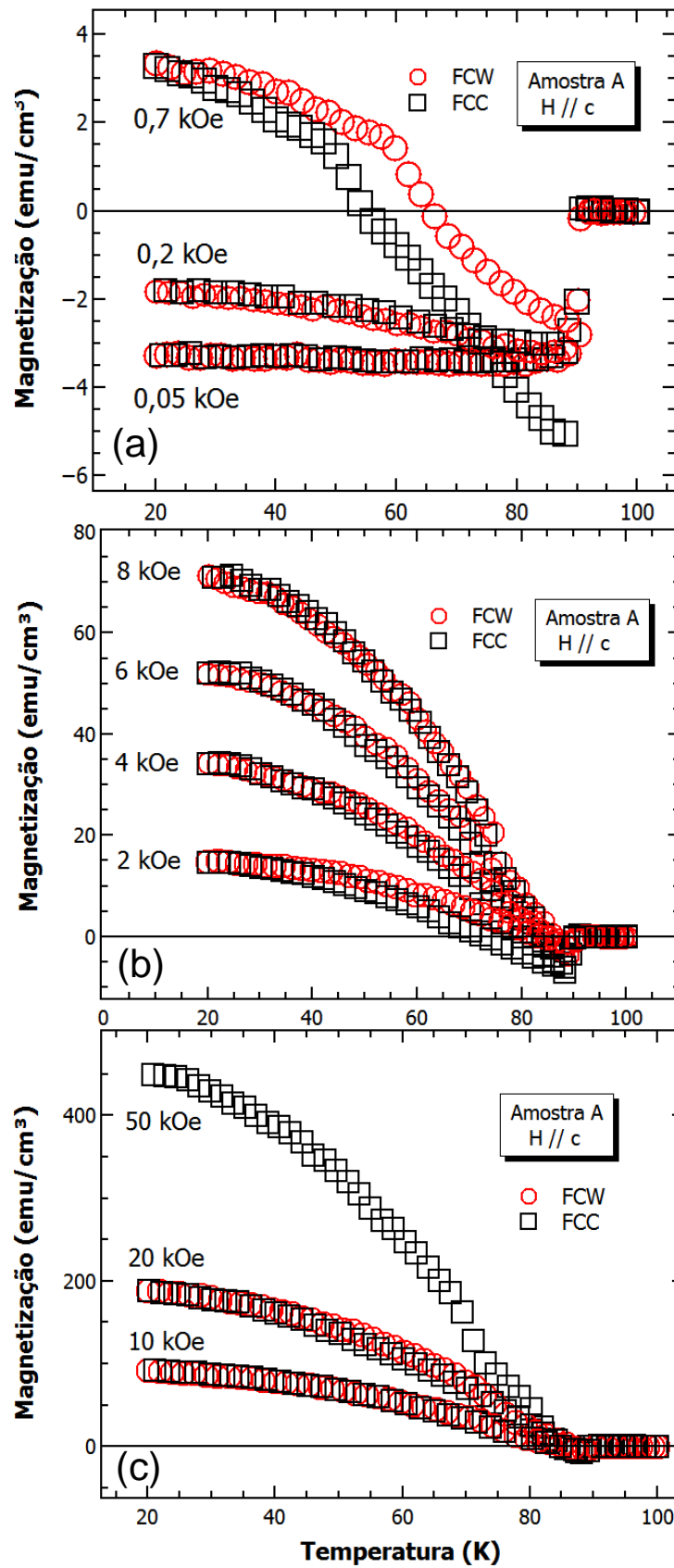


Figura 5.7 - Comportamento da magnetização FCC e FCW para a amostra A, com H//c, no regime de (a) baixos, (b) médios e (c) elevados campos magnéticos.

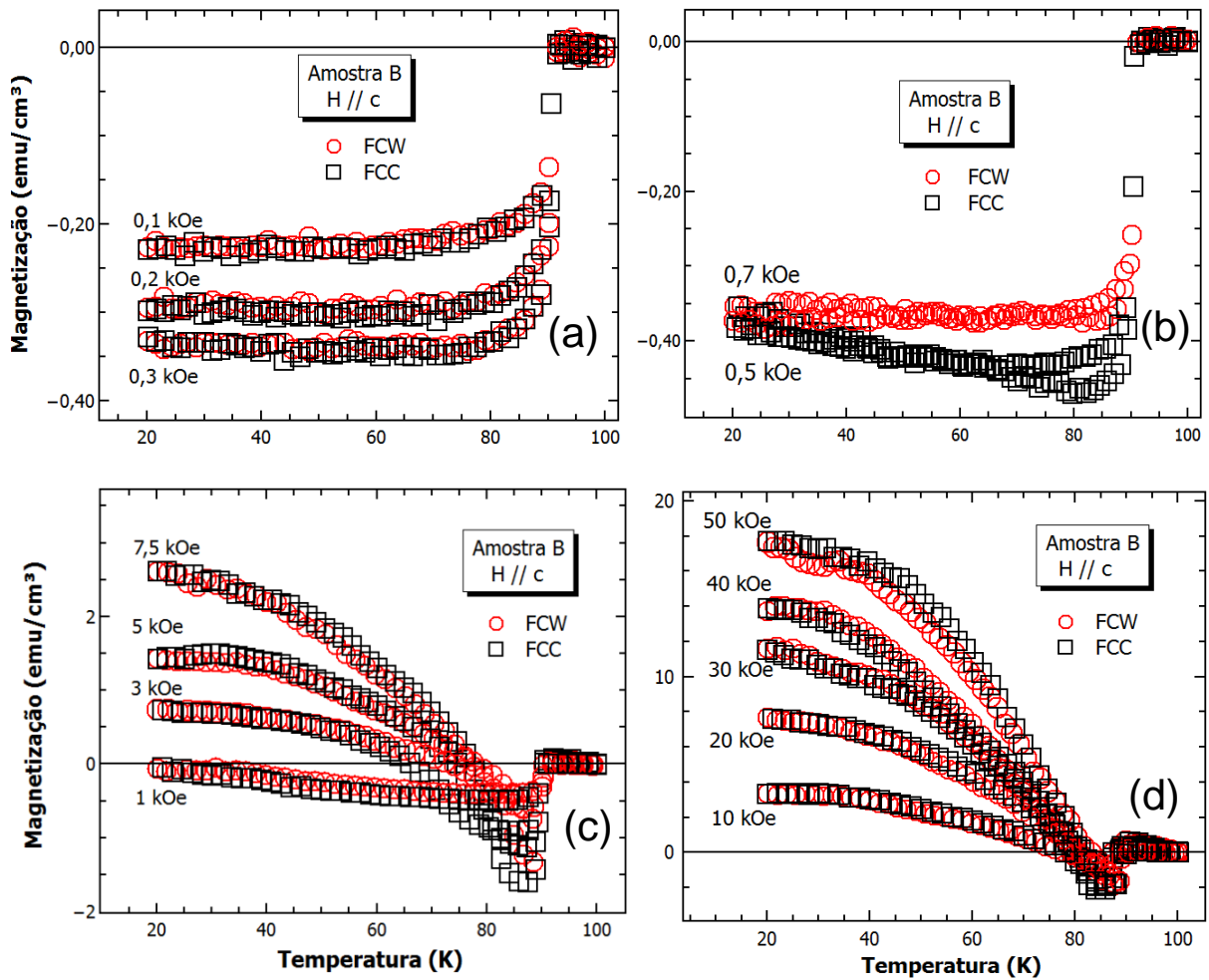


Figura 5.8 - Comportamento da magnetização FCC e FCW para a amostra B com a orientação $H // c$, no regime de (a) e (b) baixos, (c) médios e (d) elevados campos magnéticos.

5.4 Discussão dos resultados

Os resultados apresentados revelam que o efeito Meissner paramagnético pode se manifestar em diferentes regimes de campo magnético e temperatura. Com o aumento do campo a resposta diamagnética é suprimida e o efeito paramagnético começa a ser claramente observado para ambas as orientações, $H // ab$ ou $H // c$. Um fator importante observado é o forte aumento da magnetização sem uma tendência aparente de saturação ou inversão do sinal paramagnético (transição para o diamagnetismo) até o limite de campo magnético aplicado de 50 kOe.

A resposta diamagnética apresentada por algumas medidas FCC e FCW no regime de campo entre 0,02 e 1 kOe é caracterizada pela expulsão do fluxo magnético do

interior da amostra. Conforme a temperatura diminui a total expulsão do fluxo pode não ocorrer em virtude da ação das forças de aprisionamento, as quais mantêm o fluxo no interior da amostra, acarretando na manifestação do comportamento paramagnético. A evolução do sinal paramagnético deve-se possivelmente a predominância dos mecanismos responsáveis pelo aprisionamento de fluxo sobre os de expulsão. A medida que o campo magnético aplicado é intensificado e a temperatura é diminuída, a quantidade de fluxo aprisionado no interior da amostra aumenta, fazendo com que os vórtices fiquem confinados em seus centros de aprisionamento. Situação diferente é verificada quando a temperatura se encontra próxima da transição supercondutora. Neste caso os vórtices são ativados termicamente para fora dos centros de aprisionamento e começam a ser expulsos da amostra, diminuindo assim a resposta paramagnética, e conseqüentemente o comportamento passa a ser diamagnético.

Conforme mencionado anteriormente, nossos resultados mostram que o efeito Meissner paramagnético se intensifica a medida que o campo magnético é aumentado. Uma possível interpretação para este comportamento apresentado pela magnetização FC pode ser devido ao estabelecimento de um estado de compressão de fluxo magnético no interior da amostra, similar ao descrito por Koshelev e Larkin [81] e apresentado na seção 3.6.1.2. Os autores tratam o comportamento paramagnético a partir de uma fina placa supercondutora, a qual é submetida a um resfriamento inhomogêneo e mediante a um campo magnético aplicado. Segundo eles, a medida que a amostra é resfriada as bordas da placa atingem o estado supercondutor antes que o restante da placa, dessa forma o fluxo magnético que está localizado nas bordas da placa poderá ser direcionado para regiões mais internas da amostra que ainda se encontram no estado normal. Isso significa que conforme a temperatura vai diminuindo mais regiões se tornam supercondutoras, e com isso o fluxo magnético seria comprimido na placa até o total estabelecimento do estado supercondutor.

Nossos resultados mostram que o paramagnetismo é mais intenso para a amostra A na configuração de campo $H//c$. Já para a amostra B o efeito é mais intenso na orientação $H//ab$. Esta aparente anisotropia pode ser atribuída a concentração final

da fase Y_2BaCuO_5 (Y211) contida nas amostras, fato que contribui também para o efeito paramagnético apresentar diferentes intensidades nas duas amostras. Isso pode ser visto no trabalho realizado por F. Dias *et al.* [79], onde os autores reportam que amostras com a mesma quantidade inicial de fase Y211 apresentam, ao final do processo de texturização, concentrações diferentes dessa mesma fase, além de diferentes formatos e tamanhos de suas partículas. Podemos ver pela análise de microscopia eletrônica de varredura, cujos resultados foram apresentados na seção 4.2.1, que as partículas Y211 dispersas na matriz supercondutora, para ambas as amostras, não se encontram localizadas em uma orientação preferencial, e como existe uma grande quantidade desta fase, existe proporcionalmente um grande número de regiões interfaciais Y123/Y211, as quais favorecem o aprisionamento e o aumento da compressão de fluxo magnético. A compressão de fluxo nas regiões interfaciais pode ser tão grande que estas atuam como uma bomba de vórtices, admitindo cada vez mais fluxo magnético extra para as regiões mais internas da amostra, que ainda não se tornaram supercondutoras. Este bombeamento de fluxo magnético pode ser tão intenso a ponto de provocar um aumento na densidade de vórtices com o passar do tempo. Esta interpretação poderia justificar os resultados da relaxação paramagnética que nossas amostras apresentam e serão expostas no capítulo seguinte.

6 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ TEXTURIZADO - RELAXAÇÃO MAGNÉTICA

6.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos acerca da relaxação magnética observado nas amostras A e B. Os resultados aqui expostos seguiram os procedimentos descritos na seção 4.3.3, ou seja, as medidas de evolução temporal do momento magnético foram realizadas para diferentes valores de temperatura, taxa de resfriamento e campo magnético aplicado. Inicialmente serão apresentados os resultados de relaxação magnética em função da taxa de resfriamento e da temperatura, seguido da análise e discussão do ajuste experimental adotado. Para tornar possível a comparação entre diferentes resultados de relaxação, todos os valores do momento magnético $M(t)$ foram subtraídos de seus valores no instante inicial M_0 ($t=0s$). Por conta desta forma de apresentação, alguns resultados experimentais apresentados nas seções 6.2.1 e 6.2.2 poderão se repetir ao longo do capítulo.

6.2 Relaxação magnética FC

6.2.1 Dependência da taxa de resfriamento

Amostra A

A Figura 6.1 ilustra resultados obtidos das medidas de relaxação magnética para a amostra A em um campo magnético de 10 kOe, aplicado ao longo do plano ab, para a temperatura de 80 K e com taxas de resfriamento de 0,5 K/min, 2 K/min e 10 K/min. As medidas tiveram uma duração entre 65000 e 80000 s. Os resultados mostram um momento magnético positivo e crescente conforme a taxa de resfriamento empregada é intensificada.

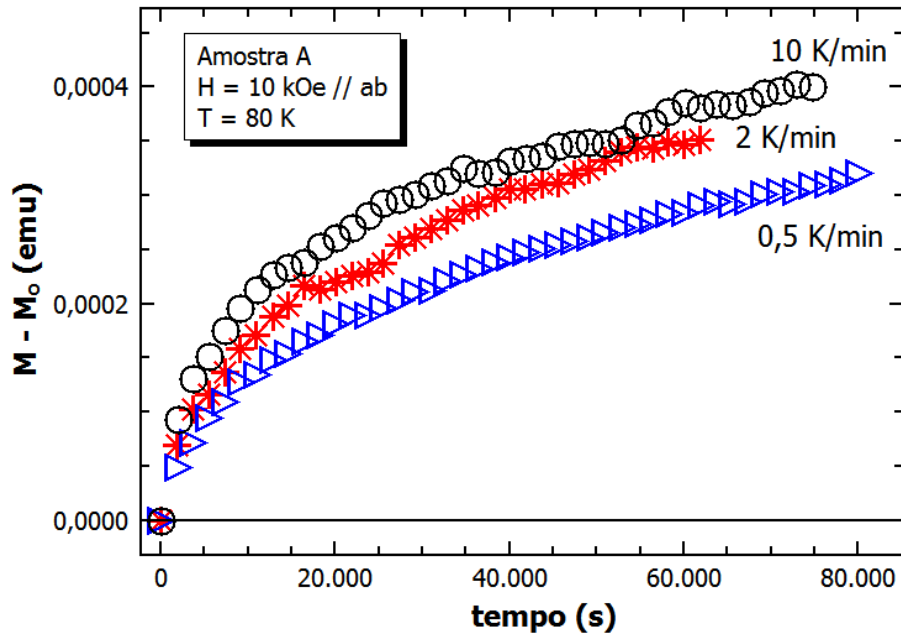


Figura 6.1 - Relaxação magnética da amostra A, com um campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab, na temperatura de 80 K e com taxas de resfriamento de 0,5 K/min, 2 K/min e 10 K/min.

As Figuras 6.2, 6.3 e 6.4 mostram os resultados da relaxação magnética para os campos de 2 kOe, 10 kOe e 50 kOe aplicados ao longo do eixo c para a amostra A. Pode-se notar que a intensidade do momento magnético é influenciada pela taxa de resfriamento. Em um processo de resfriamento mais lento da amostra espera-se que os vórtices se organizem em uma configuração mais estável, próxima do equilíbrio termodinâmico. Já em um resfriamento mais rápido os vórtices podem ficar em um estado de não equilíbrio, distribuídos de forma não uniforme e metaestável, sendo necessária a reorganização dos mesmos para minimizar a energia do sistema.

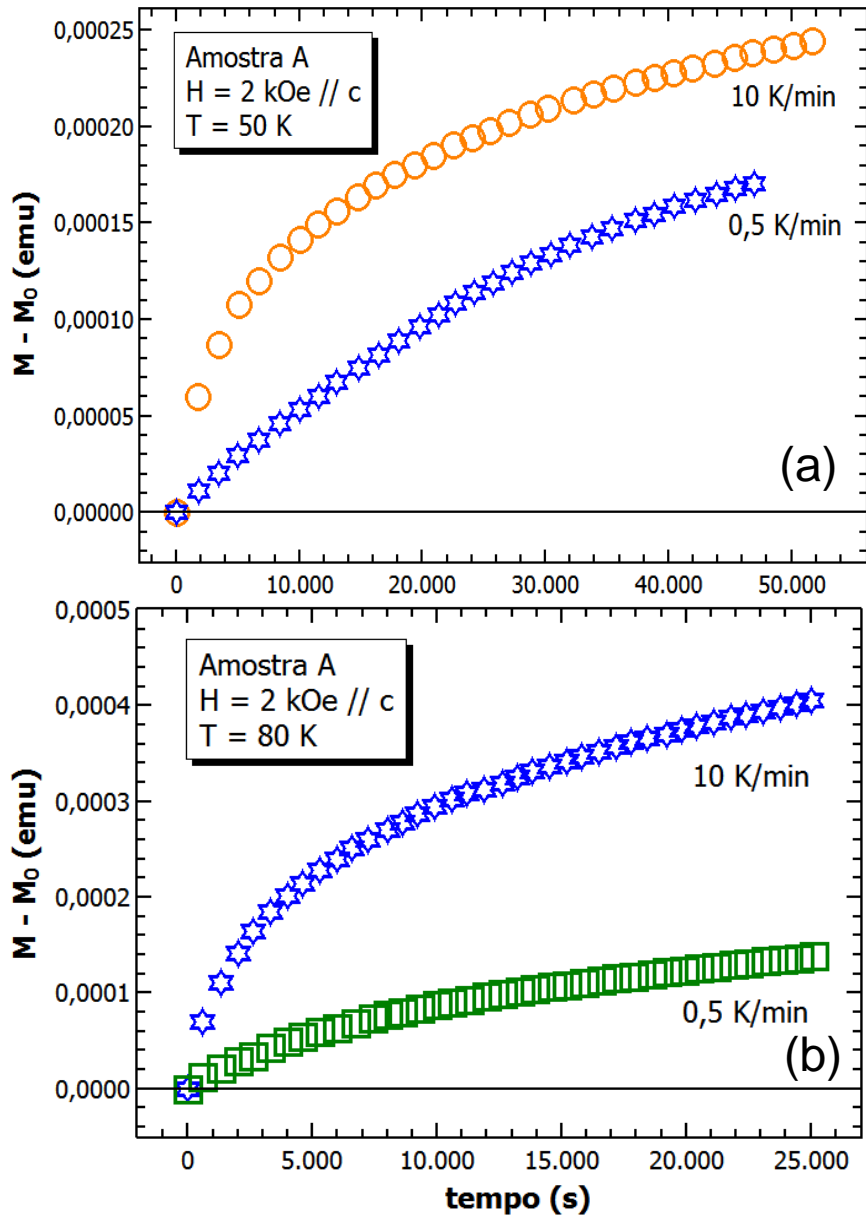


Figura 6.2 - Relaxação magnética da amostra A para diferentes taxas de resfriamento, com um campo magnético de 2 kOe ao longo do eixo c nas temperaturas de (a) 50 K e (b) 80 K.

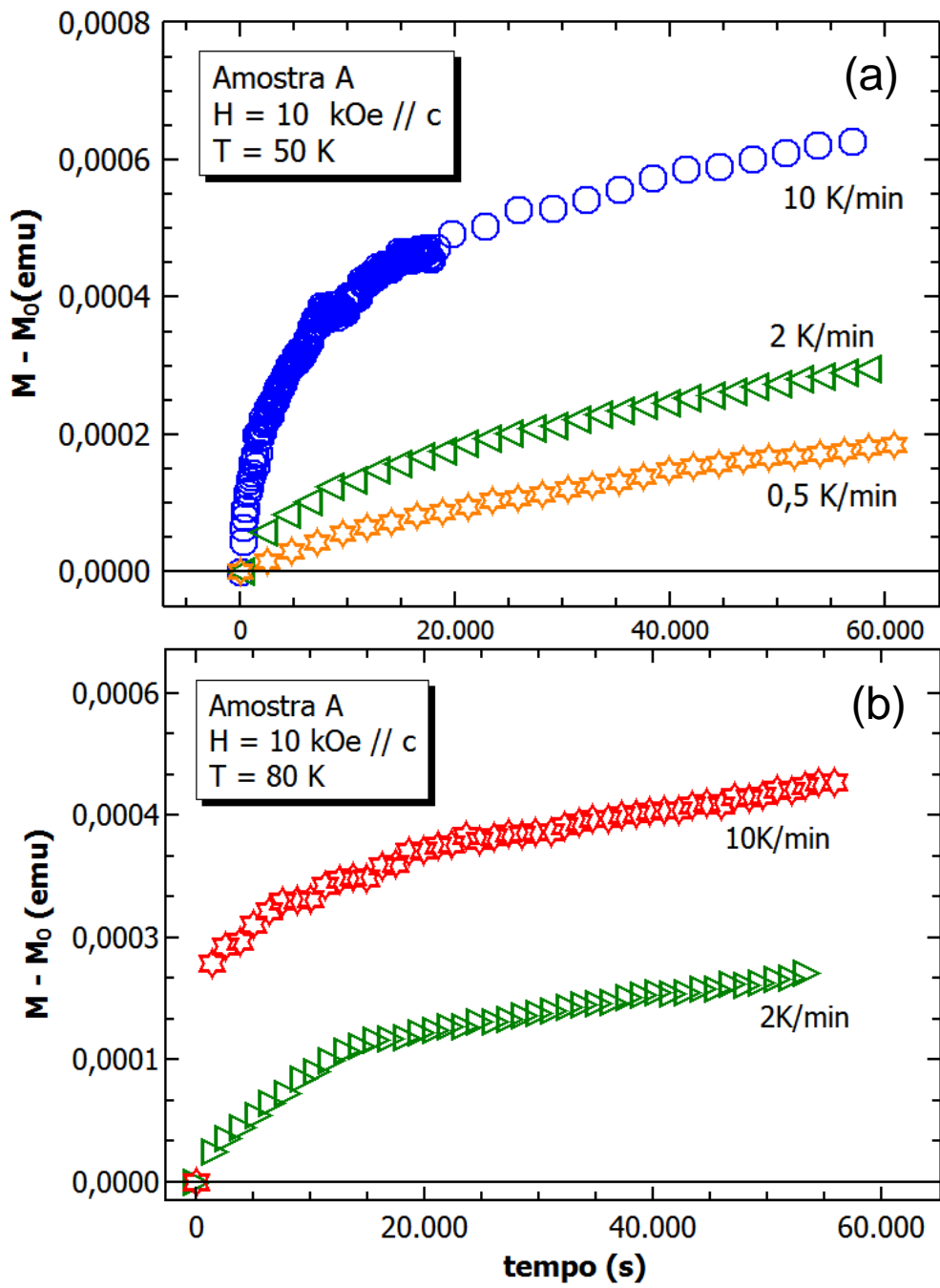


Figura 6.3 - Relaxação magnética da amostra A para diferentes taxas de resfriamento, com um campo magnético de 10 kOe ao longo do eixo c nas temperaturas de (a) 50 K e (b) 80 K.

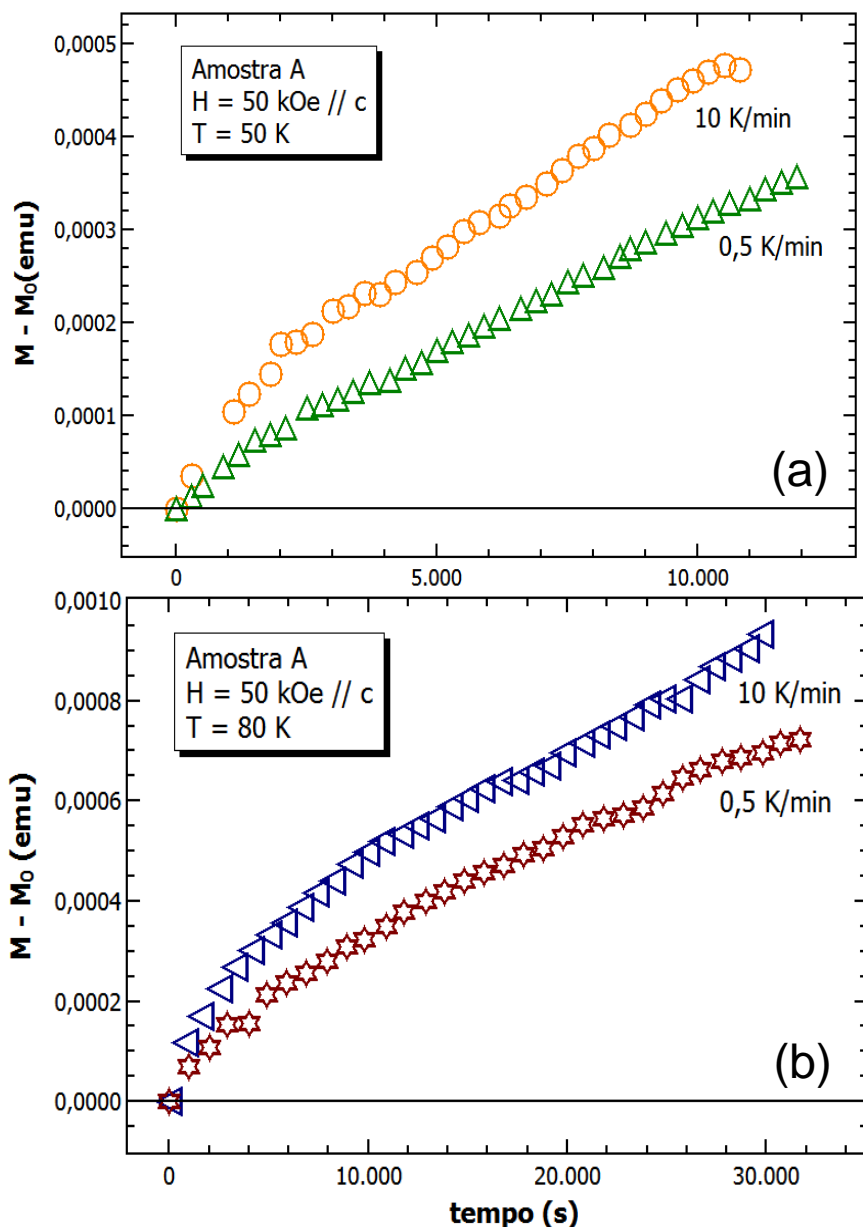


Figura 6.4 - Relaxação magnética da amostra A para diferentes taxas de resfriamento, com um campo magnético de 50 kOe ao longo do eixo c, nas temperaturas de (a) 50 K e (b) 80 K.

Amostra B

A Figura 6.5 (a) apresenta resultados obtidos com campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do plano ab, na temperatura de 50 K, e com taxas de resfriamento de 0,5 K/min, 3 K/min e 10 K/min. Nota-se o aumento do sinal paramagnético com a taxa de resfriamento a exemplo do ocorrido com a amostra A. Resultados similares podem ser observados na Figura 6.5 (b) para o campo de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab, para as taxas de resfriamento de 0,5 e 10 K/min, na temperatura de 80

K. O aumento na intensidade do momento magnético com a taxa de resfriamento encontra-se provavelmente associado com a entrada e a consequente compressão de fluxo magnético na amostra, que se estabelece devido ao seu resfriamento inhomogêneo, conforme discutido na seção 3.6.1.2.

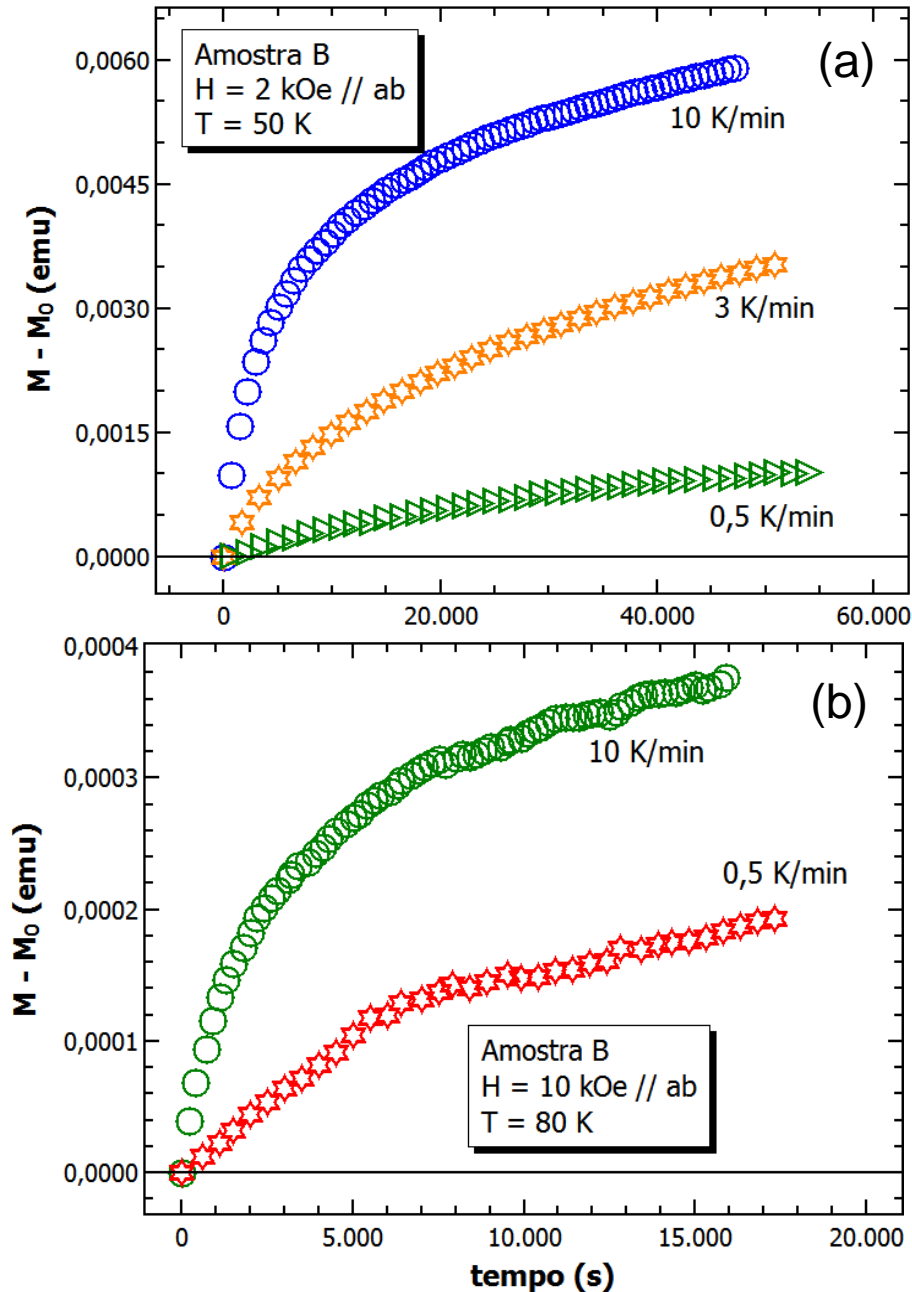


Figura 6.5 - Relaxação magnética da amostra B para diferentes taxas de resfriamento, na (a) temperatura de 50 K para o campo magnético de 2 kOe e (b) temperatura de 80 K para o campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab.

6.2.2 Dependência com a temperatura

Amostra A

A Figura 6.6 apresenta os resultados obtidos para a amostra A com um campo de 50 kOe aplicado ao longo do eixo c, onde observa-se a evolução do momento paramagnético para ambas as temperaturas empregadas, não existindo uma diferença muito significativa entre as medidas. Porém, ainda assim a resposta paramagnética é ligeiramente maior para a temperatura de 80 K.

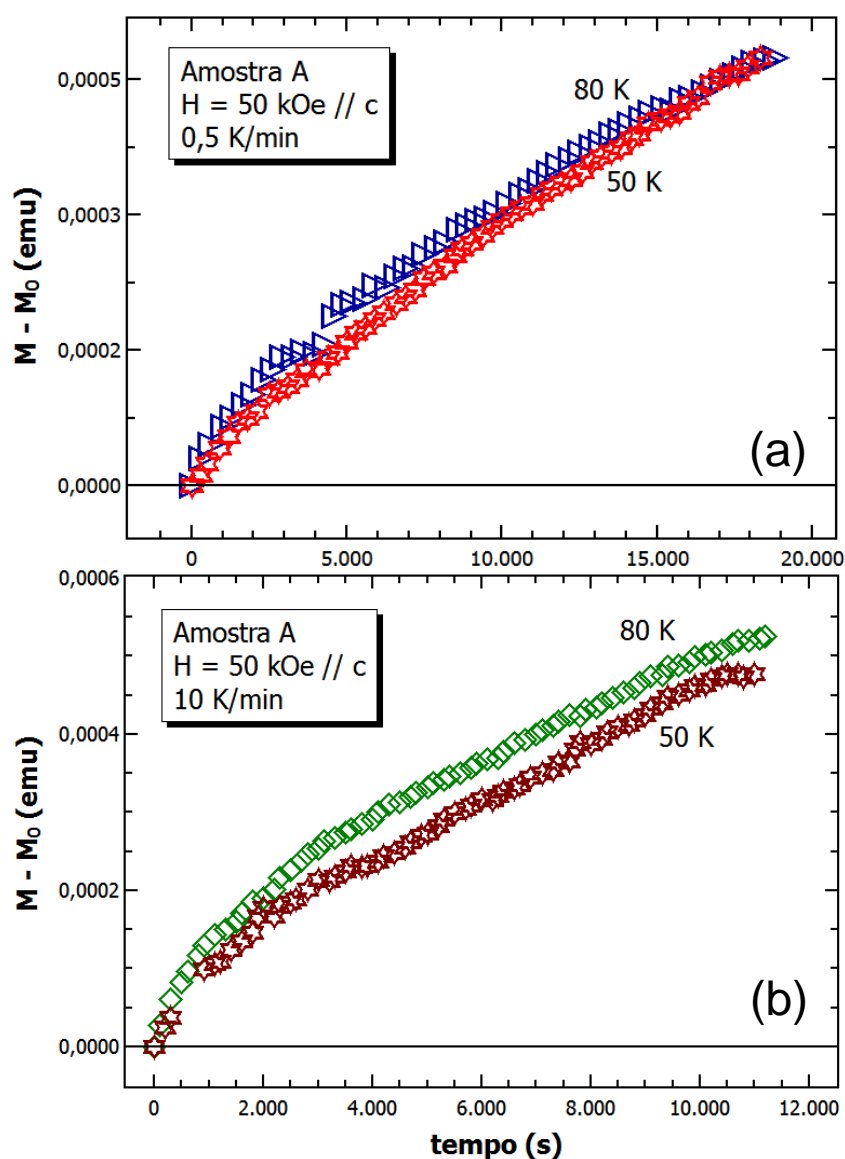


Figura 6.6 - Medidas de relaxação magnética para a amostra A para diferentes valores de temperaturas, com um campo magnético de 50 kOe aplicado ao longo do eixo c e para taxas de resfriamento de (a) 0,5 K/min e (b) 10 K/min.

Na Figura 6.7 (a) e (b) nota-se que para um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c há um aumento na intensidade da resposta paramagnética com a temperatura, independente da taxa de resfriamento empregada, porém mais pronunciada para a taxa mais elevada de 10 K/min.

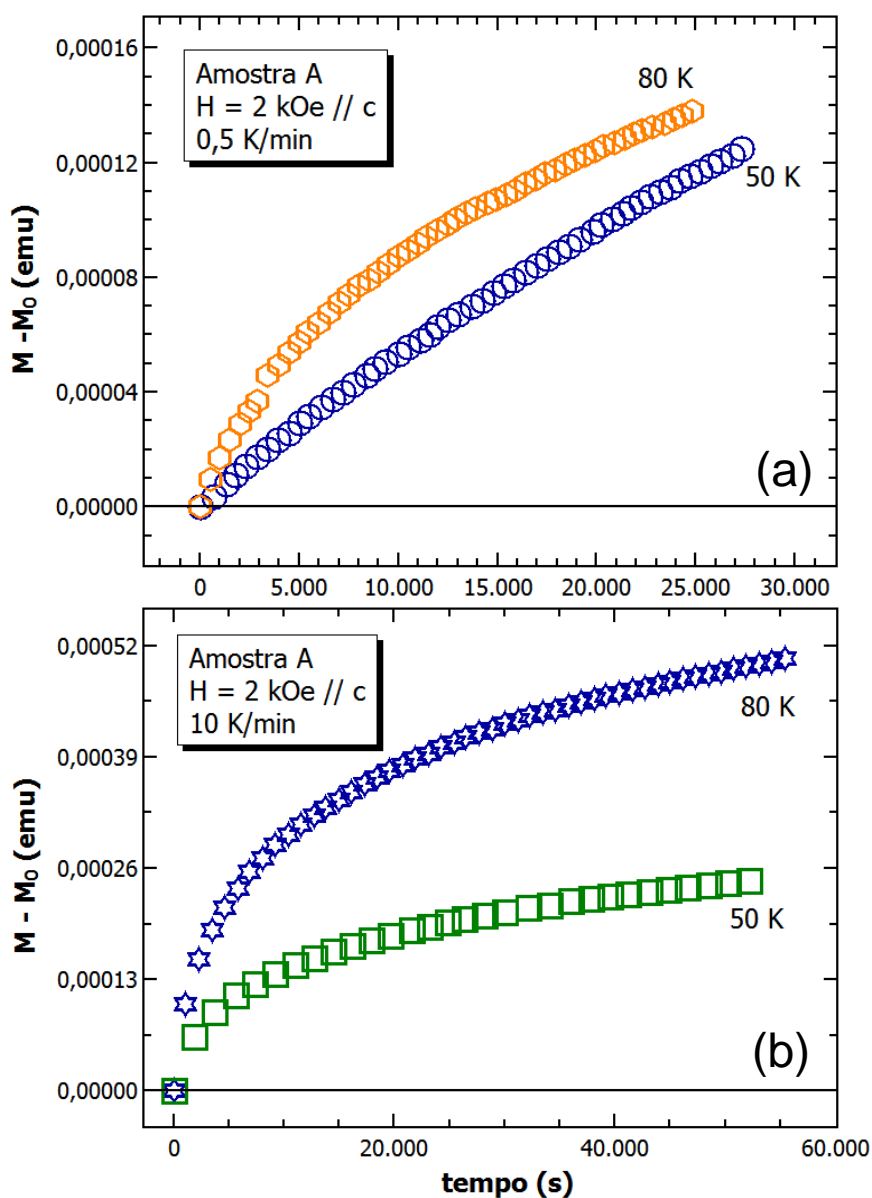


Figura 6.7 - Medidas de relaxação magnética com a amostra A para temperaturas de 50 e 80 K, com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c e para taxas de resfriamento de (a) 0,5 K/min e (b) 10 K/min.

Amostra B

A Figura 6.8 apresenta resultados para um campo magnético de 2 kOe aplicado paralelamente ao plano ab. Observa-se que a resposta paramagnética perde intensidade com o aumento da temperatura, e conforme esta se aproxima da temperatura de transição supercondutora a relaxação magnética é enfraquecida. Na Figura 6.9, para um campo de 10 kOe aplicado paralelamente ao plano ab, a relaxação paramagnética aumenta com a temperatura. Caso similar é apresentado na Figura 6.10, onde a relaxação aumenta até a temperatura de 50 K, porém, a resposta paramagnética enfraquece para a temperatura de 70 K, e também à medida que a temperatura se aproxima da transição supercondutora.

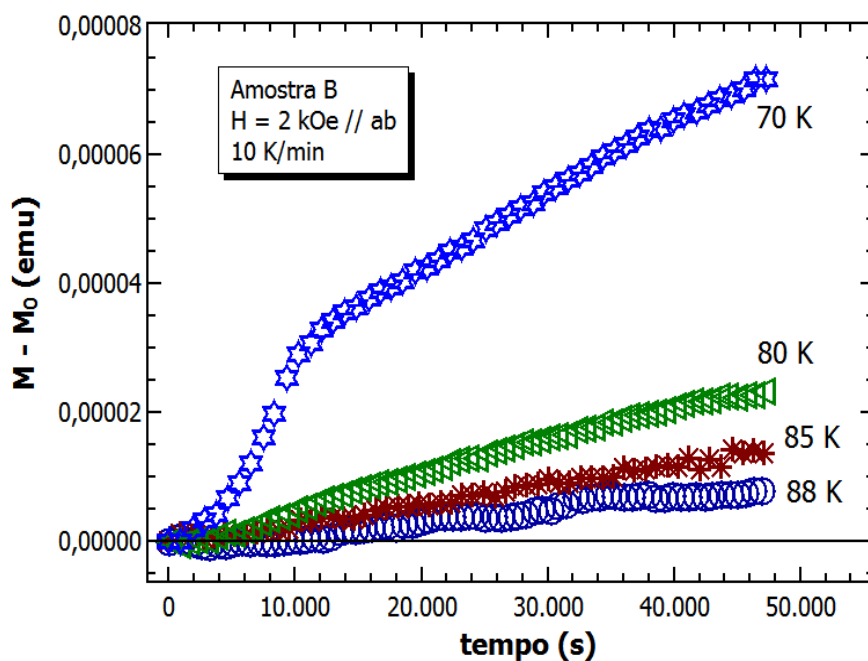


Figura 6.8 - Medidas de relaxação magnética com a amostra B para diferentes valores de temperatura, para uma taxa de resfriamento de 10 K/min, e com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do plano ab.

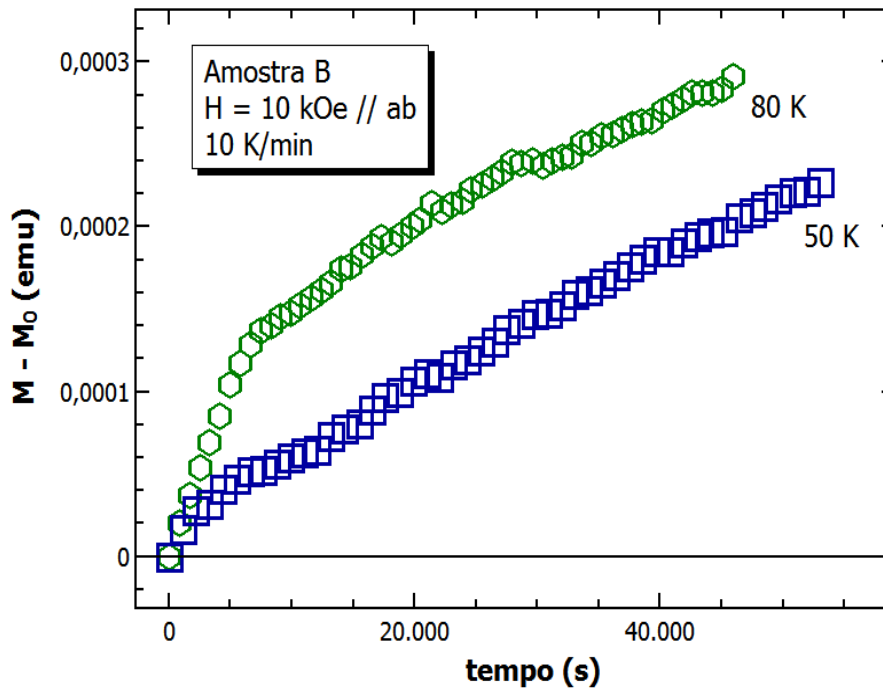


Figura 6.9 - Medidas de relaxação magnética com a amostra B para temperaturas de 50 e 80 K, para uma taxa de resfriamento de 10 K/min, e com um campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab.

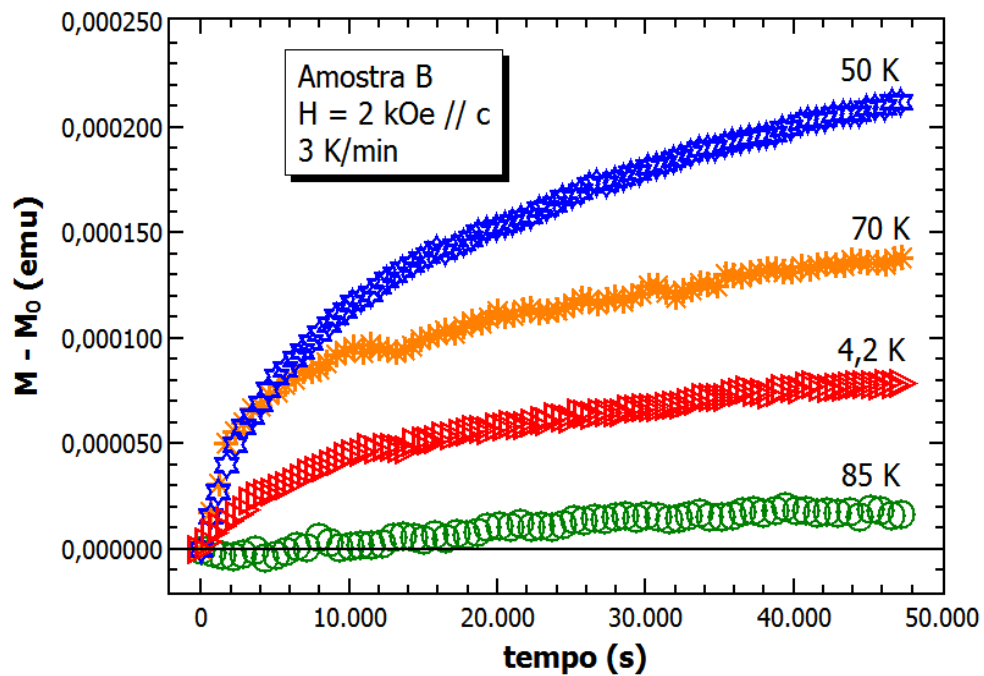


Figura 6.10 - Medidas de relaxação magnética com a amostra B para diferentes valores de temperatura, com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c, e para taxa de resfriamento de 3 K/min.

Os resultados apresentados nesta seção mostram que a resposta da relaxação paramagnética é fortemente influenciada pela temperatura. A perda de intensidade na resposta da relaxação paramagnética para elevadas temperaturas, como apresentado nas Figuras 6.7, 6.8, 6.9 e 6.10, pode estar associada a processos de ativação térmica, onde os efeitos de expulsão de fluxo são predominantes sobre os de compressão. Já o aumento na resposta paramagnética pode estar relacionado a efeitos de compressão de fluxo magnético, que podem atuar de forma mais eficaz em determinadas faixas de temperatura.

6.3 Discussão dos resultados relativos ao comportamento da relaxação magnética

Os resultados obtidos com a relaxação magnética FC mostram uma estreita relação com os resultados da magnetização FCC e FCW, apresentados no capítulo 5, em especial com as irreversibilidades observadas nestes dois procedimentos, como pode ser observado nas Figuras 5.5 (b) e (c), 5.7 (a) e 5.8 (b). Diferentemente do comportamento usual dos supercondutores, no qual se espera uma relaxação diamagnética, em função da expulsão do fluxo magnético, nossas amostras apresentam uma resposta contrastante, dada por uma forte relaxação paramagnética, onde é possível notar o aumento do momento magnético com o tempo sem uma tendência aparente de saturação ou inversão do sinal paramagnético, mesmo para intervalos de tempo da ordem de 80.000 s, conforme apresentado nos resultados anteriores. Apesar das amostras apresentarem um forte potencial de aprisionamento de vórtices, estes podem ser excitados de um centro de *pinning* para outro, pois conseguem superar a barreira de aprisionamento e movimentar-se no interior da amostra. Assim, essa movimentação ocasiona a variação do momento magnético ao longo do tempo.

Resultados de relaxação magnética em amostras que exibem o efeito Meissner paramagnético são muito escassos na literatura, sendo que alguns apresentam uma clara divergência com os resultados apresentados aqui como, por exemplo, no trabalho de K. Niskanen *et al.* [87], onde a relaxação paramagnética em amostras de

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ é observada em regimes de campos magnéticos menores que 0,2 Oe, passando a apresentar uma relaxação diamagnética para campos mais elevados. Este resultado é atribuído pelos autores a efeitos de *loops* de correntes com junções do tipo π , as quais seriam responsáveis pela origem do paramagnetismo nas amostras.

A inexistência de um modelo que possa explicar de forma satisfatória a causa do comportamento da relaxação paramagnética não nos inviabiliza de realizar comparações com trabalhos já existentes na literatura, e que apresentem resultados semelhantes aos nossos. Um desses trabalhos foi realizado por A. Terentiev *et al.* [66] com filmes de Nb, cujos resultados mostram o efeito Meissner paramagnético para campos magnéticos de 700 Oe, e a evolução deste comportamento paramagnético com o passar do tempo. Outro trabalho similar apresenta resultados em amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [79], onde a relaxação é crescente com o tempo para diferentes campos magnéticos aplicados. É sugerido pelos autores que este comportamento seja característico de um processo de *flux creep* combinado com uma forte compressão de fluxo, o que acaba produzindo esta relaxação anômala. Já no trabalho teórico de Obukhov [62] o comportamento paramagnético é tratado a partir de uma casca cilíndrica supercondutora. O autor propõe que a geometria da amostra possa influenciar na origem do efeito Meissner paramagnético, uma vez que este é favorecido pela penetração de fluxo magnético através das arestas e cantos da amostra, durante o resfriamento da mesma com um campo magnético aplicado. Para o autor, a relaxação magnética pode aumentar com o tempo, como pode também passar de um comportamento diamagnético para paramagnético em intervalos de tempo longos. Esta mudança no comportamento pode ser atribuída ao aprisionamento de fluxo magnético no interior da amostra, em consequência de um efeito de compressão de fluxo magnético devido à atração de vórtices pelos centros de *pinning*.

6.4 Ajuste experimental

Os resultados de relaxação magnética exibidos neste trabalho apresentam um comportamento não usual e de difícil interpretação, conforme exposto na seção anterior. Com o propósito de caracterizar e interpretar o comportamento da relaxação paramagnética, os dados experimentais foram ajustados através da equação:

$$M - M_0 = A_1 e^{-\frac{t}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{t_2}} \quad , \quad (6.1)$$

onde M_0 é o momento magnético inicial em $t = 0$ s, t_1 e t_2 são os tempos característicos da medida e A_1 e A_2 são constantes com dimensão de momento magnético. Cabe ressaltar aqui que inicialmente tentamos ajustar os dados de relaxação magnética com uma função exponencial simples, ou seja, considerando apenas um dos termos da Equação (6.1), porém, não obtivemos resultados satisfatórios. Em virtude disso, e por apresentar melhor aproximação aos nossos resultados experimentais, a equação acima foi escolhida.

6.4.1 Função exponencial associada

A Figura 6.11 representa ajustes matemáticos efetuados com a Equação (6.1) para os dados experimentais com a amostra A. Já a Figura 6.12 representa os ajustes feitos a partir dos resultados obtidos com a amostra B.

Amostra A

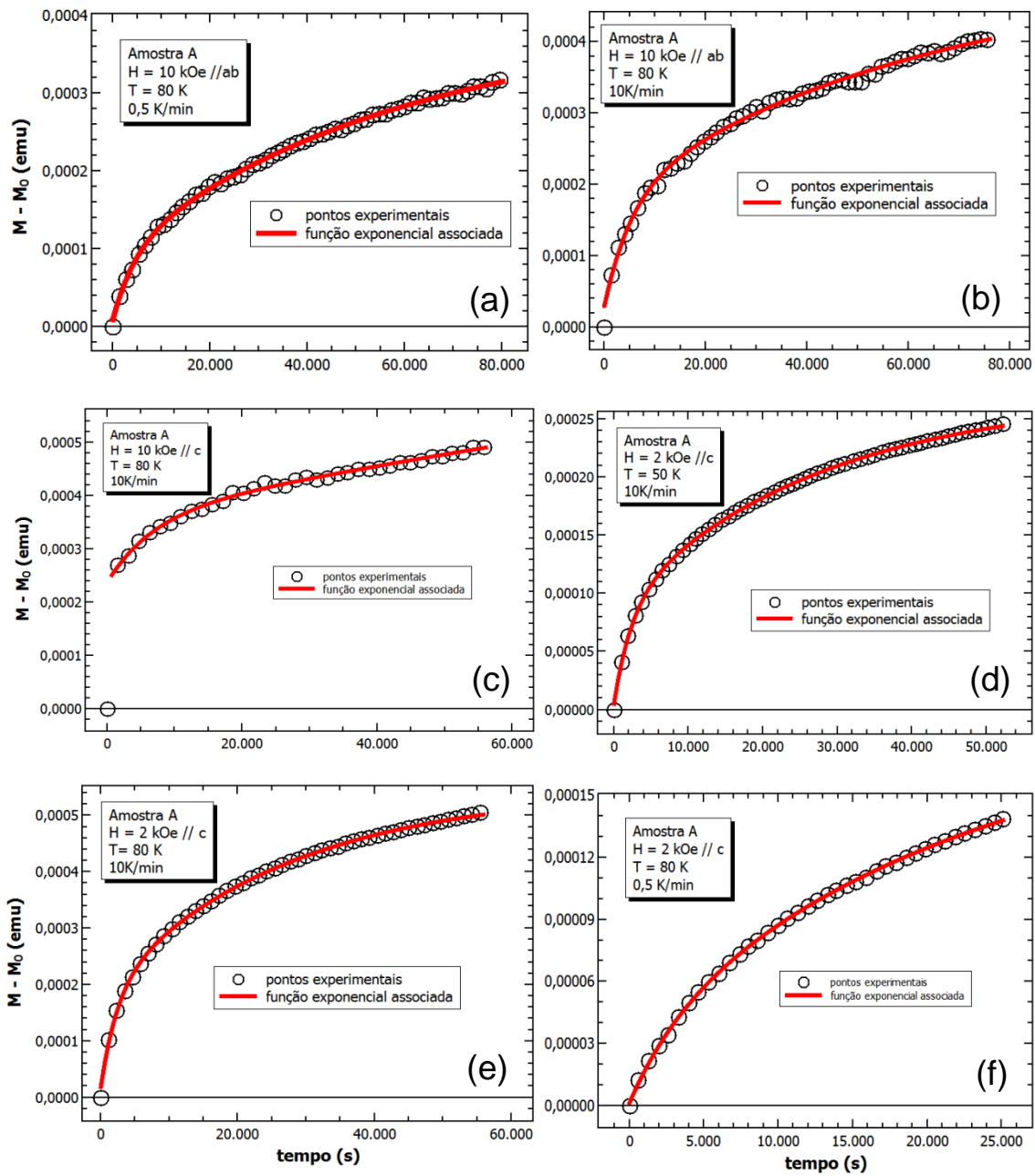


Figura 6.11 - Ajuste matemático (linha sólida vermelha) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra A com a função exponencial associada, para taxas de resfriamento de 0,5 K/min e 10 K/min. As Figuras (a), (b) e (c) mostram os resultados para um campo magnético de 10 kOe. As Figuras (d), (e) e (f) mostram os resultados para o campo aplicado de 2 kOe.

Amostra B

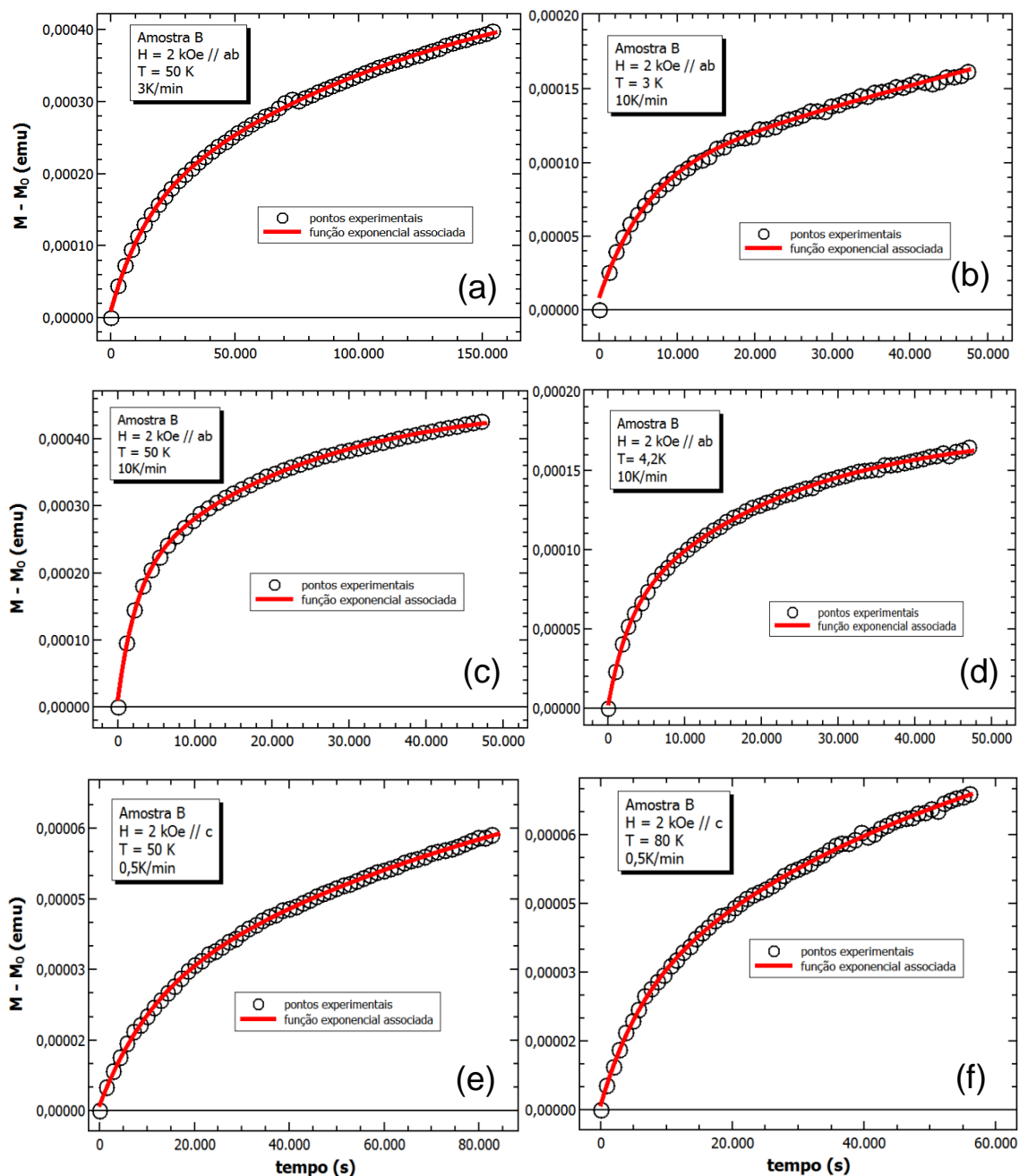


Figura 6.12 - Ajuste matemático (linha sólida vermelha) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra B com a função exponencial associada, para taxas de resfriamento de 0,5 K/min, 3 K/min e 10 K/min e com campo magnético aplicado de 2 kOe. As Figuras (a), (c) e (e) mostram os resultados para temperaturas de 50 K. As Figuras (b), (d) e (f) mostram os resultados para as temperaturas de 3 K, 4,2 K e 80 K respectivamente.

Os valores obtidos de M_0 , t_1 , t_2 , A_1 e A_2 , a partir do ajuste matemático com a função exponencial associada, estão representados nas Tabelas 2 e 3. Nota-se que a

equação empregada ajustou-se satisfatoriamente aos nossos dados experimentais. Analisando os valores obtidos para os tempos característicos t_1 e t_2 , contidos nas Tabelas 2 e 3, nota-se que a ordem de grandeza dos mesmos diferem entre si, sugerindo a existência de dois diferentes regimes de relaxação paramagnética atuando nas amostras.

Amostra A

Parâmetros da medida	M_0 (emu)	t_1 (s)	A_1 (emu)	t_2 (s)	A_2 (emu)
10kOe // ab 0,5K/min 80K	$3,91 \times 10^{-4}$ $\pm 3,75 \times 10^{-6}$	$4,49 \times 10^3$ $\pm 1,85 \times 10^2$	$-8,41 \times 10^{-5}$ $\pm 1,83 \times 10^{-6}$	$5,86 \times 10^4$ $\pm 1,64 \times 10^3$	$-2,98 \times 10^{-4}$ $\pm 2,26 \times 10^{-6}$
10kOe // c 10K/min 80K	$1,64 \times 10^{-1}$ -	$7,18 \times 10^3$ -	$-1,30 \times 10^{-4}$ -	$7,50 \times 10^7$ -	$-1,64 \times 10^{-1}$ -
2kOe // c 0,5K/min 80K	$2,39 \times 10^{-4}$ $\pm 1,96 \times 10^{-5}$	$4,21 \times 10^3$ $\pm 2,79 \times 10^2$	$-4,73 \times 10^{-5}$ $\pm 4,15 \times 10^{-6}$	$3,96 \times 10^4$ $\pm 6,98 \times 10^3$	$-1,90 \times 10^{-4}$ $\pm 1,54 \times 10^{-5}$
2kOe // c 10K/min 50K	$2,71 \times 10^{-4}$ $\pm 5,57 \times 10^{-7}$	$2,37 \times 10^3$ $\pm 3,28 \times 10^1$	$-8,10 \times 10^{-5}$ $\pm 5,68 \times 10^{-7}$	$2,73 \times 10^4$ $\pm 2,34 \times 10^2$	$-1,84 \times 10^{-4}$ $\pm 3,06 \times 10^{-7}$
2kOe // c 10K/min 80K	$5,46 \times 10^{-4}$ $\pm 1,15 \times 10^{-6}$	$2,38 \times 10^3$ $\pm 3,99 \times 10^1$	$-1,65 \times 10^{-4}$ $\pm 1,41 \times 10^{-6}$	$2,67 \times 10^4$ $\pm 2,60 \times 10^2$	$-3,62 \times 10^{-4}$ $\pm 7,53 \times 10^{-7}$
10kOe // ab 10K/min 80K	$5,01 \times 10^{-4}$ $\pm 1,24 \times 10^{-5}$	$6,39 \times 10^4$ $\pm 5,18 \times 10^3$	$-3,20 \times 10^{-4}$ $\pm 7,91 \times 10^{-6}$	$5,34 \times 10^3$ $\pm 2,83 \times 10^2$	$-1,51 \times 10^{-4}$ $\pm 4,81 \times 10^{-6}$

Tabela 2 - Valores das variáveis M_0 , t_1 , t_2 , A_1 e A_2 obtidos com a equação (6.1) para a amostra A.

Amostra B

Parâmetros da medida	M_0 (emu)	t_1 (s)	A_1 (emu)	t_2 (s)	A_2 (emu)
2kOe // ab 10K/min 4,2K	$1,76 \times 10^{-4}$ $\pm 3,29 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^3$ $\pm 3,96 \times 10^1$	$-5,35 \times 10^{-5}$ $\pm 4,74 \times 10^{-7}$	$2,18 \times 10^4$ $\pm 2,04 \times 10^2$	$-1,19 \times 10^{-4}$ $\pm 2,78 \times 10^{-7}$
2kOe // ab 10K/min 50K	$4,56 \times 10^{-4}$ $\pm 8,43 \times 10^{-7}$	$2,34 \times 10^3$ $\pm 2,73 \times 10^1$	$-1,75 \times 10^{-4}$ $\pm 1,08 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^4$ $\pm 2,26 \times 10^2$	$-2,69 \times 10^{-4}$ $\pm 6,00 \times 10^{-7}$
2kOe // c 3K/min 50K	$2,67 \times 10^{-4}$ $\pm 1,66 \times 10^{-6}$	$3,60 \times 10^3$ $\pm 5,99 \times 10^1$	$-7,11 \times 10^{-5}$ $\pm 7,71 \times 10^{-7}$	$3,77 \times 10^4$ $\pm 7,18 \times 10^2$	$-1,93 \times 10^{-4}$ $\pm 9,35 \times 10^{-7}$
2kOe // c 0,5K/min 80K	$8,93 \times 10^{-5}$ $\pm 9,19 \times 10^{-7}$	$4,70 \times 10^3$ $\pm 1,50 \times 10^2$	$-1,85 \times 10^{-5}$ $\pm 4,33 \times 10^{-7}$	$4,61 \times 10^4$ $\pm 1,33 \times 10^3$	$-7,00 \times 10^{-5}$ $\pm 5,07 \times 10^{-7}$
2kOe // c 10K/min 50K	$1,11 \times 10^{-4}$ $\pm 1,16 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^3$ $\pm 7,78 \times 10^1$	$-2,28 \times 10^{-5}$ $\pm 3,49 \times 10^{-7}$	$4,26 \times 10^4$ $\pm 1,08 \times 10^3$	$-8,75 \times 10^{-5}$ $\pm 8,67 \times 10^{-7}$
10kOe // ab 10K/min 80K	$4,30 \times 10^{-4}$ $\pm 7,58 \times 10^{-6}$	$1,06 \times 10^4$ $\pm 2,99 \times 10^5$	$-2,46 \times 10^{-4}$ $\pm 4,93 \times 10^{-3}$	$1,37 \times 10^3$ $\pm 8,97 \times 10^3$	$-1,78 \times 10^{-4}$ $\pm 4,92 \times 10^{-3}$
2kOe // ab 3K/min 50K	$4,90 \times 10^{-4}$ -	$1,24 \times 10^4$ -	$-1,17 \times 10^{-4}$ -	$1,15 \times 10^5$ -	$-3,61 \times 10^{-4}$ -
2kOe // c 0,5K/min 50K	$8,81 \times 10^{-5}$ $\pm 1,90 \times 10^{-6}$	$1,04 \times 10^4$ $\pm 2,46 \times 10^2$	$-2,10 \times 10^{-5}$ $\pm 4,98 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^5$ $\pm 5,49 \times 10^3$	$-6,57 \times 10^{-5}$ $\pm 1,39 \times 10^{-6}$

Tabela 3 - Valores das variáveis M_0 , t_1 , t_2 , A_1 e A_2 obtidos com a equação (6.1) para a amostra B.

6.4.2 Análise do comportamento exponencial

Conforme apresentado na seção 6.4.1, a possível existência de dois regimes de relaxação nos motivou a efetuarmos um novo tratamento matemático, com o intuito de tentar compreender este comportamento. Foram realizadas parametrizações nos dados experimentais de relaxação magnética utilizando uma função exponencial simples com o propósito de analisar quais são os intervalos de tempo que o ajuste empregado anteriormente descreve de maneira adequada os nossos dados. Assim sendo, nesta sub-seção serão apresentados os resultados obtidos com essa parametrização. Conseqüentemente, a Equação (6.1) descrita anteriormente foi

dividida em duas equações exponenciais simples, de modo que os dados experimentais foram ajustados por uma equação do tipo

$$M - M_0 = A e^{-\frac{t}{t'}} \quad , \quad (6.2)$$

onde t' é o tempo característico e t é o tempo referente aos dados experimentais.

A Figura 6.13 representa ajustes matemáticos efetuados com a Equação (6.2) para os dados experimentais da amostra A. Já a Figura 6.14 representa ajustes realizados nos resultados obtidos da amostra B. Semelhante ao ajuste empregado com a função exponencial associada foram obtidos valores para as variáveis M_0 , t' e A , porém, julgamos desnecessário expor os resultados em virtude do tempo t' , para cada ajuste empregado, apresentar a mesma ordem de grandeza dos valores de t_1 e t_2 obtidos com a função exponencial associada, cujos dados se encontram apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Amostra A

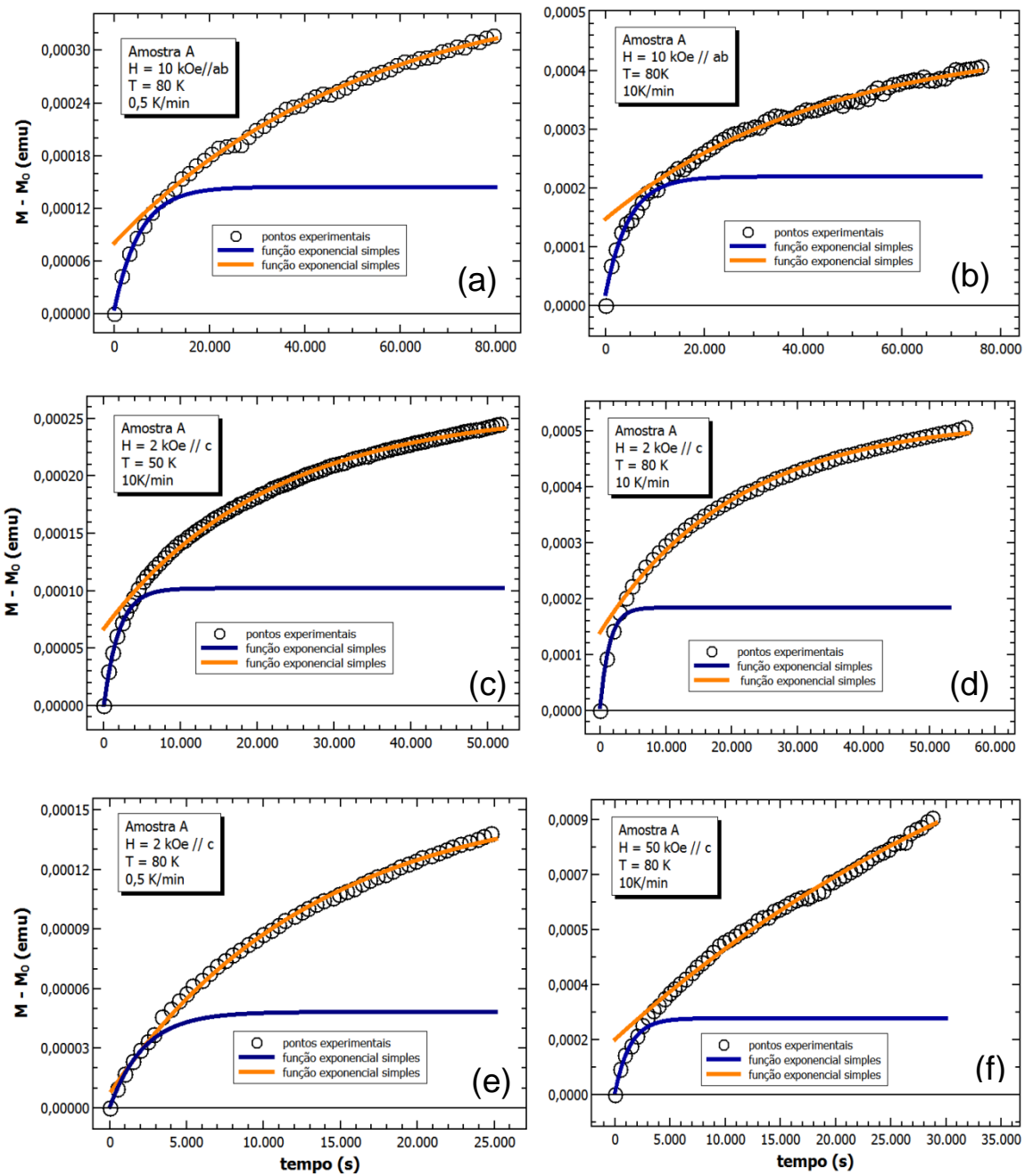


Figura 6.13 - Ajuste matemático (linhas sólidas) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra A com a função exponencial simples, para as temperaturas de 50 e 80 K e com taxas de resfriamento de 0,5 K/min e 10 K/min. As Figuras (a) e (b) mostram os resultados para um campo magnético de 10 kOe aplicado ao longo do plano ab. As Figuras (c), (d) e (e) mostram os resultados para um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c. A Figura (f) mostra o resultado para um campo magnético de 50 kOe aplicado ao longo do eixo c.

Amostra B

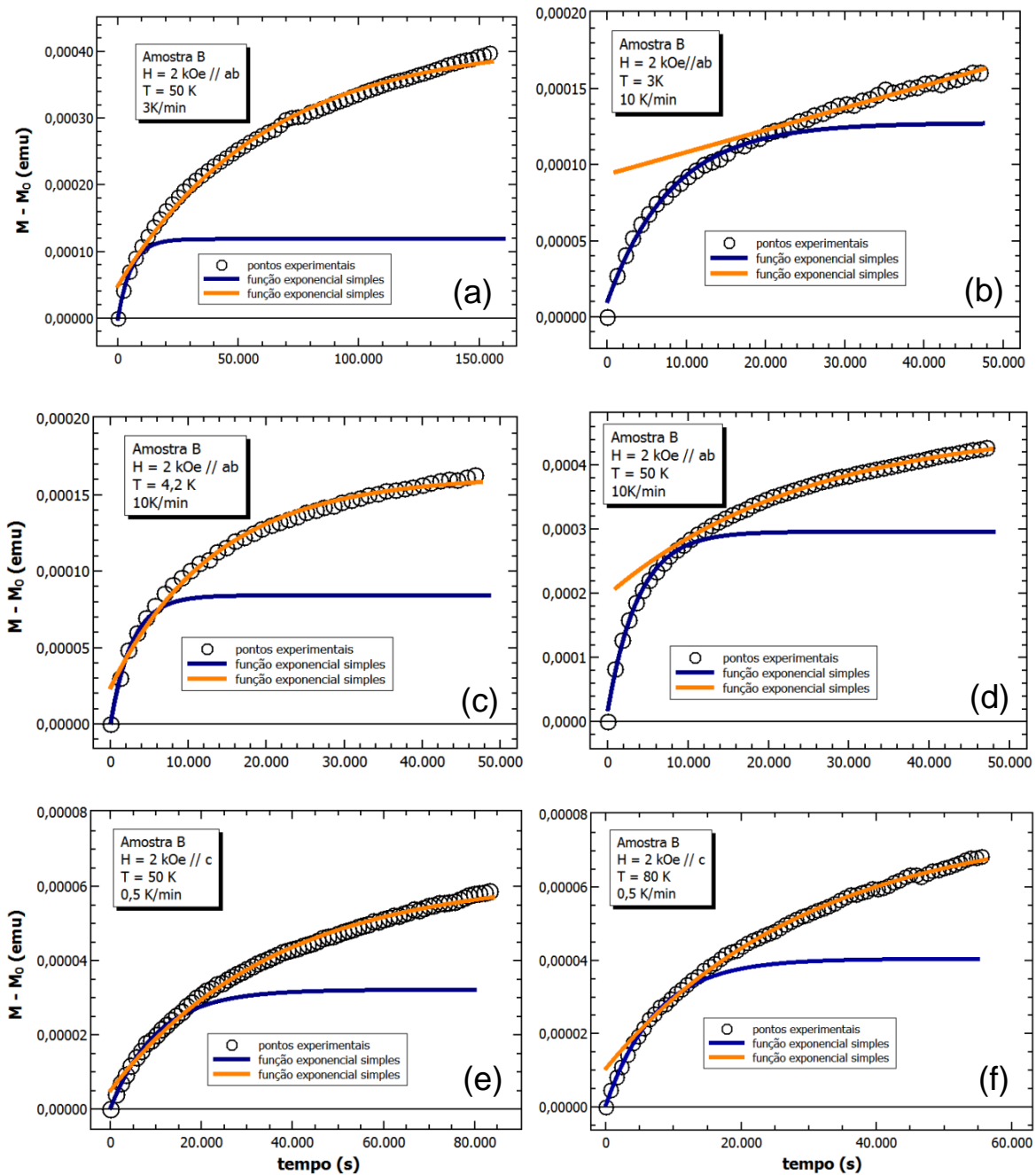


Figura 6.14 - Ajuste matemático (linhas sólidas) empregado nos dados experimentais (círculos abertos) da amostra B com a função exponencial simples. A Figura (a) mostra o resultado para a taxa de resfriamento de 3 K/min e campo magnético aplicado ao longo do plano ab. As Figuras (b), (c) e (d) mostram os resultados para a taxa de resfriamento de 10 K/min e campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do plano ab. As Figuras (e) e (f) mostram os resultados para a taxa de resfriamento de 0,5 K/min, com um campo magnético de 2 kOe aplicado ao longo do eixo c.

6.5 Discussão dos resultados relativos ao ajuste exponencial

Os resultados obtidos a partir do ajuste matemático empregado com uma função exponencial simples, nos instantes iniciais da medida, representados pela linha sólida azul nas Figuras 6.13 e 6.14, mostram que a equação se ajusta adequadamente aos dados experimentais neste intervalo inicial de tempo, apresentando uma saturação para intervalos de tempo posteriores. Já o ajuste matemático empregado nos instantes de tempo mais longos da medida, representado pela linha sólida laranja nas Figuras 6.13 e 6.14, e utilizando a mesma função exponencial simples, apresenta também um comportamento satisfatório perante os nossos dados. Deste modo, podemos interpretar esta diferença como um *crossover* entre dois diferentes regimes de relaxação.

Conforme dito anteriormente, a diferença observada na ordem de grandeza dos tempos t_1 e t_2 possivelmente podem estar ligados a pelo menos dois mecanismos de relaxação magnética. No trabalho realizado por S. Chun [88], em amostras policristalinas de Bi-Ca-Sr-Cu-O, observou-se que em temperaturas abaixo de 80 K o momento diamagnético decresce, demonstrando uma dependência logarítmica com o tempo. Por outro lado, o momento diamagnético aumenta para temperaturas acima de 80 K, apresentando um comportamento exponencial ao longo do tempo. Segundo os autores, esta diferença na dependência do tempo em medidas de relaxação magnética, para materiais granulares, pode ser um indicativo de diferentes mecanismos de relaxação atuando na amostra. Segundo o autor, a tendência de aumento da relaxação pode ser devido ao acoplamento Josephson entre os grãos supercondutores. Apesar de ser um comportamento diamagnético, a proposta de interpretação para a relaxação nos permite realizar uma analogia com os nossos resultados, onde também observamos, aparentemente, a ação de dois diferentes mecanismos de relaxação.

Os resultados dos ajustes com a função exponencial simples, apresentados na seção 6.4.2, mostram claramente um mecanismo de relaxação que evolui de forma rápida nos instantes iniciais e satura em um curto intervalo de tempo. Este fato nos

leva a interpretar que o primeiro regime de relaxação possa ser devido à uma dinâmica de vórtices intergranular tipo Josephson. Como podemos observar nos dados de microscopia eletrônica de varredura, as amostras texturizadas apresentam grandes grãos supercondutores, como mostra a Figura 4.4 (e). Apesar das amostras texturizadas apresentarem um forte acoplamento intergranular, a penetração de fluxo magnético é facilitada nestas regiões, ocorrendo na forma de vórtices de Josephson. Por outro lado, em intervalos de tempo mais longos verifica-se um aumento gradativo da relaxação. Logo, entendemos que esse regime possa ser devido à dinâmica de vórtices intragranular, tipo Abrikosov. Com o aumento da densidade de vórtices nas regiões intergranulares ao longo do tempo, abre-se espaço para o fluxo magnético penetrar nas regiões intragranulares na forma de vórtices de Abrikosov. Assim, esta aparente diferença entre os tempos t_1 e t_2 pode estar ligada a estes dois regimes de movimentação dos vórtices, os quais, por sua vez, estão relacionados com o mecanismo de compressão de fluxo magnético discutido no capítulo 5.

A ausência de um tratamento matemático na literatura semelhante ao realizado neste trabalho, bem como um modelo que explique a origem da relaxação paramagnética, torna difícil à compreensão deste efeito anômalo, porém motivador. Nossa análise meramente investigativa e, por vezes, até especulativa, fornece interessantes informações, corroborando com alguns dos poucos resultados semelhantes existentes na literatura sobre o comportamento da relaxação magnética em amostras que exibem o efeito Meissner paramagnético. Porém, mais resultados se fazem necessários, bem como em outros supercondutores que exibem o efeito Meissner paramagnético, para reforçar o que foi exposto com este trabalho.

7 CONCLUSÕES

Nesta dissertação realizamos um estudo experimental sobre o comportamento da relaxação magnética em amostras do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado que apresentam o efeito Meissner paramagnético (PME). Foram analisadas duas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ submetidas a campos magnéticos entre 0 a 50 kOe, aplicados paralelo e perpendicularmente ao plano ab, onde foram realizadas caracterizações microestruturais, medidas de magnetização ZFC, FC (FCC e FCW) e relaxação magnética. As principais conclusões obtidas neste trabalho estão resumidas abaixo:

Caracterização microestrutural das amostras

(a) Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a presença da fase Y_2BaCuO_5 (Y211) com vários formatos e dimensões, distribuídos na matriz supercondutora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O tamanho médio dos grãos foi estimado ser da ordem de 4 μm para as duas amostras.

(b) Observou-se nas amostras uma sequência de longas placas supercondutoras empilhadas paralelamente ao longo do eixo c. Isso nos permitiu concluir que as amostras estudadas apresentam uma boa textura cristalográfica.

Magnetização ZFC: Efeito de blindagem

(a) Através da resposta magnética ZFC observamos nas nossas amostras o comportamento diamagnético usual e esperado frente a aplicação dos campos magnéticos.

(b) As duas amostras apresentaram um enfraquecimento do efeito da blindagem diamagnética em temperaturas e campos magnéticos elevados, em virtude da ativação térmica diminuir o potencial de blindagem das supercorrentes que se estabelecem na superfície da amostra, permitindo desta forma a penetração do fluxo magnético.

Magnetização FCC e FCW: efeito Meissner paramagnético

(a) Constatamos a existência do efeito Meissner paramagnético para as duas amostras investigadas, nas orientações $H//ab$ e $H//c$, o qual mostrou um crescimento positivo da magnetização conforme o campo magnético era aumentado.

(b) Foi possível observar que o efeito Meissner paramagnético apresentou diferentes características em relação ao regime de campo magnético aplicado. No regime de baixos campos magnéticos, as duas amostras apresentaram uma resposta diamagnética para as orientações $H//ab$ e $H//c$. Este comportamento da magnetização FCC e FCW deve-se a expulsão do fluxo magnético do interior da amostra, resultado do enfraquecimento das forças de aprisionamento à medida que a temperatura é elevada, configurando o efeito Meissner usualmente observado.

(c) No regime de altos campos magnéticos aplicados ($H \geq 10 \text{kOe}$) o efeito paramagnético persistiu em quase todo o intervalo de temperatura abaixo de T_c para ambas as amostras. Observou-se também uma grande irreversibilidade entre as curvas FCC e FCW, as quais podem ser atribuídas a efeitos temporais da magnetização.

(d) A interpretação para o efeito Meissner paramagnético observado nas medidas FCC e FCW está baseado no estabelecimento de um estado de compressão de fluxo magnético no interior da amostra, em virtude de um resfriamento inomogêneo. Neste caso, o fluxo magnético localizado nas bordas da amostra é expulso para regiões mais internas, as quais ainda não são supercondutoras, passando a ser comprimido até o total estabelecimento do estado supercondutor.

(e) A presença das partículas de Y211 dispersas na matriz supercondutora de Y123 influenciou na compressão do fluxo, já que as regiões interfaciais Y123/Y211 admitem uma grande densidade de fluxo magnético extra para as regiões internas da amostra, o que acaba provocando a resposta paramagnética observada em nossas amostras.

Relaxação magnética

(a) Os resultados de relaxação magnética apresentados pelas amostras estudadas mostraram um comportamento não usual, independente da orientação do campo ($H//ab$ ou $H//c$). Em relação a análise realizada comparando as medidas de relaxação mantendo-se o campo magnético e a temperatura fixos, e variando apenas a taxa de resfriamento, observamos que a resposta paramagnética se intensifica conforme a taxa é aumentada. Este comportamento se estabelece em virtude da formação de um estado de não equilíbrio dos vórtices e, por consequência, do efeito de compressão de fluxo magnético na amostra.

(b) Comparando as medidas de relaxação para diferentes valores de temperatura, mantendo fixos o campo magnético e a taxa de resfriamento, observou-se para ambas amostras que a intensidade da resposta paramagnética foi maior para temperaturas entre 50 e 70 K, o que significa neste caso que uma maior quantidade de fluxo magnético extra está entrando na amostra e, com isso, aumentando a compressão de fluxo nesta região de temperatura. Já os resultados obtidos para temperaturas elevadas mostraram uma diminuição na intensidade da resposta paramagnética, a qual pode ser atribuída ao processo de ativação térmica, fazendo com que o fluxo magnético seja expulso do interior da amostra e, com isso, reduzindo o momento paramagnético.

(c) Foi possível observar o aumento do momento paramagnético com o tempo sem uma tendência de saturação, mesmo para intervalos de tempo da ordem de 150.000 s, o que significa que com o passar do tempo a amostra está admitindo e comprimindo cada vez mais fluxo magnético para o seu interior, já que não é observado nenhuma diminuição no comportamento paramagnético.

(d) Apesar da falta de um modelo teórico que explique a relaxação paramagnética, os nossos resultados se mostram semelhantes com outros trabalhos encontrados na literatura. Interpretamos o comportamento da relaxação paramagnética como sendo

o resultado de um processo de *flux creep* associado com uma forte compressão de fluxo magnético que se estabelece no interior da amostra, influenciando o aumento do momento paramagnético.

(e) Foi feita uma tentativa de parametrização em todo o intervalo de tempo nas medidas de relaxação utilizando uma função exponencial simples, entretanto não obtivemos resultados satisfatórios. Em virtude dos resultados apresentarem um comportamento de difícil interpretação, os dados experimentais foram ajustados através de uma função exponencial associada. A função matemática empregada ajustou de modo satisfatório os nossos dados, sendo possível observar dois tempos característicos t_1 e t_2 , em virtude da diferença observada na ordem de grandeza dos mesmos, os quais sugerem diferentes regimes de relaxação paramagnética.

(f) Realizamos uma nova parametrização utilizando uma função exponencial simples, com o objetivo de determinar em quais intervalos de tempo cada um dos dois regimes de relaxação é predominante. A partir dos resultados obtidos com esta parametrização foi possível observar a predominância de um mecanismo de relaxação que satura muito rapidamente nos instantes iniciais da medida, o qual pode ser atribuído a dinâmica de vórtices de Josephson. Já nos instantes de tempo posteriores, observou-se a predominância do mecanismo de relaxação bastante longo e que pode ser associado a dinâmica de vórtices de Abrikosov.

Por fim, é importante salientar que este trabalho trata de uma tentativa de relacionar o comportamento funcional da relaxação paramagnética com a possível dinâmica de vórtices exibidas pelas nossas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizado. O tratamento matemático implementado nos nossos dados de relaxação magnética é, ao nosso ver, uma abordagem inédita. Julgamos importante esta análise servir como base para futuros modelos de descrição deste efeito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CYROT, M.; PAVUNA, D., **Introduction to superconductivity and high- T_c materials.**, Singapore: World Scientific, 1992. 33, 36, 37, 56
- [2] OSTERMANN, F.; PUREUR, P., **Supercondutividade**, São Paulo: Livraria da Física, 2005. 33
- [3] GAVALER, J. R. , Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K, **Applied Physics Letters**, v. 23, n. 8, p. 480 - 482, 1973. 33,
- [4] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. , Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, **Zeitschrift für Physik B**, v. 64, n. 2, p. 189 - 193, 1986. 33
- [5] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W., Superconductivity at 93K in new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, **Physical Review Letters**, v. 58, n. 9, p. 908 - 910, 1987. 34
- [6] JORGENSEN, J. D., Defects and superconductivity in the cooper oxides, **Physics Today**, v. 44, n. 6, p. 34 - 40, 1991. 34, 35
- [7] KISTENMACHER, T. J., Effect of the rare-earth ion R on structure and superconductivity in high- T_c $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ceramics, **Solid State communications**, v. 65, n. 9, p. 981-985, 1988. 35
- [8] YANG, K. N.; LEE, B. W.; MAPLE, M. B.; LADERMAN, S. S., Compounds in mixed phase $\text{CeBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ and $\text{TbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ systems, **Applied Physics A**, v. 46, n. 3, p. 229-232, 1988. 35
- [9] SADOWSKI, W.; GAZDA, M.; KUSZ, B.; KLIMCZUK, T.; LUSZCZEK, M.; OLCHOWIK, J., Growth and characterization of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, **Physica C: Superconductivity**, v. 235-240, n. parte 1, p. 363-364, 1994. 35
- [10] JORGENSEN, J. D.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A. P.; NOWICKI, L. J.; CRABTREE, G. W.; CLAUS, H.; KWOK, W. K., Structural properties of oxygen deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **Physical Review B**, v. 41, n. 4, p. 1863 - 1877, 1990. 35, 36
- [11] MURAKAMI, M., Processing of bulk YBaCuO , **Superconductor Science and Technology**, v. 5, n. 4, p. 185 - 203, 1992. 38, 39, 46

- [12] TING, S-Y; CHEN, P-J; WANG, H-C; LIAO, C-H; CHANG, W-M; HSIEH, Y-P; YANG, C. C., Crystallinity Improvement of ZnO Thin Film on Different Buffer Layers Grown by MBE, **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1 - 7, 2012. 40
- [13] ALFONSO, E.; OLAYA, J.; CUBILLOS, G., Thin film growth through sputtering technique and its applications, **Crystallization - Science and Technology**, InTech, 2012, p. 397-432. 40
- [14] YOUNG, K. H.; ROBINSON, McD.; CARDONA, A.; YAMASHITA, T.; HIRAI, T.; SUZUKI, H.; KUROSAWA, H., Correlations among structural, transport, and microwave properties of YBCO thin film on LaAlO₃ substrate by chemical vapor deposition, **Physica C: Superconductivity**, v. 203, n. 1 - 2, p. 37 - 44, 1992. 40
- [15] OZENBAS, M. A.; GUNGOREN, T., Characterization of c-axis oriented YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films prepared by PVD on LaAlO₃ (100) and SrTiO₃ (100) substrates, **Physica C: Superconductivity**, v. 341 - 348, n. parte 4, p. 2365 - 2366, 2000. 40
- [16] OBRADORS, X.; PUIG, T.; POMAR, A.; SANDIUMENGE, F.; PIÑOL, S.; MESTRES, N.; CASTAÑO, O.; COLL, M.; CAVALLARO, A.; PALAU, A.; GÁZQUEZ, J.; GONZÁLES, J. C.; GUTIÉRREZ, J.; ROMÀ, N.; RICART, S.; MORETÓ, J. M.; ROSSELL, M. D.; TENDELOO, G., Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors, **Superconductor Science and Technology**, v. 17, n. 8, p. 1055 - 1064, 2004. 40
- [17] NASSAR, E. J.; CIUFFI, K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L., Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating", **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 674 - 677, 2003. 41
- [18] ROMA, N.; MORLENS, S.; RICART, S.; ZALAMOVA, K.; MORETO, J. M.; POMAR, A.; PUIG, T.; OBRADORS, X., Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films, **Superconductor Science and Technology**, v. 19, n. 6, p. 521 - 527, 2006. 41, 42
- [19] PUIG, T.; GONZÁLES, J. C.; POMAR, A.; MESTRES, N.; CASTAÑO, O.; COLL, M.; GÁZQUEZ, J.; SANDIUMENGE, F.; PIÑOL, S.; OBRADORS, X., The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of TFA-MOD YBa₂Cu₃O_{7-δ} films, **Superconductor Science and Technology**, v. 18, n. 8, p. 1141 - 1150, 2005. 42
- [20] MACHO, J.; SCHAEFFER, R. W.; MYER, G. H.; SALOMON, R. E.; CROW, J. E., Synthesis of high phase pure cuprate superconductors via xerogel

- precursors, **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 5, p. 1046 - 1051, 1992. 42
- [21] BLASZCZYNSKI, T.; SLOSARCZYK, A.; MORAWSKI, M. , Synthesis of Silica Aerogel by Supercritical Drying Method, **Procedia Engineering**, v. 57, p. 200 - 206, 2013. 42
- [22] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W., **Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing**, Wiley, 2004. 43
- [23] JIAN, X.; XIAOHE, L.; YADONG, L., Single crystalline YBaCuO nanowires from a template-directed sol-gel route, **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 2 - 3, p. 409 - 413, 2004. 43
- [24] SHI, D., **High-Temperature Superconducting Materials Science and Engineering**, Elsevier, 1995. 44
- [25] FARREL, D. E.; CHANDRASEKHAR, B. S., Superconducting properties of aligned crystalline grains of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **Physical Review B**, v. 36, n. 7, p. 4025 - 4027, 1987. 44
- [26] WU, X. J.; IKENO, Y.; KAKIMOTO, K.; HORICHI, S., Microstructures of Ag-sheathed Y-Ba-Cu-O superconducting tapes, **Physica C: Superconductivity**, v. 174, n. 4, p. 423 - 430, 1991. 44, 46
- [27] DESGARDIN, G.; MONOT, I.; RAVEAU, B., Texturing of high- T_c superconductors, **Superconductor Science and Technology**, v. 12, n. 7, p. R115 - R133, 1999. 44, 46
- [28] JIN, S.; TIEFEL, T. H.; SHERWOOD, R. C.; DAVIS, M. E.; DOVER, R. B.; KAMMLOTT, G. W.; FASTNACHT, R. A.; KEITH, H. D. , High critical currents in Y-Ba-Cu-O superconductors, **Applied Physics Letters**, v. 52, n. 24, p. 2074 - 2076, 1988. 44, 51
- [29] JIN, S.; TIEFEL, T. H.; SHERWOOD, R. C.; DOVER, R. B.; DAVIS, M. E.; KAMMLOTT, G. W.; FASTNACHT, R. A, Melt textured growth of polycrystalline YBCO 123 with high transport J_c at 77K, **Physical Review B**, v. 37, n. 13, p. 7850 - 7853, 1988. 44
- [30] JIN, S., **Melt processing and properties of Y-Ba-Cu-O**, World Scientific, 1992, p. 155 - 211. 44
- [31] MURAKAMI, M., **Melt-processing of high temperatures superconductors**, World Science, 1992. 45

- [32] 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 zono sous champ, **Journal de Physique III**, v. 4, n. 11, p. 2149 - 2157, 1994. 46
- [33] MURAKAMI, M., **Melt process, flux pinning and levitation**, World Science, 1992, pp. 213 - 270. 46
- [34] CARDWELL, D. A., Processing and properties of large grain (RE)BCO, **Materials Science and Engineering B**, v. 53, n. 1/2, p. 1 - 10, 1998. 47
- [35] MURAKAMI, M.; SAKAI, N.; HIGUCHI, T.; YOO, S. I., Melt-processed light rare earth element-Ba-Cu-O, **Superconductor Science and Technology**, v. 9, n. 12, p. 1015 - 1032, 1996. 47, 48
- [36] MURAKAMI, M.; GOTOH, S.; KOSHIZUKA, N.; TANAKA, S.; MATSUSHITA, T.; KAMBE, S.; KITA ZAWA, K., Critical currents and flux creep in melt processes high T_c oxide superconductors, **Cryogenics**, v. 30, n. 5, p. 390 - 396, 1990. 48
- [37] DAUMLING, M.; SEUNTJENS, J. M.; LARBALESTIER, D. C., Oxygen-defect flux pinning, anomalous magnetization and intra-grain granularity in YBa₂Cu₃O_{7-δ}, **Nature**, v. 346, n. 6282, p. 332-335, 1990. 48
- [38] MIROVOVA, M.; LEE, D. F.; SALAMA, K., TEM and critical current density studies of melt-textured YBa₂Cu₃O_{7-δ} with silver and Y₂BaCuO₅ additions, **Physica C: Superconductivity**, v. 211, n. 1-2, p. 188 - 204, 1993. 48
- [39] FRANCISCO, J. F.; JUNIOR, P. R., Processamento de monodomínios supercondutores YBCO utilizando a técnica "top-seeding melt growth (TSMG)", **Revista Publicatio UEPG**, v. 13, n. 2, p. 7-16, 2007. 48, 50, 51
- [40] KRAUNS, C.; SUMIDA, M.; TAGAMI, M.; YAMADA, Y.; SHIOHARA, Y., Solubility of RE elements into Ba-Cu-O melts and the enthalpy of dissolution, **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 96, n. 2, p. 207-212, 1994. 49
- [41] JUANG, J. Y.; WU, C. L.; WANG, S. J.; CHU, M. L.; WU, K. H.; UEN, T. M.; GOU, Y. S.; CHANG, H. L.; WANG, C.; TSAI, M. J., Effects of ZrO₂ on the texturing and properties of melt-processes YBa₂Cu₃O_{7-δ}, **Applied Physics Letters**, vol. 64, n. 17, pp. 2306-2309, 1994. 49
- [42] DELAMARE, M. P.; MONOT, I.; WANG, J.; DESGARDIN, G.; PROVOST, J., Influence of CeO₂, BaCeO₃, or PtO₂ additions on the microstructure and the critical density of melt processed YBCO samples, **Superconductor Science and**

Technology, v. 9, n. 7, p. 534-542, 1996. 49

- [43] KAMMLOTT, G. W.; TIEFEL, T. H.; JIN, S., Recovery of 90 K superconductivity in transition-metal-doped Y-Ba-Cu-O, **Applied Physics Letters**, v. 56, n. 24, p. 2459-2461, 1990. 49
- [44] KIM, C-J.; HONG, G-W., Defect formation, distribution and size reduction of Y_2BaCuO_5 in melt-processed YBCO superconductors, **Superconductor Science and Technology**, v. 12, n. 3, p. R27-R41, 1999. 49
- [45] SANDIUMENGE, F.; MATÍNEZ, B.; OBRADORS, X., Tailoring of microstructure and critical currents in diirectionally solidified $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, **Superconductor Science and Technology**, v. 10, n. 7A, p. A93-A119, 1997. 50
- [46] MURAKAMI, M., Progress in applications of bulk high temperature superconductors, **Superconductor Science and Technology**, v. 13, n. 5, p. 448-450, 2000. 52
- [47] ZHAO, Y.; WANG, J. S.; REN, Z. Y.; SONG, H. H.; WANG, X. R.; CHENG, C. H., Applications of YBCO melt textured bulks in Maglev technology, **Physica C: Superconductivity**, v. 412-414, n. parte 1, p. 771-777, 2004. 52
- [48] KRABBES, G.; FUCHS, G.; CANDERS, W. R.; MAY, H.; PALKA, R., **High Temperature Superconductor Bulk Materials: Fundamentals, Processing, Properties Control, Application Aspects**, John Wiley & Sons, 2006. 55, 60, 61
- [49] ABRIKOSOV, A. A., On the magnetic properties of superconductors of the second group, **Soviet Physics JETP**, v. 5, n. 6, p. 1174-1182, 1957. 55
- [50] CLEM, J. R., Granular and superconducting glass properties of the high-temperature superconductors, **Physica C**, v. 153/155, p. 50 - 55, 1988. 57
- [51] JUNG, J.; ISAAC, I.; MOHAMED, M. A-K., Effect of intergrain junctions and flux pinning on transport critical currents in YBCO granular superconductors, **Physical Review B**, v. 48, n. 10, p. 7526 - 7536, 1993. 57
- [52] BLATTER, G.; FEIGEL'MAN, M. V.; GESHKENBEIN, V. B.; LARKIN, A. I.; VINOKUR, V. M., Vortices in high-temperature superconductors, **Reviews of Modern Physics**, v. 66, n. 4, p. 1125 - 1388, 1994. 58
- [53] FARREL, D. E.; GINSBERG, D. M.; RICE, J. P., Experimental evidence for flux-lattice melting, **Physical Review Letters**, v. 67, n. 9, p. 1165 - 1168, 1991. 62

- [54] NELSON, D. R.; SEUNG, H. S., Theory of melted flux liquids, **Physical Review B**, v. 39, n. 13, p. 9153 - 9174, 1989. 62
- [55] 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**, v. 60, n. 21, p. 2202 - 2205, 1988. 63
- [56] FISHER, D. S.; MATHEW, P. A. F.; HUSE, D. A., Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions and transport in type-II superconductores, **Physical Review B**, v. 43, n. 1, p. 130 - 159, 1991. 64
- [57] NELSON, D. R.; VINOKUR, V. M., Boson localization and correlated pinning of superconducting vortex arrays, **Physical Review B**, v. 48, n. 17, p. 13060 - 13097, 1993. 64
- [58] ANDERSON, P. W.; KIM, Y. B., Hard superconductivity: theory of the motion of Abrikosov flux lines, **Reviews of Modern Physics**, v. 36, n. 1, p. 39 - 43, 1964. 65
- [59] YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P.; SHAULOV, A., Magnetic relaxation in high-temperature superconductors, **Reviews of Modern Physics**, v. 68, n. 3, p. 911 - 949, 1996. 67
- [60] FEIGEL'MAN, M. V.; GESHKENBEIN, V. B.; LARKIN, A. I.; VINOKUR, V. M., Theory of collective flux creep, **Physical Review Letters**, v. 63, n. 20, p. 2303 - 2306, 1989. 67
- [61] MALOZEMOFF, A. P.; FISHER, M. P., Universality in the current decay and flux creep of Y-Ba-Cu-O high-temperature superconductors, **Physical Review B**, v. 42, n. 10, p. 733 - 736, 1990. 67
- [62] OBUKHOV, Y.V., The "paramagnetic" Meissner effect in superconductors, **Journal of Superconductivity**, v. 11, n. 6, p. 733 - 736, 1998. 68, 112
- [63] YUSHENG, H., Paramagnetic Meissner effect in high-T_c superconductors, **Science in China Series A: Mathematics**, v. 41, n. 6, p. 647 - 655, 1998. 68
- [64] SVEDLINDH, P.; NISKANE, K.; NORLING, P.; NORDBLAD, P.; LUNDGREN, L.; LÖNNBERG, L.; LUNDSTRÖM, T., Anti-Meissner effect in the BiSrCaCuO-system, **Physica C: Superconductivity**, v. 162-164, n. parte 2, p. 1365 - 1366, 1989. 68
- [65] KOPELEVICH, Y.; MOEHLECKE, S., Paramagnetic contribution to the reversible magnetization of Nb₃Pt, **Czechoslovak Journal of Physics**, v. 46, n. 2, p. 873 -

874, 1996. 68

- [66] THERENTIEV, A.; WATKINS, D. B.; LONG, L. E.; MORGAN, D. J.; KETTERSON, J. B., Paramagnetic relaxation and Wohllleben effect in field-cooled Nb thin films, **Physical Review B**, v. 60, n. 2, p. R761 - R764, 1999. 68, 69, 112
- [67] NAKAGAWA, M.; UTSUMI, S.; HIRAYAMA, T.; SUMIYAMA, A.; ODA, Y., Measurement of paramagnetic Meissner effect in s-wave superconductor, **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 177 - 181, n. parte 1, p. 533 - 534, 1998. 68
- [68] MINHAJ, M. S., M.; THOMPSON, D. J.; WENGER, L. E.; CHEN, J. T., Paramagnetic Meissner effect in a Niobium disk, **Physica C: Superconductivity**, v. 235 - 240, n. parte 4, p. 2519 - 2520, 1994. 68
- [69] THOMPSON, D. J.; WENGER, L. E.; CHEN, J. T., Paramagnetic Meissner effect in conventional Nb superconductors, **Journal of Low Temperature Physics**, v. 105, n. 3 - 4, p. 509 - 514, 1996. 68, 73, 74
- [70] PUST, L.; WENGER, L. E.; KOLISCHKA, M. R., Detailed investigation of the superconducting transition of niobium disks exhibiting the paramagnetic Meissner effect, **Physical Review B**, v. 58, n. 21, p. 14191 - 14194, 1998. 68
- [71] RIEDLING, S.; BRÄUCLE, G.; LUCHT, R.; RÖHBERG, K.; LÖHNEISEN, H. V.; CLAUSS, H.; ERB, A.; MÜLLER-VOGT, G., Observation of the Wohllleben effect in YBCO single crystals, **Physical Review B**, v. 49, n. 18, p. 13283 - 13286, 1994. 68
- [72] RYKOV, A. I.; TAJIMA, S.; KUSMARTSEV, F. V., High-field paramagnetic effect in large crystals of YBCO, **Physical Review B**, v. 55, n. 13, p. 8557 - 8563, 1997. 68
- [73] 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 YBCO films, **Physical Review B**, v. 69, n. 2, p. 024506 , 2004. 68
- [74] BRAUNISCH, W.; KNAUF, N.; KATAEV, V.; NEUHAUSEN, S.; GRÜTZ, A.; KOCK, A.; RODEN, B.; KHOMSKII, D.; WOHLLEBEN, D., Paramagnetic Meissner effect in Bi high-temperature superconductors, **Physical Review Letters**, v. 68, n. 12, p. 1908 - 1911, 1992. 68
- [75] ZHAO, J.; SURESH, B. V.; SEEHRA, M. S., Observation of metastable field-cooled magnetization in Y doped Bi (2212) superconductors, **Physica C:**

Superconductivity, v. 178, n. 4-6, p. 432 - 436, 1991. 68

- [76] KOSTIĆ, P.; VEAL, B., Paramagnetic Meissner effect in Nb, **Physical Review B**, v. 53, n. 2, p. 791 - 801, 1996. 68
- [77] THOMPSON, D. J.; MINHAI, S. M., Observation of Paramagnetic Meissner Effect in Niobium disks, **Physical Review Letters**, v. 75, n. 3, p. 529 - 532, 1995. 68
- [78] DIAS, F. T.; VIEIRA, V. N.; FALCK, A. L.; PUREUR, P.; Jr. PIMENTEL, J. L.; OBRADORS, X., Paramagnetic Meissner effect at high fields in YCaBaCuO single crystal and melt-textured YBaCuO, **Physica C: Superconductivity**, v. 470, n. 1, p. S111 - S112, 2010. 69
- [79] DIAS, F. T.; PUREUR, P.; Jr. RODRIGUES, P.; OBRADORS, X., Paramagnetic effect at low and high magnetic fields in melt-textured YBCO, **Physical Review B**, v. 70, n. 22, p. 224519, 2004. 70, 100, 112
- [80] KUSMARTSEV, F. V., Orbital glass, **Physical Letters A**, v. 169, n. 1-2, p. 108 - 114, 1992. 70
- [81] KOSHELEV, A. E.; LARKIN, A. I., Paramagnetic moment in field-cooled superconducting plates: Paramagnetic Meissner effect, **Physical Review B**, v. 52, n. 18, p. 13559 - 13562, 1995. 71, 72, 99
- [82] MOSHCHALCOV, V. V.; QIU, X.G.; BRUYNDONCX, V., Paramagnetic Meissner effect from the self-consistent solution of the Ginzburg-Landau equations, **Physical Review B**, v. 55, n. 17, p. 11793 - 11801, 1997. 72, 73
- [83] NIELSEN, A. P.; CAWTHORNE, A. B.; BARBADA, P.; WELLSTOOD, F. C.; LOBB, C. J.; NEWROCK, R. S.; FORRESTER, M. G., Paramagnetic Meissner effect in multiply-connected superconductors, **Physical Review B**, v. 62, n. 21, p. 14380 - 14383, 2000. 74, 75
- [84] Portal Universidade de São Paulo, **Laboratório de filmes finos**. fap01.if.usp.br/~lff/welcome.html. Acessado em 16-05-2015. 80
- [85] McELFRESH, M., **Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring quantum design's magnetic property measurement system**, Quantum Design, 1994. 84
- [86] OSBORN, J. A., Demagnetizing factors of the general ellipsoid, **Physical Review**, v. 67, n. 11-12, p. 351-357, 1945. 86

- [87] NISKANEN, K.; MAGNUSSON, J.; NORDBLAD, P.; SVEDLINDH, P.; ULLSTÖM, A-S.; LUNDSTRÖM, T., Anti-Meissner effect and low field magnetic relaxation in sintered Bi-2212, **Physica B: Condensed Matter**, v. 194-196, n. parte 2, p. 1549-1550, 1994. 111
- [88] CHUN, S. H.; MOON, S. H.; LEE, H. J.; JEONG, G. T.; KOH, G. H.; KHIM, Z. G., Increasing magnetic relaxation in granular high T_c superconductor, **Physica C: Superconductivity**, v. 185-189, n. parte 4, p. 2239-2240, 1991. 121