

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

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ NA
FORMA DE FILMES FINOS E MONODOMÍNIOS TEXTURIZADOS***

Moisés Leonardi de Almeida

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

Pelotas, março de 2011.

* Trabalho Financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

“O que não me mata imediatamente me fortalece.”

Friedrich Nietzsche

Agradecimentos

Agradeço a todos que, com seu apoio, amizade, incentivo e experiência profissional, tornaram possível a realização deste trabalho. Em especial agradeço:

- ❖ a Deus, por sempre me dar forças para mais um passo;
- ❖ ao professor Dr. Fábio Teixeira Dias, por confiar que eu seria capaz de desenvolver este trabalho, por toda dedicação, competência, profissionalismo e, sobretudo, paciência;
- ❖ aos pesquisadores Dr. Xavier Obradors e Dra. Teresa Puig, do *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB), pela doação dos dois filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ investigados neste trabalho;
- ❖ ao pesquisador Dr. Joan Josep Roa Rovira, do *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingenieria Metalúrgica*, sediado na Universidade de Barcelona, pelo fornecimento da amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizada neste projeto;
- ❖ ao professor Dr. Jacob Schaf pela realização das medidas magnéticas e por ter cedido o laboratório e os insumos necessários;
- ❖ a Paula Azambuja pela realização das medidas de transporte, úteis na caracterização dos materiais;
- ❖ ao professor Dr. Valdemar Vieira e à professora Dra. Letície Ferreira por todos conhecimentos compartilhados e pelas discussões enriquecedoras durante os seminários;
- ❖ aos professores Dr. Alexandre Diehl, Dr. Rudi Gaelzer e Dr. Victor Gonçalves, pelas disciplinas ministradas na pós-graduação;
- ❖ ao professor Dr. Paulo Pureur, pelo curso de Estado Sólido e por sua disponibilidade em ministrá-lo aqui na UFPel, além de colocar o Laboratório de Resistividade da UFRGS à disposição para as nossas medidas;
- ❖ aos meus colegas de mestrado, especialmente às amigas Anelise e Sandra, pelo bom convívio neste período;
- ❖ à CAPES, pelo fornecimento da bolsa de mestrado, imprescindível para a realização deste curso;

- ❖ aos amigos Elias, Inessa e Luiz por todo o companheirismo, incentivo e as constantes injeções de ânimo;
- ❖ aos meus amigos que não fazem a menor ideia do que está escrito nesta dissertação;
- ❖ e, por fim, agradeço a meus pais e a minha irmã por todo o amor, carinho, dedicação e compreensão pelas minhas muitas ausências.

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo experimental das propriedades magnéticas do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na forma de filmes finos e monodomínios texturizados. Foram investigados dois filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e uma amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os filmes finos foram cedidos pelo *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB), sediado na Universidade Autônoma de Barcelona, na Espanha e a amostra texturizada utilizada neste trabalho foi cedida pelo *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*, sediado na Universidade de Barcelona através de colaboração com a empresa Diopma, também da Espanha.

Foram realizadas medidas de magnetização segundo os procedimentos ZFC e FCC. Foram aplicados campos magnéticos entre 0 e 50 kOe na direção paralela aos planos de condução (planos *ab*) e ao longo do eixo cristalográfico *c*. Os resultados de magnetização FCC mostraram, em alguns casos, a ocorrência do efeito Meissner paramagnético. As características deste efeito se mostraram distintas de acordo com a escala de campos empregada. Em baixos campos magnéticos o efeito diminui sua intensidade à medida que o campo magnético é aumentado. Por outro lado, o efeito exibido em altos campos magnéticos é reforçado pelo aumento do campo. O efeito foi observado tanto nos filmes finos quanto na amostra texturizada. Os resultados são discutidos em termos de modelos baseados nas idéias de compressão de fluxo magnético no interior do supercondutor.

Foi investigado o comportamento da irreversibilidade magnética nas três amostras, com o campo magnético aplicado paralelamente aos planos de condução (planos *ab*) e também ao longo do eixo-*c*. Em todos os casos, o comportamento da linha de irreversibilidade magnética é descrito pela lei de potência prevista pelo modelo do *Flux Creep* Gigante para a dinâmica de fluxo no interior de um supercondutor. Os resultados comparativos nos levam a crer que amostra texturizada apresenta melhor potencial de aprisionamento de vórtices do que os filmes finos.

Abstract

An experimental study of magnetic properties of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor grown in the form of thin films and in melt-textured monodomain is presented in this work. The thin films were provided by the *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB), located in the *Universitat Autònoma de Barcelona*, Spain. The melt-textured sample used in this study was provided by the *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*, located in *Universitat de Barcelona*, Spain, through collaboration with the company Diopma, also Spain.

The magnetization measurements were performed according to the ZFC and FCC magnetization procedures. Magnetic fields from zero up to 50 kOe were applied parallel to the *ab* planes and along the *c*-axis. In some cases, the FCC magnetization results reveal the occurrence of the paramagnetic Meissner effect (PME), whose properties depend on the magnitude of the applied field. At low magnetic fields the effect reduces in intensity as magnetic field is increased. Moreover, in high fields the magnitude of paramagnetic moment increases when the field is augmented. The effect was observed both in the thin films and the melt-textured sample. We discuss our results in terms of models based on ideas from flux magnetic compression inside the superconductor.

We investigated the behavior of the magnetic irreversibility line in the three samples, with the magnetic field applied along the *ab* planes and the *c*-axis. In all cases, the irreversible magnetic behavior is described by the power law predicted in accordance with the giant flux creep model for flux dynamics inside a superconductor. The comparative results lead us to believe that melt-textured sample exhibit better vortex pinning potential than thin films.

Índice

Introdução

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

1.1 Introdução	13
1.2 Microestrutura do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	13
1.3 Anisotropia Planar	15
1.4 Síntese do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	16
1.4.1 Crescimento e Microestrutura de Amostras Sinterizadas	16
1.4.2 Métodos de Texturização por Fusão	20
1.4.2.1 Método Bridgman	22
1.4.2.2 Texturização pelo Método da Semente	23
1.4.2.3 Microestrutura dos Sistemas Texturizados	24
1.4.3 Crescimento e Microestrutura de Filmes Finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	25
1.4.3.1 <i>Dip Coating</i>	26
1.4.3.2 <i>Spin Coating</i>	27
1.4.3.3 Soluções com Trifluoroacetatos	27
1.4.3.4 Trifluoroacetato Anidrido como Solução Precursora	29
1.5 Propriedades Físicas do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	32
1.5.1 Propriedades de Transporte	33
1.5.2 Propriedades Magnéticas	34
1.6 Aplicações Tecnológicas	36

Capítulo 2 – Propriedades Magnéticas do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

2.1 Conceitos Básicos	38
2.1.1 Efeito Meissner	38
2.1.2 Supercondutores do Tipo I	39
2.1.3 Supercondutores do Tipo II	40
2.1.4 Estrutura de um vórtice	41
2.1.5 Parâmetro Ginzburg-Landau	42
2.1.6 A Rede de Vórtices de Abrikosov	43
2.1.7 Junções Josephson.....	44

2.1.8 Flux Pinning	44
2.1.9 Efeitos Dissipativos	45
2.1.10 Flux Creep	48
2.2 Linha de Irreversibilidade Magnética	49
2.2.1 Introdução	49
2.2.2 Modelos Teóricos para a Linha de Irreversibilidade Magnética ..	50
2.2.2.1 Flux Creep Gigante (<i>Giant Flux Creep</i>)	50
2.2.2.2 Vidro Supercondutor (<i>Superconducting Glass</i>)	52
2.2.2.3 Vidro de Vórtices (<i>Vortex Glass</i>)	55
2.2.2.4 Fusão da Rede de Vórtices (<i>Vortex Melting</i>)	57
2.3 Efeito Meissner Paramagnético	59
2.3.1 Introdução	59
2.3.2 Interpretações para o Efeito Meissner Paramagnético	61
2.3.2.1 O Modelo de Junções π	61
2.3.2.2 Compressão do Fluxo Magnético	62
2.3.2.3 Estado de Vórtice Gigante (<i>Giant Vortex State</i>)	63
2.3.2.4 Efeito de Superfície	64
2.3.2.5 Arranjos de Junções Josephson	64

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais

3.1 Filmes Finos	66
3.1.1 Crescimento dos Filmes	66
3.1.2 Caracterização	68
3.2 Amostra Texturizada de $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	71
3.2.1 Crescimento da Amostras	71
3.2.2 Caracterização	72
3.3 Medidas de Magnetização DC	75
3.3.1 Descrição e Funcionamento do Equipamento	75
3.3.2 Preparação das Amostras	78
3.3.3 Procedimento de Medida	73

Capítulo 4 – Comportamento Magnético do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ I: Magnetização ZFC e FCC

4.1 Introdução	82
4.2 Descrição das Amostras	82
4.3 Magnetização ZFC – Efeito de Blindagem	83
4.3.1 Campo Aplicado Paralelamente ao Plano-ab	83
4.3.2 Campo Aplicado Paralelamente ao Eixo-c	87
4.3.3 Comportamento da Magnetização ZFC em Função do Campo Magnético Aplicado	89
4.4 Magnetização FCC – Efeito Meissner Paramagnético	93
4.4.1 Regime de Baixos Campos Magnéticos	93
4.4.1.1 Campo Aplicado Paralelamente ao Plano ab	94
4.4.1.2 Campo Aplicado Paralelamente ao Eixo-c	96
4.4.2 Regime de Médios e Altos Campos Magnéticos	99
4.4.2.1 Campo Aplicado Paralelamente ao Plano ab	99
4.4.2.2 Campo Aplicado Paralelamente ao Eixo-c	103
4.4.3 Discussão dos Resultados	106
4.4.3.1 Regime de Baixos Campos Magnéticos	110
4.4.3.2 Regime de Médios e Altos Campos Magnéticos	112

Capítulo 5 – Comportamento Magnético do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ II: Linha de Irreversibilidade Magnética

5.1 Introdução	115
5.2 Obtenção da Temperatura de Irreversibilidade Magnética (T_{irr}) e da Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM)	115
5.3 Resultados Experimentais	116
5.3.1 Filme 1	116
5.3.2 Filme 2	120
5.3.3 Amostra Tex 30	123
5.4 Discussão dos Resultados	127

Conclusões

Referências

Introdução

O supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vem sendo amplamente estudado desde a sua descoberta em 1987. O aprimoramento das técnicas de crescimento de amostras vem assegurando os progressos obtidos.

As técnicas de sinterização convencional produzem amostras porosas, com inúmeras rachaduras, grãos orientados aleatoriamente e com fraca conectividade entre eles. A combinação destes fatores acarreta nos baixos valores de densidade de corrente crítica exibidos por estes materiais. As amostras crescidas com técnicas de texturização exibem, por sua vez, altos valores de densidade de corrente crítica. Os grãos supercondutores organizam-se na forma de longas placas alinhadas umas com as outras. Em virtude disso tem-se uma estrutura bastante densa, com grandes grãos e bem conectados entre si.

O supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ também pode ser crescido na forma de filmes finos. Recentemente o crescimento de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi impulsionado pela utilização do ácido anidrido trifluoroacético (TFAA) como solução precursora. Os filmes finos crescidos a partir do precursor TFAA exibem elevados valores para densidade de corrente crítica, baixa porosidade e grãos bem orientados. Estes materiais geralmente apresentam alto desempenho, similarmente aos resultados encontrados nas melhores amostras monocristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Desta forma, estes sistemas tornam-se muito atrativos tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

Além do domínio das técnicas de crescimento do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, é necessário compreender as propriedades físicas deste sistema, entre as quais se destacam as propriedades magnéticas. Através de medidas de magnetização FCC é possível evidenciar, sob determinadas condições, o efeito Meissner paramagnético (PME), que desafia uma das propriedades fundamentais da supercondutividade. Os intervalos de campo magnético nos quais o efeito é observado são bastante variáveis. Em alguns casos a magnetização é paramagnética em campos aplicados da ordem de alguns Oe. Já em outros casos, momentos paramagnéticos somente são detectados quando a intensidade de campo magnético atinge dezenas de kOe. O PME evidenciado no regime de baixos campos magnéticos, em alguns

casos chamado de Efeito Wohllleben, é enfraquecido à medida que o campo magnético torna-se mais intenso. Porém, no regime de altos campos magnéticos o PME é reforçado com o aumento do campo magnético aplicado.

Com a realização de medidas de magnetização segundo as prescrições ZFC e FCC é possível observar fortes efeitos de irreversibilidade magnética, que se devem ao aprisionamento de vórtices no interior do supercondutor. Abaixo de uma determinada temperatura, denominada temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), as curvas de magnetização apresentam comportamentos distintos. O diagrama de fases H versus T_{irr} dá origem à conhecida Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM). Abaixo da LIM os vórtices têm seu movimento fortemente diminuído pelos centros de aprisionamento, o que leva o sistema a apresentar um valor finito de densidade de corrente crítica. Entretanto, acima da LIM, o fluxo magnético pode se mover livremente, acarretando numa densidade de corrente crítica nula ou próxima disto. Desta forma, o estudo da linha de irreversibilidade magnética torna-se numa importante ferramenta para o entendimento da dinâmica de vórtices nos supercondutores.

Este trabalho trata de um estudo sobre o comportamento da magnetização do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescido na forma de filmes finos e em monodomínios texturizados e encontra-se dividido da seguinte forma:

O capítulo 1 trata do fenômeno da supercondutividade e do advento dos supercondutores de alta temperatura crítica, com destaque para o sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Além disso, é feita uma discussão acerca da microestrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e das técnicas de crescimento de amostras sinterizadas, texturizadas e na forma de filmes finos. O capítulo 1 ainda aborda algumas propriedades magnéticas e de transporte do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, finalizando com a apresentação de algumas aplicações tecnológicas dos supercondutores.

No capítulo 2 são discutidas algumas das principais propriedades magnéticas dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC's), destacando-se resultados experimentais obtidos para o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A discussão inicia-se com alguns conceitos fundamentais e essenciais para a caracterização magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e para o entendimento da dinâmica de fluxo magnético nos HTSC's. A seguir são descritos os principais aspectos teóricos empregados na interpretação da linha

de irreversibilidade magnética. O capítulo é concluído com uma breve discussão sobre o efeito Meissner paramagnético juntamente com alguns resultados experimentais sobre o tema.

O capítulo 3 detalha as técnicas experimentais empregadas no crescimento das amostras investigadas nesta dissertação e nas medidas de magnetização. O capítulo 3 ainda contempla resultados de histerese magnética, densidade de corrente crítica, resistividade elétrica e imagens de microscopia de luz polarizada e de microscopia eletrônica de varredura para as amostras investigadas.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos parte dos resultados referentes às medidas de magnetização. Os resultados estão organizados de acordo com a orientação de campo magnético (paralela ou perpendicularmente aos planos de condução) e com a intensidade de campo (baixa, intermediária e elevada). Investigamos o comportamento da magnetização ZFC (efeito de blindagem) e também o comportamento do efeito Meissner paramagnético exibido em algumas condições. Os resultados são discutidos em termos dos modelos existentes na literatura.

O capítulo 5 também trata do comportamento magnético, porém apresenta os resultados do estudo do comportamento irreversível da magnetização. A interpretação da linha de irreversibilidade magnética é feita em termos dos modelos usuais presentes na literatura.

Finalizando, são apresentadas as principais conclusões obtidas com este trabalho.

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

1.1 – Introdução

Desde que foi descoberto o fenômeno da supercondutividade em 1911 por Heike Kammerling Onnes, materiais supercondutores com elevados valores de temperatura crítica vêm sendo uma busca incessante por diversos grupos de pesquisa. Apesar de enormes esforços realizados, durante décadas nenhum aumento significativo na temperatura crítica T_c foi evidenciado, permanecendo em torno de 10K para os chamados supercondutores convencionais. Ligas supercondutoras com temperatura de transição pouco maiores foram sintetizadas. Entre elas, encontra-se a liga de Nb_3Ge [1] com $T_c \approx 22\text{K}$, detendo o recorde de temperatura crítica até então.

Em 1986, com a descoberta de Müller e Bednorz [2], uma nova classe de materiais supercondutores foi inaugurada, os chamados cupratos supercondutores. O material sintetizado, o $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, exibiu supercondutividade a 30K. O estudo destes sistemas teve grande impulso em 1987, através do trabalho de Wu et al. [3], com a substituição do lantânio pelo ítrio na fórmula de Müller e Bednorz. Este procedimento resultou na elevação do valor de T_c para aproximadamente 90K. Surgiu o supercondutor YBaCuO , que entrou para a história como o primeiro supercondutor com temperatura crítica superior à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77K). Estudos mais detalhados identificaram que a fase responsável pela supercondutividade em alta temperatura era a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [4], onde δ representa o desvio à estequiometria ideal para o oxigênio.

1.2 – Microestrutura do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) é do tipo perovskita com simetria ortorrômbica, supondo $\delta \approx 0$, e os valores típicos dos parâmetros de rede são $a = 3,82\text{Å}$, $b = 3,89\text{Å}$ e $c = 11,68\text{Å}$ [5]. A estrutura cristalina do supercondutor YBCO pode ser vista na figura 1.1 [6], a qual evidencia a acentuada anisotropia planar desde composto.

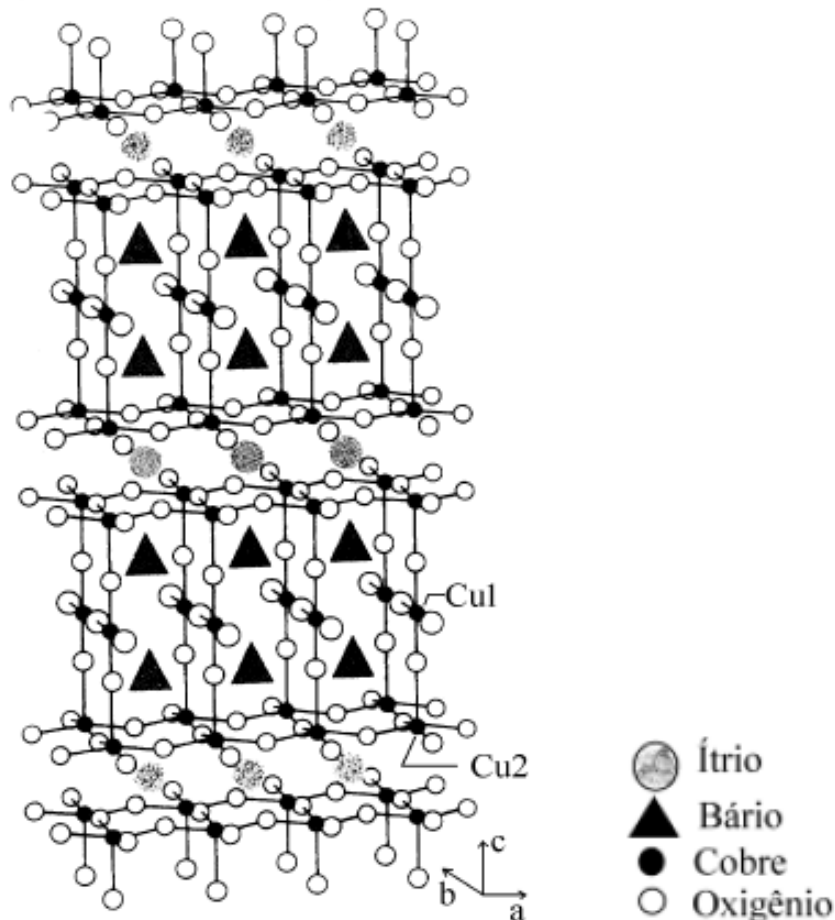


Figura 1.1 – Estrutura cristalina ortorrômbica do supercondutor YBCO [6].

A estrutura dominante consiste em dois planos $Cu-O_2$ separados por um plano formado por átomos de ítrio. Estes planos recebem o nome de planos de condução. As estruturas atômicas que separam dois planos duplos de $Cu-O_2$ são denominadas de reservatórios de carga e possuem átomos de bário, cobre e oxigênio. Portanto, no YBCO, os átomos de cobre desempenham dois papéis distintos. Dois átomos de cobre (Cu_2) por cela unitária encontram-se no plano $Cu-O_2$ ligados a cinco átomos de oxigênio. Um terceiro átomo de cobre (Cu_1) se faz presente na camada reservatório de carga ligado a quatro átomos de oxigênio, formando as cadeias unidimensionais de $Cu-O$ dispostas ao longo do eixo b . As camadas que formam os planos duplos de $Cu-O_2$ são separadas por uma distância de $3,4\text{\AA}$ enquanto que a distância entre sucessivos planos de condução é da ordem de 8\AA [6].

O conteúdo de oxigênio no YBCO pode variar de $x = 6$ a $x = 7$ átomos por cela unitária. As propriedades físicas do YBCO, em particular a temperatura de

transição para o estado supercondutor, dependem consideravelmente da quantidade de oxigênio, conforme indica a figura 1.2.

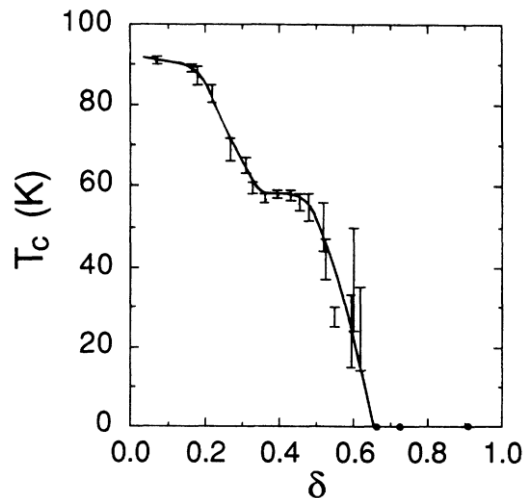


Figura 1.2 – Comportamento da temperatura crítica em função do conteúdo de oxigênio [7].

Numa situação de oxigenação ótima ($\delta \approx 0,07$), tem-se o maior valor de T_c , em torno de 93K. Por outro lado, T_c tende a zero quando $x \approx 6,35$ [7].

1.3– Anisotropia Planar

Uma característica típica dos cupratos supercondutores é a acentuada anisotropia planar. Isto se deve essencialmente à estrutura cristalina destes materiais. Os planos $Cu-O_2$ são excelentes condutores, porém, são separados por camadas de baixa condutividade. Então, é de se esperar uma acentuada anisotropia na resistividade elétrica.

A figura 1.3 mostra o comportamento da resistividade elétrica de um monocristal de YBCO ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c em função da temperatura [8].

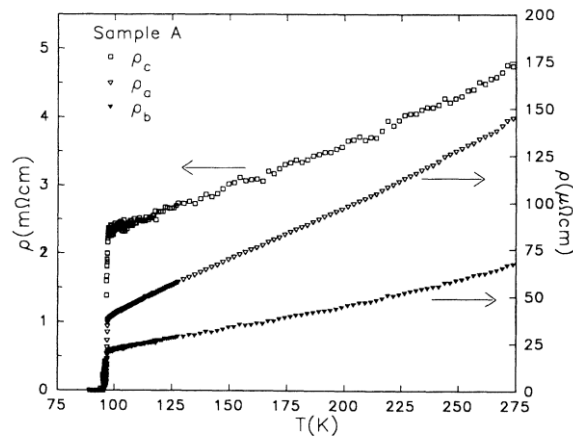


Figura 1.3 – Resistividade elétrica ao longo dos eixos *a*, *b* e *c* para uma amostra monocristalina de YBCO. [8]

Verifica-se que a resistividade ρ_a (eixo *a*) é duas vezes maior que a resistividade ρ_b (eixo *b*). Já ρ_c (eixo *c*) é 30 vezes maior que ρ_a e 75 vezes superior à resistividade do eixo *b*.

1.4 – Síntese do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

O interesse pelos óxidos supercondutores mobilizou pesquisadores de diversos centros de pesquisa. Além da alta temperatura crítica, a facilidade na preparação de amostras consiste num atrativo para o estudo destes sistemas.

O supercondutor YBCO pode ser sintetizado na forma de amostras policristalinas, monocristalinas e também na forma de filmes finos. As amostras policristalinas podem ser crescidas pelas técnicas de sinterização ou texturização.

1.4.1 – Crescimento e Microestrutura de Amostras Sinterizadas

As amostras sinterizadas são obtidas por uma reação de estado sólido, que envolve a mistura de pós de alta pureza de óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário (BaCO_3) e monóxido de cobre (CuO), obedecendo a reação:



Após serem misturados, os pós passam pelo processo de calcinação que ocorre entre 850°C e 950°C por um período que varia de 1 até 24 horas. Uma vez feita a prensagem, a amostra é sinterizada em 950°C (no ar ou em atmosfera de O₂) com posterior oxigenação em T ≈ 500°C, com o intuito de otimizar a temperatura crítica.

Um aspecto a ser destacado é a existência de uma transição de fase tetragonal para ortorrômbica em temperaturas da ordem de 700°C. Como a fase de alta temperatura é isolante, a amostra deve ser resfriada lentamente através desta transição estrutural, depois de finalizada a etapa de sinterização, para garantir a transformação completa para a fase ortorrômbica supercondutora.

Os materiais obtidos via sinterização convencional apresentam tamanhos de grão que variam desde alguns μm até, no máximo, algumas dezenas de μm. Em geral, as amostras sinterizadas são altamente porosas e possuem inúmeras rachaduras, como evidenciado na figura 1.4 [9]. Estas rachaduras geralmente são provenientes da transição da fase tetragonal para ortorrômbica [9].

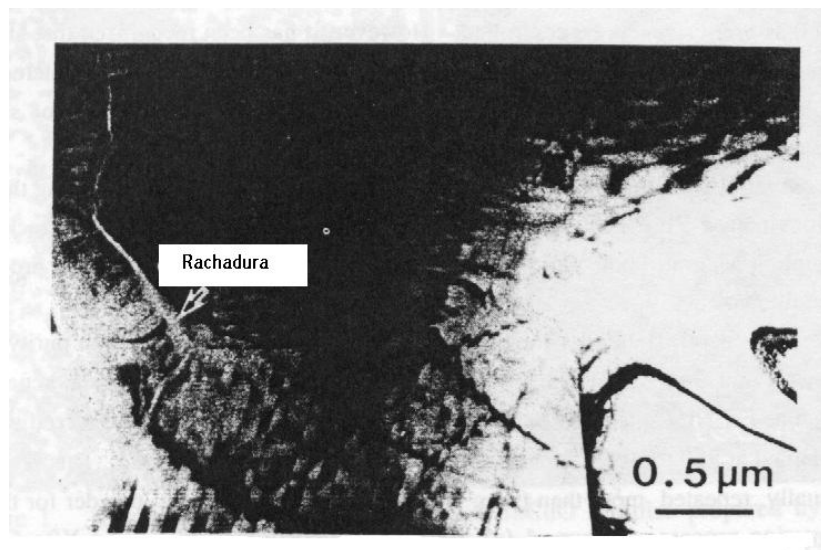


Figura 1.4 – Micrografia eletrônica de transmissão de uma amostra sinterizada de YBa₂Cu₃O_{7-δ} onde se observa uma rachadura na superfície, conforme indicado[9].

Outra característica microestrutural deste tipo de amostra é a orientação aleatória dos grãos supercondutores. A figura 1.5 apresenta uma imagem

obtida por microscopia eletrônica de varredura, no Centro de Microscopia da UFPel, para uma amostra sinterizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

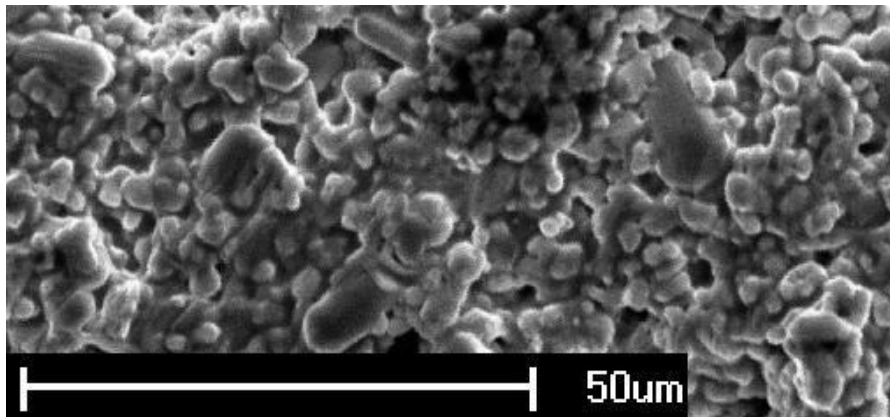


Figura 1.5 – Microscopia eletrônica de varredura de uma amostra sinterizada de YBCO.

Além da porosidade, das rachaduras e da desorientação dos grãos, a microestrutura do YBCO sinterizado também apresenta grãos pequenos com fraca conectividade. Estas duas últimas características afetam diretamente as propriedades de transporte eletrônico. O que torna os sistemas sinterizados pouco atrativos para aplicações tecnológicas são justamente os baixos valores de densidade de corrente crítica (J_c). A figura 1.6 compara a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado numa amostra de YBCO sinterizada e numa amostra monocristalina de YBCO em 77K [10].

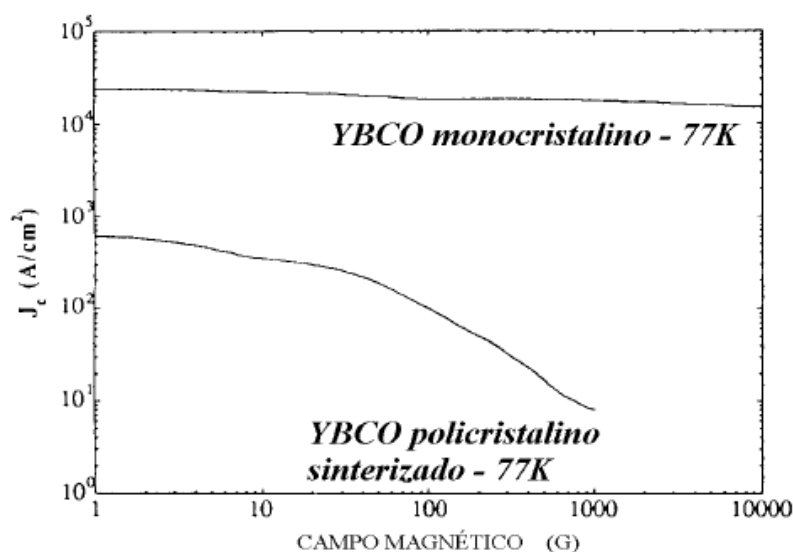
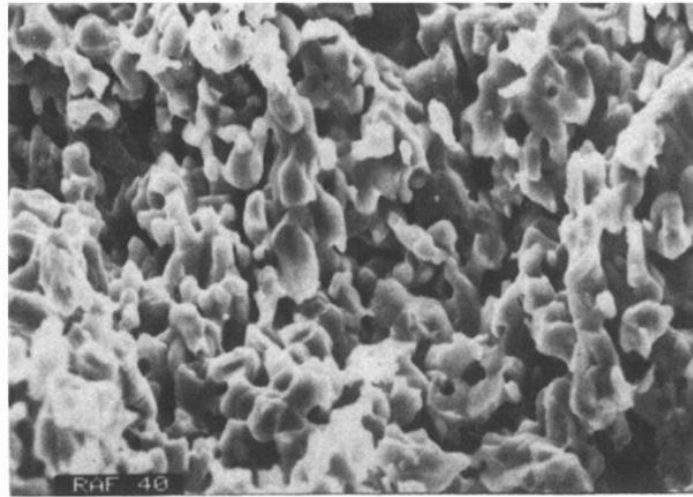


Figura 1.6 – Influência do campo magnético na densidade de corrente crítica para uma amostra sinterizada e uma amostra monocristalina de YBCO em 77K [10].

A análise da figura 1.6 permite-nos concluir que a densidade de corrente crítica em amostras monocristalinas de YBCO é pouco afetada pela presença de campo magnético externo, o que não se verifica em amostras sinterizadas, cujo valor se reduz drasticamente.

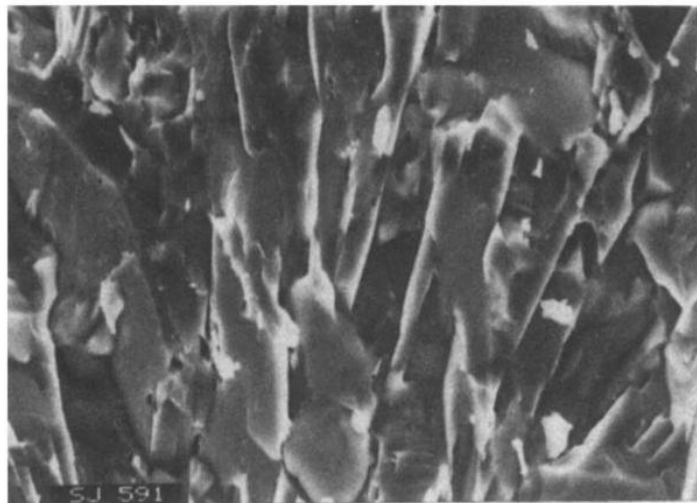
Os baixos valores de J_c das amostras policristalinas sinterizadas, quando comparados com os valores obtidos para amostras monocristalinas, levaram muitos pesquisadores a buscar soluções para os problemas que contribuem para estes baixos valores. A fraca conectividade entre os grãos supercondutores, gerada pelo acoplamento ineficiente dos planos de CuO_2 , é apontada como o principal limitante para o transporte de corrente.

As ligações fracas podem ser eliminadas, ou pelo menos reduzidas, através da formação de uma textura cristalográfica. O método de texturização no crescimento de amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi proposto inicialmente por S. Jin et al. em maio de 1988 no trabalho intitulado “*Melt-textured growth of polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with high transport J_c at 77K*” [11]. Os valores de corrente crítica apresentados aumentaram significativamente, saltando dos modestos 500 A/cm^2 para valores da ordem de 7400 A/cm^2 em 77K e $H = 0$. O tamanho dos grãos, antes medindo algumas dezenas de μm , elevou-se para $3000 \mu\text{m}$ de comprimento e com uma largura de aproximadamente $20 \mu\text{m}$. A figura 1.7 mostra claramente a diferença da microestrutura entre uma amostra de YBCO crescida por sinterização convencional e outra texturizada [11].



10 μm

(a)



10 μm

(b)

Figura 1.7 – Microestrutura de uma amostra de YBCO crescida por (a) sinterização e (b) texturização [11].

Vemos na figura 1.17 que a amostra texturizada consiste em longos grãos alinhados, formando placas que se empilham ao longo da mesma direção.

1.4.2 – Métodos de Texturização por Fusão

Diversas são as formas para a obtenção de amostras policristalinas texturizadas, porém nos limitaremos à técnica de texturização por fusão, onde se destacam o método Bridgman e a técnica da semente.

A texturização por fusão é o método mais utilizado para o crescimento de amostras texturizadas.

Na síntese do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, ou simplesmente Y123, temos duas importantes decomposições acima da temperatura de fusão parcial, em torno de $1010\text{ }^\circ\text{C}$ [12], dadas pelas seguintes reações:

1) $1010\text{ }^\circ\text{C} < T < 1300\text{ }^\circ\text{C}$



2) $1300\text{ }^\circ\text{C} < T < 1500\text{ }^\circ\text{C}$



Assim, logo acima de $1010\text{ }^\circ\text{C}$ o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se decompõe numa fase líquida e numa fase sólida, com estequiometria Y_2BaCuO_5 . Esta fase, denominada simplesmente de Y211, decompõe-se acima de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ e não apresenta propriedades supercondutoras. A figura 1.8 apresenta uma imagem de microscopia de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) onde podemos identificar a fase Y_2BaCuO_5 (Y211) [13].

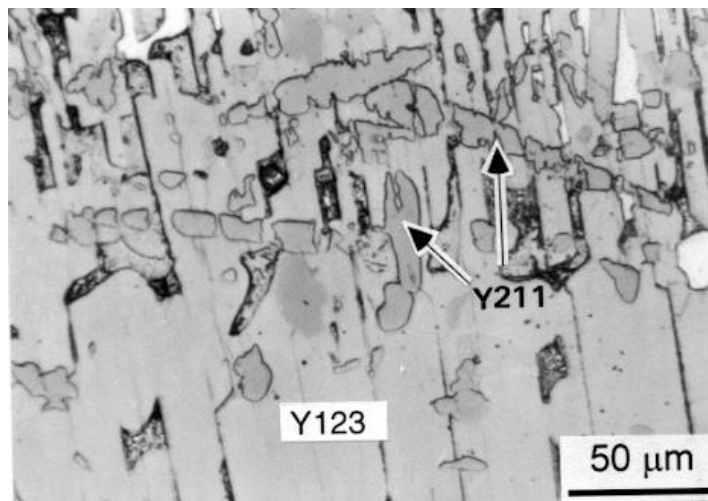


Figura 1.8 – Microscopia de uma amostra de YBCO evidenciando a presença da fase Y211 [13].

1.4.2.1 – Método Bridgman

O método Bridgman está entre os métodos mais utilizados para a síntese de amostras texturizadas com alto grau de alinhamento de grãos.

O método Bridgman consiste na excursão da amostra no interior de um forno, geralmente tubular, posicionado na vertical ou na horizontal, através de um gradiente térmico longitudinal na zona de aquecimento, o que acarreta na direcionalidade do crescimento. A taxa de excursão da amostra é, em geral, bastante lenta, tipicamente entre 1 e 3 mm/h, o que confere uma lenta solidificação e tornando este processo bastante demorado.

O composto precursor utilizado no crescimento pela técnica Bridgman pode ser simplesmente o pó da fase Y123 compactado ou uma amostra sinterizada, geralmente na forma de uma barra cilíndrica [14]. A figura 1.9 ilustra o princípio da texturização através do método Bridgman [15].

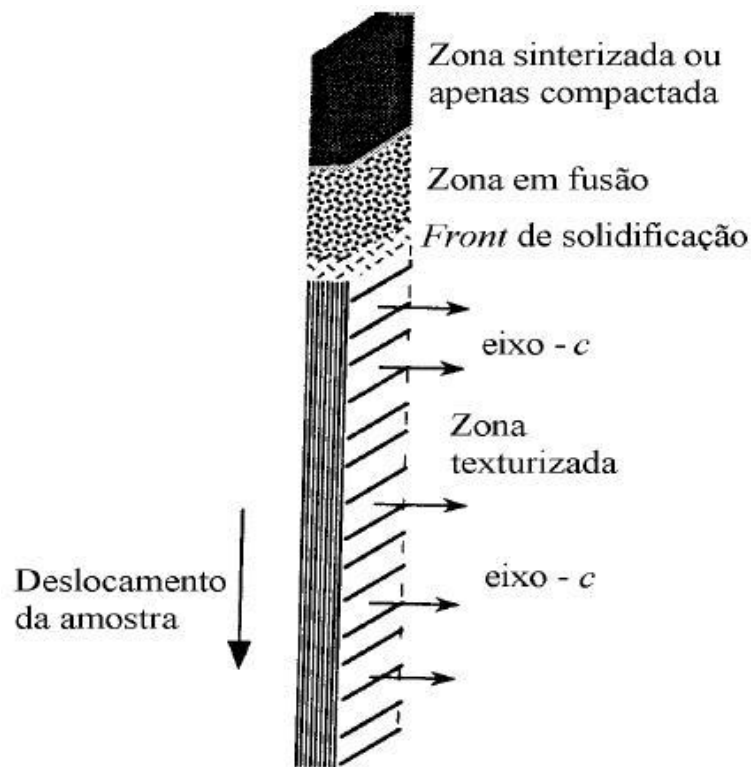


Figura 1.9 – Princípio de texturização via método Bridgman [15].

1.4.2.2 – Texturização pelo Método da Semente

Outra técnica utilizada para o crescimento de amostras texturizadas é o método da semente (*TSMT – top seeding melt-texturing*) [12, 16, 17, 18]. Em geral, a semente escolhida é um monocristal ou uma amostra texturizada com boa orientação cristalográfica. A semente é colocada acima da amostra precursora e serve para induzir o crescimento orientado, conforme indica a figura 1.10. A orientação da semente é escolhida de forma que seu eixo-c esteja perpendicular à superfície da amostra precursora.

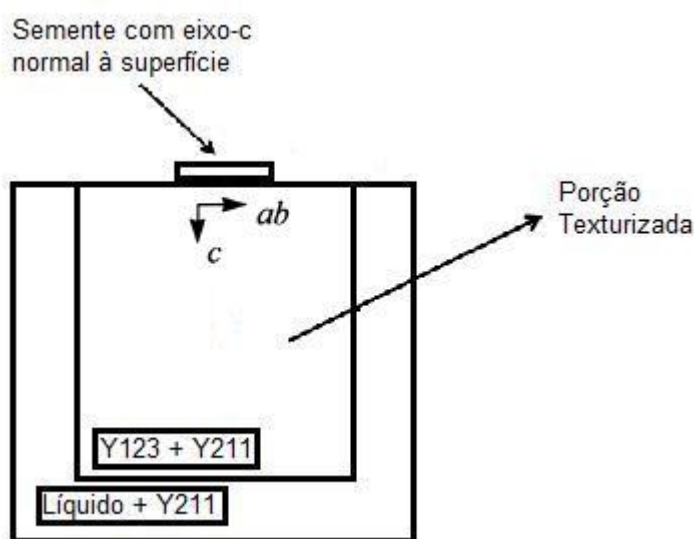


Figura 1.10 – Ilustração esquemática do crescimento de uma amostra texturizada pela técnica da semente.

Para a escolha da semente deve-se considerar o ponto de fusão desta e também da amostra precursora, pois a semente deve ter ponto de fusão superior ao da amostra precursora para não fundir ao longo do processo. Caso a semente funda, perde-se o controle sobre a orientação do crescimento, devido à perda da orientação cristalográfica da própria semente. Para o crescimento do YBCO texturizado, as sementes mais usadas são amostras monocristalinas ou texturizadas de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, cujas temperaturas de fusão são 1060°C e 1085°C , respectivamente.

A fase Y211 em excesso é expulsa para os lados e para a parte inferior da amostra à medida que a solidificação ocorre (avanço do *front* de crescimento).

O monodomínio orientado formado no final do processo é facilmente identificado, conforme mostra a figura 1.11 [18].

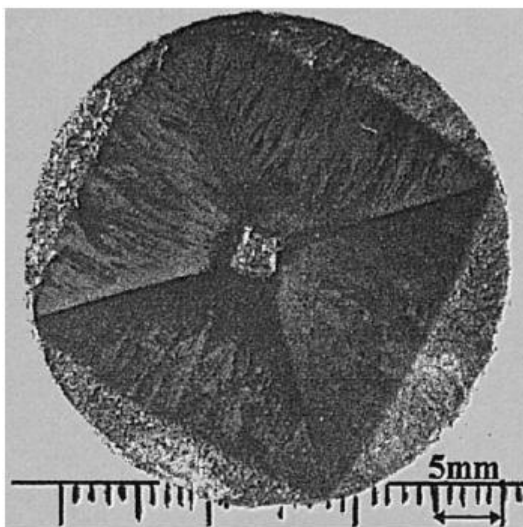


Figura 1.11 – Amostra de YBCO texturizada crescida pela técnica da semente, onde é possível perceber a região texturizada no centro e o excesso da fase Y211 lateralmente [18].

1.4.2.3 – Microestrutura dos Sistemas Texturizados

Os sistemas texturizados apresentam microestrutura complexa, envolvendo domínios orientados e fases não-supercondutoras, as quais podem ser adicionadas durante a preparação da amostra com a finalidade de melhorar as propriedades de transporte de corrente elétrica. Imagens de microscopia mostram que as condições impostas na preparação e no crescimento das amostras afetam sensivelmente a microestrutura da amostra sintetizada [11, 19].

A figura 1.12 [19] apresenta a microestrutura típica de uma amostra policristalina texturizada, onde podemos observar grãos orientados, relativos à fase supercondutora Y123. Também se observam inclusões da fase Y211 e a existência de contornos de grãos de baixo ângulo entre grãos adjacentes. Esta estrutura é encontrada em grande parte das amostras texturizadas independentemente da técnica de crescimento empregada.

A presença da fase Y211 (não supercondutora) melhora as propriedades magnéticas e de transporte dos sistemas texturizados, uma vez que esta fase atua de maneira eficaz como centro de aprisionamento de fluxo magnético.

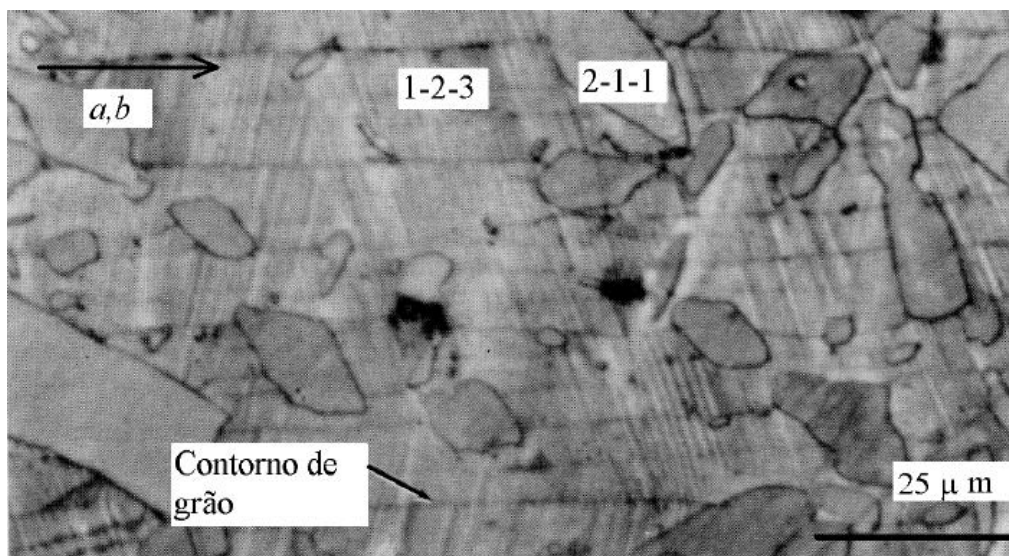


Figura 1.12 – Micrografia ótica de uma amostra texturizada de YBCO [19].

Micro-rachaduras e macro-rachaduras também são encontradas nas amostras texturizadas, as quais resultam da transição tetragonal-ortorrômbica e das condições de resfriamento da amostra durante o crescimento [9].

1.4.3 – 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. Muitas técnicas para deposição deste precursor no substrato podem ser utilizadas, tais como deposição iônica (*sputtering*), deposição química de vapor (CVD), deposição física de vapor (PVD). A técnica de deposição de solução química (CSD – *Chemical Solution Deposition*) surgiu recentemente como um método muito atrativo para a fabricação de filmes finos supercondutores, tendo em vista seu baixo custo de produção e os bons resultados obtidos [20, 21].

O processo de deposição do precursor no substrato pode ser feito mediante as técnicas de *dip coating* ou *spin coating*.

1.4.3.1 – Dip Coating

A técnica *dip coating* é uma das metodologias mais difundidas no crescimento de filmes finos. Este processo envolve a imersão do substrato em um reservatório que contenha a solução precursora (líquido) seguido por uma lenta retirada do substrato do recipiente. Com esta lenta retirada há a formação de uma camada da solução na superfície do substrato [22], conforme ilustra a figura 1.13.

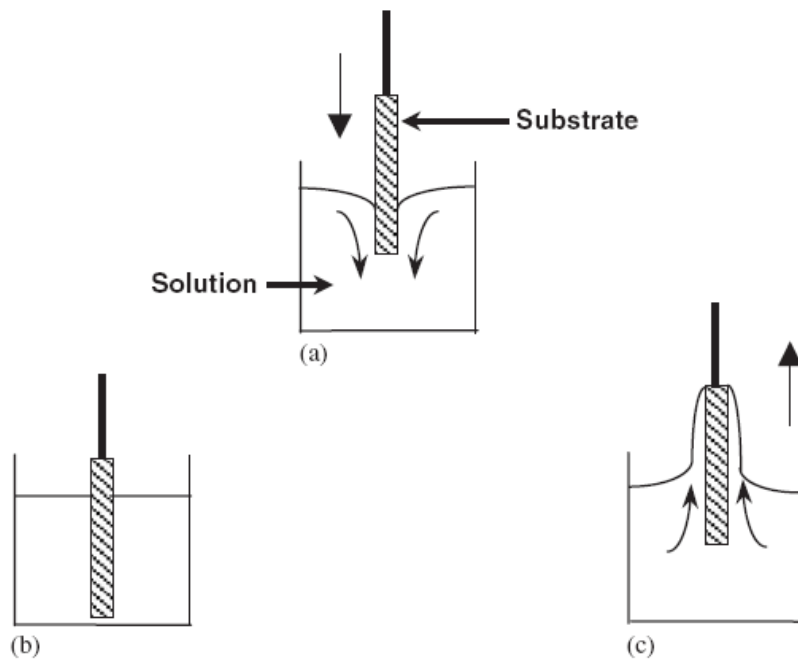


Fig.1.13 – Diagrama esquemático do processo dip coating: (a) imersão, (b) umidificação e (c) retirada do substrato [22].

A inserção e a retirada do substrato da solução devem ser feitas com velocidades controladas para assegurar a deposição do filme de forma uniforme.

Esta técnica é bastante utilizada na indústria para o crescimento de filmes finos e fitas supercondutoras de grandes comprimentos para aplicações tecnológicas.

1.4.3.2 – Spin Coating

A técnica *spin coating* consiste na deposição da solução precursora sobre um substrato plano, o qual é posto a girar em rotação controlada. A figura 1.14 representa esquematicamente a técnica *spin coating*.

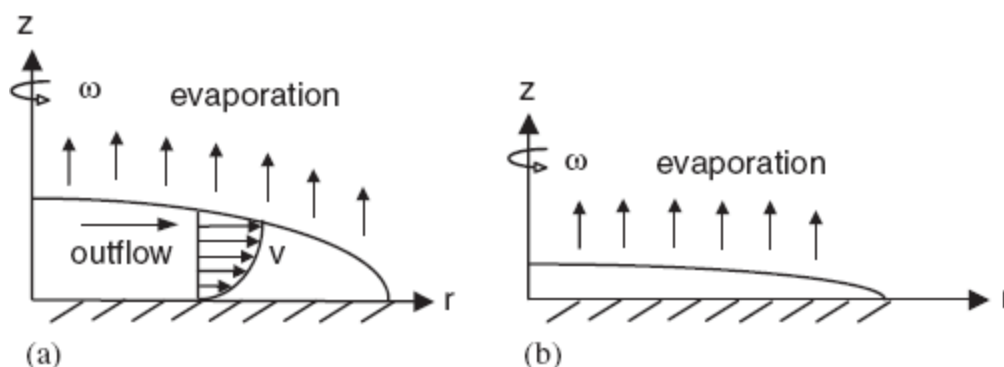
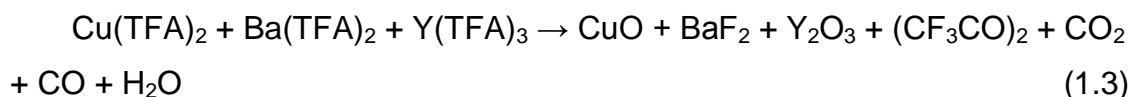


Fig. 1.14 – Representação esquemática da técnica spin coating: (a) solução precursora é depositada sobre o substrato e (b) devido à força centrífuga a solução precursora se espalha uniformemente sobre o mesmo [22].

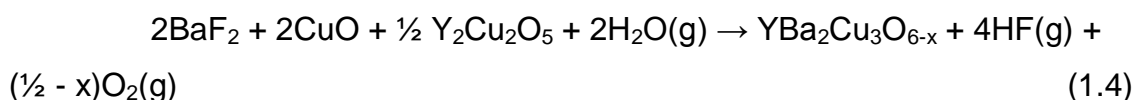
O substrato é posto a girar em altas velocidades, fazendo com que a solução se espalhe uniformemente sobre a superfície do substrato devido à força centrífuga. A espessura do filme depende da velocidade de rotação do substrato, bem como da viscosidade da solução precursora. Com o passar do tempo, parte do excesso é evaporado, como ilustra a figura 1.14 [22].

1.4.3.3 – Soluções com Trifluoroacetatos

Uma das rotas para o crescimento de filmes finos de YBCO foi desenvolvida recentemente usando a técnica MOD (*metallorganic decomposition*) e tendo o uso de trifluoroacetatos (*trifluoroacetate* - TFA) na solução precursora [20, 21, 23]. O procedimento TFA-MOD é muito atrativo pois o processo de pirólise leva a uma mistura homogênea de óxidos nanométricos e fases fluorídricas, como pode ser visto na reação 1.3 [20]:



A mistura obtida após a etapa de pirólise pode ser convertida em YBCO em temperaturas relativamente baixas, seguindo reação 1.4 [20]:



Isto se dá porque o precursor TFA forma BaF_2 , impedindo a formação de BaCO_3 (fase não supercondutora e estável acima da temperatura de 1000°C). Por sua vez, o BaF_2 se decompõe em uma atmosfera úmida em aproximadamente 550°C [21]. O crescimento de filmes finos epitaxiais de YBCO em substratos monocristalinos usando a metodologia TFA-MOD tem sido obtido por vários grupos de pesquisa, sendo que estes materiais exibem elevados valores de corrente crítica [20, 21, 23].

O processo de nucleação do YBCO ocorre em temperaturas entre 550°C e 650°C , mas sua dependência com a composição do substrato ainda é pouco entendida. Trabalhos recentes [20, 21] mostraram que o crescimento de filmes epitaxiais de alta qualidade requer o uso de baixas pressões de oxigênio ($P(\text{O}_2)$) para que seja possível o consequente crescimento em baixas temperaturas. Entretanto, verificou-se que o alinhamento dos grãos depende fortemente da temperatura de crescimento [21]. Sendo assim, a temperatura de crescimento é um parâmetro muito importante para a síntese de filmes de alta qualidade.

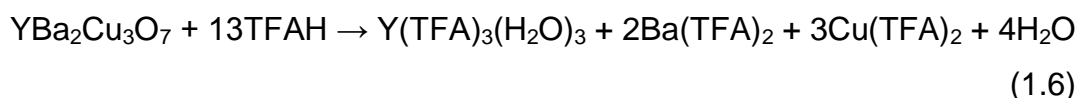
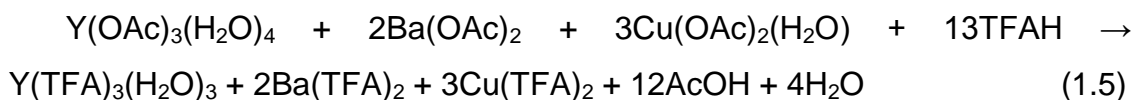
O crescimento epitaxial de filmes de YBCO envolve o transporte de uma pequena quantidade de H_2O na forma gasosa para a interface de crescimento e a correspondente difusão do ácido fluorídrico (HF) gasoso, proveniente da reação 1.4, para o exterior. Da análise da dependência da taxa de crescimento com a pressão $P(\text{H}_2\text{O})$, sugere-se que um fator limitante para o crescimento da fase YBCO é a remoção do HF do “front” de crescimento do filme [21]. Desta maneira, além da temperatura de crescimento, a pressão do vapor de água $P(\text{H}_2\text{O})$ e o fluxo dos gases no ambiente de crescimento também são

parâmetros muito importantes na microestrutura e na densidade de corrente crítica de filmes finos de YBCO. A dependência destes parâmetros com a qualidade dos filmes finos de YBCO pode ser conferida de maneira detalhada no trabalho de Puig et al. [21].

1.4.3.4 –Trifluoroacetato Anidrido como Solução Precursora

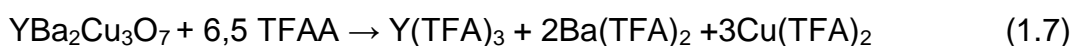
Uma rota alternativa para a síntese de filmes finos de YBCO é a substituição do ácido trifluoroacético (TFAH) pelo ácido anidrido trifluoroacético (TFAA) na obtenção da solução precursora [24, 25].

A preparação de soluções com trifluoroacetatos pode ser realizada a partir de acetatos precursores, dada pela reação 1.5, ou pela reação do pó de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ comercial com ácido trifluoroacético (TFAH) mostrada na reação 1.6. Em ambos os casos, uma certa quantidade de água é gerada, fazendo com que seja necessária uma etapa de purificação da solução [20, 21, 24, 25]. A formação de H_2O é evidenciada pelas reações 1.5 e 1.6 [24]:



Mesmo após a purificação evidencia-se a presença de água, na ordem de 0,2% em peso, ou seja, 2000ppm de água ainda são detectadas na reação 1.5. Na solução preparada com pó de YBCO e TFAH (reação 1.6) podem ser detectados até 3000ppm de água [24].

Para superar este obstáculo foi desenvolvida uma reação do pó de YBCO com ácido anidrido trifluoroacético (TFAA) descrita pela reação 1.7 [24]:



A mistura dos compostos trifluoroacetatos pode ser obtida com baixíssimo conteúdo de água (menos de 0,01% em peso, ou 100ppm), não sendo necessária uma etapa de purificação [24, 25]. Além disto, dada a pureza da solução obtida, o tempo de pirólise é significativamente reduzido, o que, por sua vez, reduz drasticamente o tempo de preparo dos filmes finos e torna este procedimento muito eficaz [24].

Em um interessante trabalho de Roma et al. [24], foi feita a deposição da solução em um substrato monocristalino de LaAlO_3 (LAO) através da técnica *spin coating*, com velocidade de rotação de 6000 rpm e aceleração de 6000 rpm/s, e pela técnica *dip coating*, com velocidade de retirada do substrato da solução entre 1,3-25,4 cm/min. O filme precursor foi decomposto por um processo de pirólise em uma atmosfera úmida de O_2 , seguindo o perfil apresentado na figura 1.15.

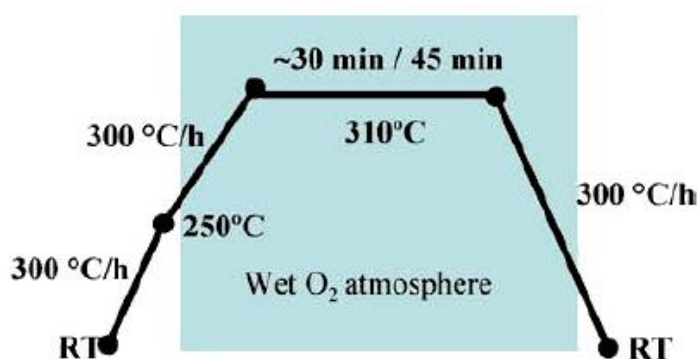


Fig.1.15 – Tratamento térmico do processo de pirólise em uma atmosfera úmida de O_2 [24].

Após a etapa de pirólise, o filme foi crescido em uma temperatura de 795°C em uma atmosfera de Ar, seguido de oxigenação, a qual assegura as propriedades supercondutoras do filme. Após o crescimento, a espessura do filme se situou entre 250 nm e 350 nm.

Medidas de difração de raios-X evidenciam o crescimento epitaxial do filme, mostrando que apenas ocorrem reflexões nos planos (00l), não havendo também impurezas presentes, conforme visto na figura 1.16 [24].

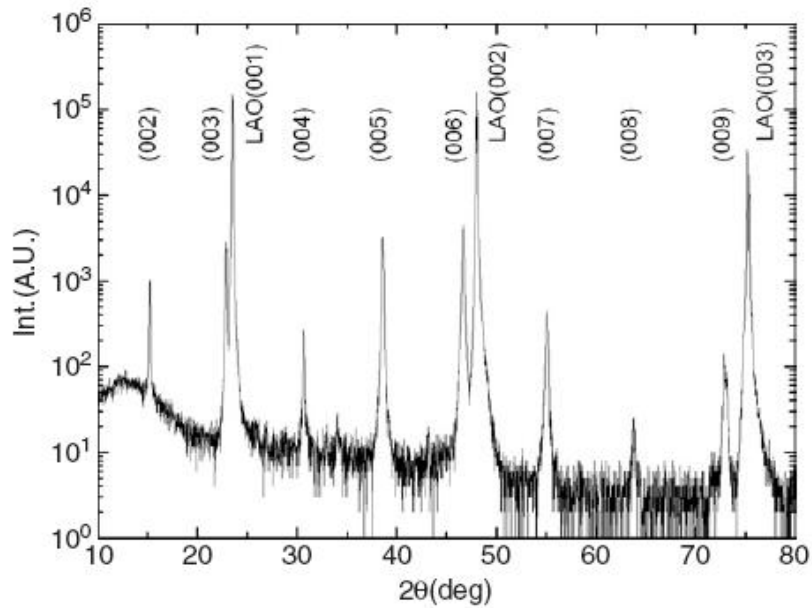


Fig. 1.16 – Difração de raios-X de um filme de YBCO depositado em um substrato de LaAlO_3 (LAO) [24].

Na figura 1.17 [24] é apresentada uma imagem de microscopia que retrata a baixa porosidade do filme e grãos bem orientados, tendo o eixo-c na direção perpendicular ao substrato.

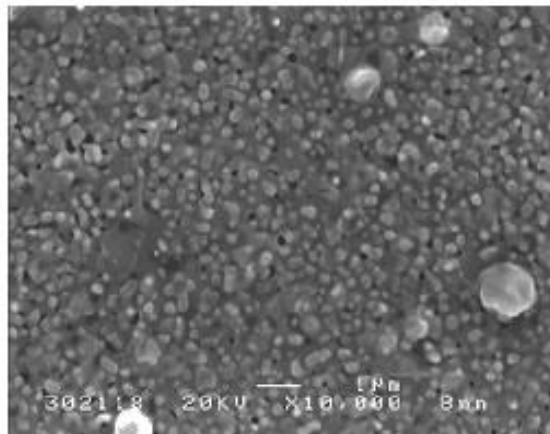


Fig. 1.17 – Imagem de SEM para o filme de YBCO crescido no substrato de LAO [24].

A ausência de poros na matriz supercondutora também pode ser evidenciada analisando a dependência da densidade de corrente crítica e da resistividade elétrica em função da temperatura, como ilustrado na figura 1.18 [24].

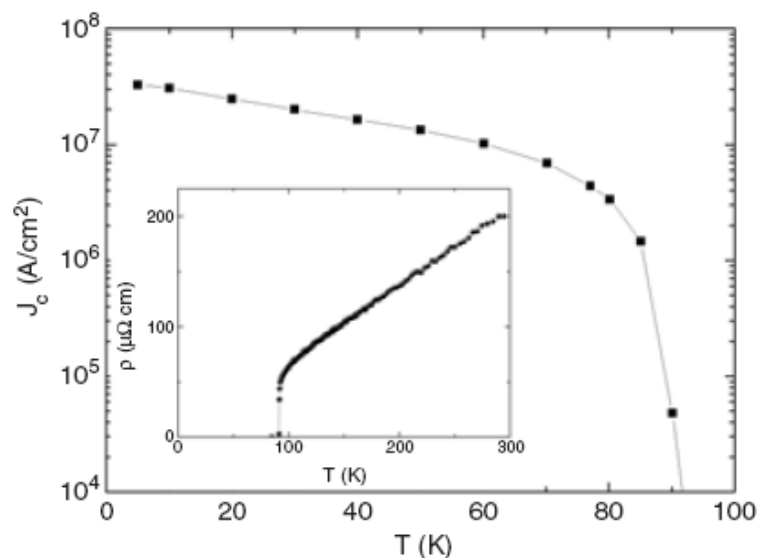


Fig. 1.18 – Dependência da densidade de corrente crítica e da resistividade elétrica com a temperatura para um filme de YBCO [24].

Da figura 1.18 pode-se verificar que a temperatura crítica é de aproximadamente 92K, atestando uma boa oxigenação do filme. Os resultados geralmente indicam que os filmes crescidos com a solução trifluoroacetato anidrido (TFAA) apresentam ótimos resultados, com uma elevada performance e baixa porosidade, similarmente aos resultados encontrados nas melhores amostras monocristalinas de YBCO [24].

Desta forma, o uso do precursor trifluoroacetato anidrido representa uma grande evolução na síntese de filmes finos de YBCO, tornando-os muito atrativos tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico.

1.5 – Propriedades Físicas do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

As propriedades físicas dos supercondutores são fortemente afetadas pela técnica de crescimento utilizada na síntese do material e pelas condições nas quais se dá o preparo do mesmo. Amostras crescidas sob a forma de filmes finos estão entre as que apresentam os melhores resultados.

1.5.1 – Propriedades de Transporte

A figura 1.19 apresenta a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para um filme fino de YBCO [26], onde se observa uma estreita transição para o estado supercondutor.

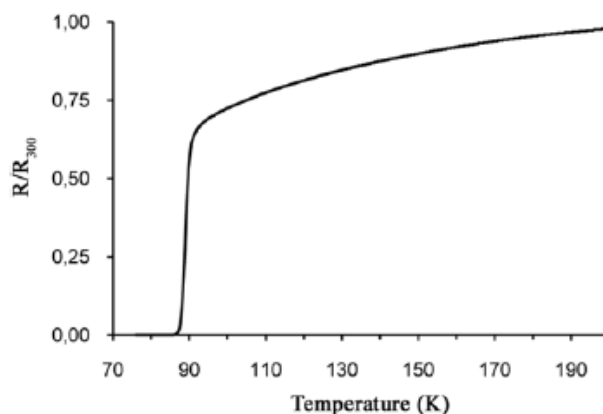


Figura 1.19 – Dependência de resistividade elétrica normalizada com a temperatura para um filme fino de YBCO [26].

Com filmes finos são obtidos os máximos valores para a densidade de corrente crítica, como indica a figura 1.20 [19], a qual apresenta uma análise comparativa da dependência de J_c com o campo magnético na temperatura de 77K para amostras de YBCO crescidas com técnicas distintas.

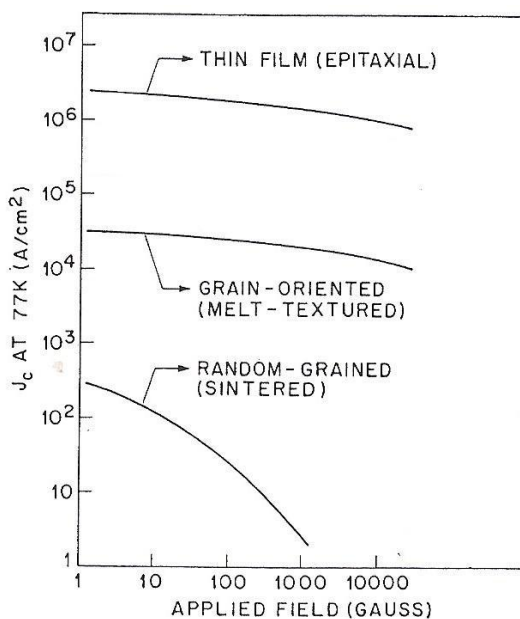


Figura 1.20 – Valores de J_c em 77K para diversas amostras de YBCO em função do campo magnético aplicado [19].

Além disso, da figura 1.20 podemos notar uma redução na dependência de J_c com o campo magnético para filmes finos em comparação com os resultados para as amostras policristalinas sinterizadas. Esta redução na dependência da corrente crítica com o campo aplicado também foi verificada no trabalho de Kechik et al. [27], conforme ilustrado na figura 1.21.

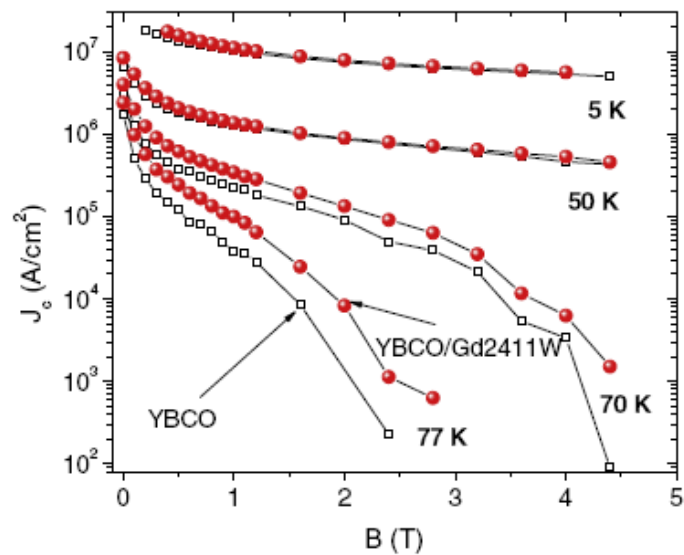


Figura 1.21 – Dependência da densidade de corrente crítica com o campo magnético para filmes finos de YBCO em diferentes temperaturas [27].

Na figura 1.21 estão representados resultados para um filme fino de YBCO puro e para um filme fino de YBCO que teve centros de aprisionamento de vórtices adicionados artificialmente.

1.5.2 – Propriedades Magnéticas

Em amostras monocristalinas, policristalinas e na forma de filmes finos, o campo magnético reduz a temperatura na qual ocorre a transição da fase normal para a fase supercondutora. Em filmes finos este comportamento está representado pela figura 1.22 [28].

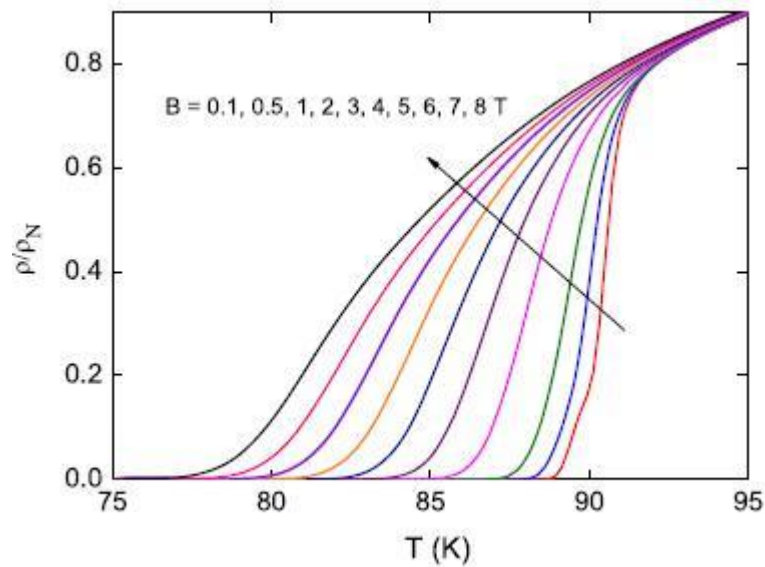


Figura 1.22 – Dependência da resistividade elétrica normalizada de um filme fino de YBCO com a temperatura para diversos valores de campos magnéticos aplicados [28].

Já a figura 1.23 apresenta uma curva de histerese magnética em 77K e em temperatura ambiente para um filme fino de YBCO dopado com 5% de YFeO₃, o que acarreta em elevados valores de J_c geralmente encontrados nestes sistemas.

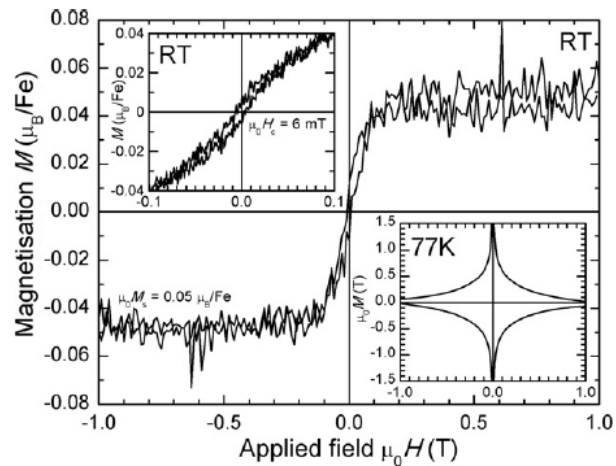


Figura 1.23 – Curvas de histerese magnética para um filme fino de YBCO dopado com 5% de YFeO₃ em temperatura ambiente (RT) e em 77K [29].

Outras propriedades magnéticas do YBCO serão discutidas no capítulo 2, no qual será feita uma revisão das propriedades magnéticas do supercondutor YBCO.

1.6 – Aplicações Tecnológicas

As aplicações tecnológicas dos supercondutores de alta temperatura crítica ganharam novo fôlego com o aprimoramento e domínio das técnicas de crescimento destes materiais. As aplicações se baseiam, muitas vezes, na elevada densidade de corrente crítica exibida por estes materiais.

De acordo com Murakami [30] as aplicações tecnológicas dos supercondutores podem ser divididas em dois grupos:

- Aplicações passivas: envolvem bombas criogênicas, sistemas de transmissão de potência, motores de histerese, equipamentos de levitação e blindagem magnética;
- Aplicações como magnetos: envolvem magnetos quase permanentes, trem Maglev e dispositivos de magnetização.

Nas aplicações como magnetos o próprio supercondutor atua como principal fonte geradora de campo magnético, ao passo que nas aplicações passivas, o campo magnético provém de uma fonte externa.

A aplicação tecnológica dos supercondutores de alta temperatura crítica foi bastante beneficiada com o advento de novas técnicas de fabricação de amostras, visto que materiais com propriedades físicas mais robustas frente à aplicação de campos magnéticos puderam ser desenvolvidos, bem como com maior capacidade de transportar altos valores de corrente elétrica e com rendimento extremamente eficaz.

A utilização prática de fios e fitas supercondutoras vem sendo amplamente implementada. Os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica são quebradiços e não podem ser extrusados na forma de fios, como é feito com as ligas de Nb-Ti, por exemplo. Assim, para a obtenção de cupratos supercondutores na forma de fios e fitas usa-se a técnica PIT (*Powder-in-tube*) [32]. O procedimento consiste em reduzir o material a pó e colocá-lo num tubo metálico. Estando o pó bem compactado, o tubo é extrusado na forma de fio. Após está etapa, ocorre o cozimento do fio em alta temperatura, produzindo a sinterização do material em seu interior [32]. Esta técnica foi empregada no YBCO, porém, devido às ligações fracas entre os grãos supercondutores, bem

com a disposição aleatória dos mesmos, a densidade de corrente crítica obtida geralmente é baixa, sendo pouco atrativa para aplicações tecnológicas.

Uma variante desta técnica tem sido aplicada a fios de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8-x}$ (BISCCO - 2212). Neste caso, um fio PIT com cerca de 1 mm de diâmetro é passado em uma laminador até a obtenção de uma fina fita. Nesta fita os grãos estão fortemente orientados, melhorando consideravelmente a ligação intergranular após o cozimento [32].

O processo de laminação permite que sejam obtidas estruturas multifilamentares. Reunindo algumas dezenas de fios PIT com cerca de 1 mm de diâmetro pode-se formar fitas com cerca de 4 mm de largura e 0,2 mm de espessura. Na figura 1.24 está ilustrada uma fita do supercondutor Bi – 2212, cuja flexibilização é suficiente para se produzirem bobinas para a geração de campo magnético [32].

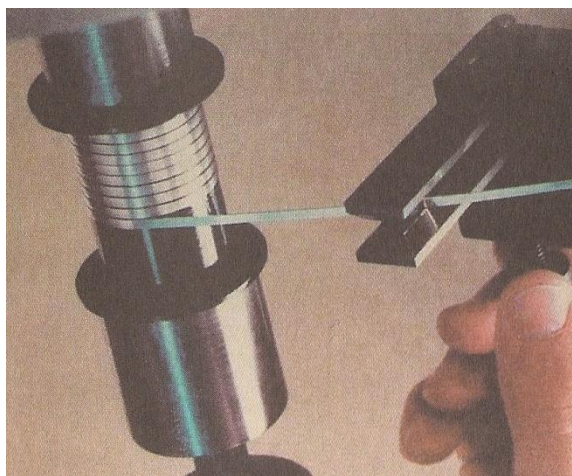


Figura 1.24 – Fita de Bi-2212 revestida com prata, cuja flexibilidade permite o enrolamento na forma de bobinas para a geração de campos magnéticos elevados [32].

Tais fitas suportam correntes críticas elevadas sob altos campos magnéticos aplicados, porém somente em temperaturas inferiores a 30K, razão pela qual o uso comercial destas fitas supercondutoras é bastante limitado e pouco atrativo.

Capítulo 2 – Propriedades Magnéticas do Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

2.1 – Conceitos Básicos

2.1.1 – Efeito Meissner

Em 1933 Meissner e Ochsenfeld descobriram uma propriedade muito importante do estado supercondutor. Estudando o comportamento magnético de uma amostra de estanho em função da temperatura e do campo magnético aplicado, eles descobriram que o fluxo magnético era expelido do interior da amostra supercondutora quando esta era resfriada abaixo da temperatura crítica, como ilustra a figura 2.1 [31].

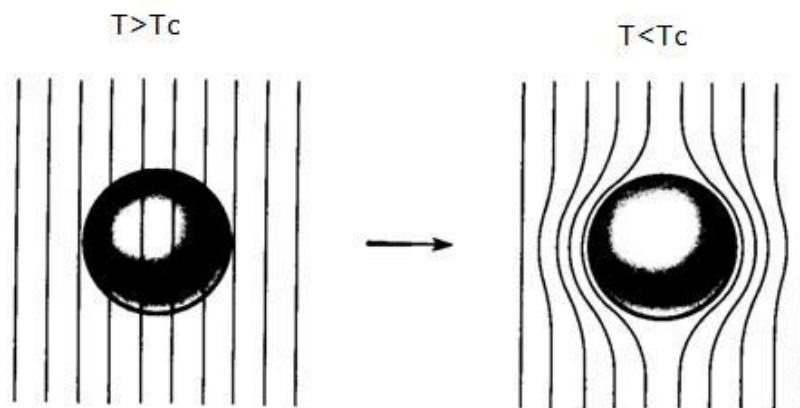


Figura 2.1 – Expulsão do fluxo magnético do interior de uma amostra supercondutora à medida que esta transita para o estado supercondutor [31].

Este fenômeno acabou sendo conhecido como efeito Meissner [31, 32]. Desta maneira, devido à expulsão do fluxo magnético do interior da amostra, dizemos que um supercondutor comporta-se como um diamagneto.

A indução magnética \vec{B} no SI é dada por

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}), \quad (2.1)$$

onde \vec{M} é a magnetização, \vec{H} é a intensidade do campo magnético e $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$ é a permeabilidade do vácuo.

No interior do supercondutor temos

$$\vec{B} = 0, \quad (2.2)$$

que resulta em

$$\vec{M} = -\vec{H} . \quad (2.3)$$

Sendo assim, a susceptibilidade magnética tem como valor

$$\chi = -1 . \quad (2.4)$$

Logo, o estado supercondutor se caracteriza por exibir um diamagnetismo perfeito.

Quanto ao comportamento magnético, os supercondutores podem ser classificados em tipo I e tipo II.

2.1.2 – Supercondutores do Tipo I

Os supercondutores do tipo I apresentam os estados Meissner e normal. Deste modo, abaixo da temperatura crítica T_C e para um campo magnético externo H inferior ao valor crítico H_C , nenhum fluxo magnético penetra no interior do material. Quando o campo magnético excede o valor crítico o material transita para o estado normal. A figura 2.2 ilustra o comportamento da magnetização M em função do campo magnético aplicado para supercondutores do tipo I.

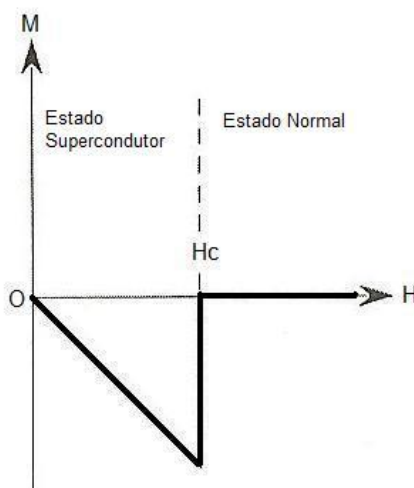


Figura 2.2 – Comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado para supercondutores do tipo I.

2.1.3 – Supercondutores do Tipo II

Os supercondutores do tipo II apresentam o estado Meissner, ou seja, a expulsão total do fluxo magnético do interior do material, até um valor de campo magnético definido como campo crítico inferior H_{c1} . Acima deste valor de campo aplicado, o fluxo penetra parcialmente na amostra até um valor de campo magnético definido como campo crítico superior H_{c2} . Entre H_{c1} e H_{c2} o campo magnético penetra na amostra na forma de finas estruturas filamentosas denominadas vórtices, razão pela qual denomina-se este estado como estado de vórtices, ou estado misto. Acima do campo crítico superior o material transiciona para o estado normal.

Nos supercondutores do tipo II os campos críticos variam com a temperatura de acordo com o diagrama de fases apresentado na figura 2.3 [31].

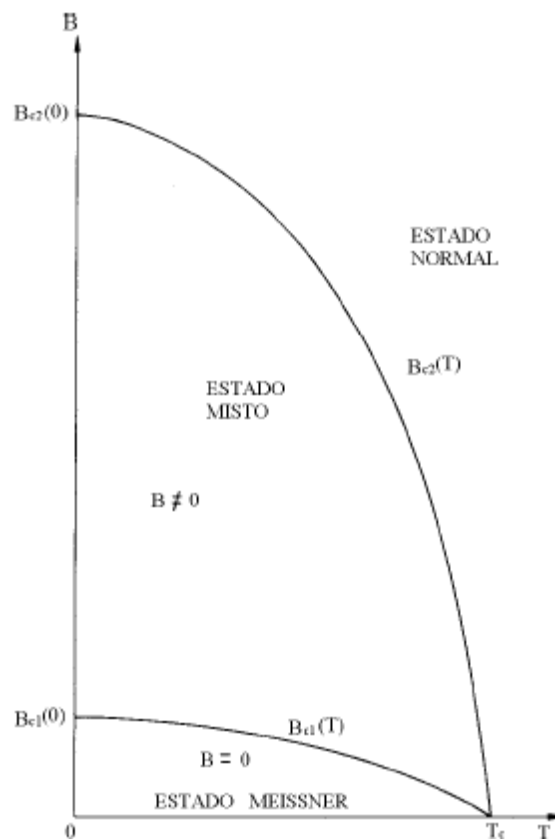


Figura 2.3 – Diagrama de fases para um supercondutor do tipo II [31].

Convém notar que o diagrama da figura 2.3 está expresso em função da indução magnética \vec{B} . A equação 2.1 apresenta a relação entre a indução magnética e o campo magnético externo \vec{H} .

2.1.4 – Estrutura de um Vórtice

No estado misto a penetração do fluxo magnético no interior do supercondutor ocorre na forma de uma estrutura cilíndrica longa e orientada paralelamente às linhas de indução do campo magnético aplicado. Esta estrutura cilíndrica é constituída por um núcleo normal, também chamado de caroço normal, cujo raio é igual ao comprimento de coerência ξ . Nesta região a supercondutividade é suprimida. Em torno deste caroço circulam supercorrentes de blindagem, as quais se distribuem numa espessura do material denominada de comprimento de penetração λ . Estas correntes blindam o campo magnético em pontos afastados do eixo do cilindro. Toda esta estrutura recebe o nome de vórtice e está esquematizada na figura 2.4 [32].

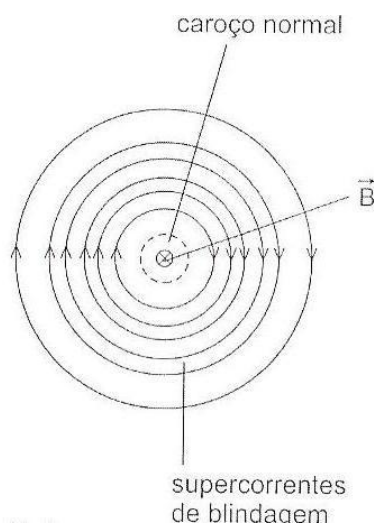


Figura 2.4 – Representação esquemática de um vórtice, o qual é formado por um caroço normal circundado por supercorrentes de blindagem [32].

Um aspecto notável dos vórtices é que cada um deles é atravessado exatamente por um quantum de fluxo magnético, o qual é dado por

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2 . \quad (2.5)$$

Como no caroço normal a supercondutividade é suprimida, também podemos esperar que nesta região o parâmetro de ordem supercondutor, bem como a densidade de superpartículas (n_s), sejam suprimidos. A figura 2.5 ilustra a relação entre o comprimento de coerência e a densidade de superpartículas, e também a relação entre o comprimento de penetração e a indução magnética para um vórtice isolado [33].

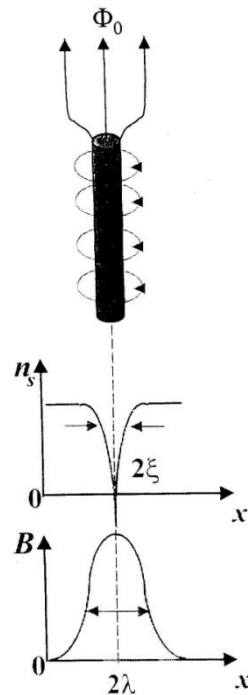


Figura 2.5 – Variação espacial da densidade de superpartículas e da indução magnética em um vórtice [33].

Para o supercondutor YBCO, o comprimento de coerência ξ é de aproximadamente 10\AA , enquanto que o comprimento de penetração λ é tipicamente da ordem de 4000\AA [31].

2.1.5 – Parâmetro Ginzburg-Landau

A razão entre o comprimento de penetração λ e o comprimento de coerência ξ é definida como parâmetro Ginzburg-Landau, designado por κ , ou seja,

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} . \quad (2.6)$$

Através deste importante parâmetro podemos distinguir os supercondutores do tipo I dos supercondutores do tipo II.

Se um supercondutor apresenta $\kappa < 0,7$, trata-se de um supercondutor do tipo I. No entanto, sistemas com $\kappa > 0,7$ são configurados como de supercondutores do tipo II.

2.1.6 – A Rede de Vórtices de Abrikosov

Conforme descrito na seção 2.1.3, quando o supercondutor se encontra no estado misto o campo magnético penetra parcialmente no material na forma de vórtices. No entanto, as supercorrentes de blindagem de um vórtice interagem com as supercorrentes de blindagem antiparalelas de outro vórtice próximo, resultando na repulsão mútua entre os mesmos [34], como ilustrado na figura 2.6 [32].

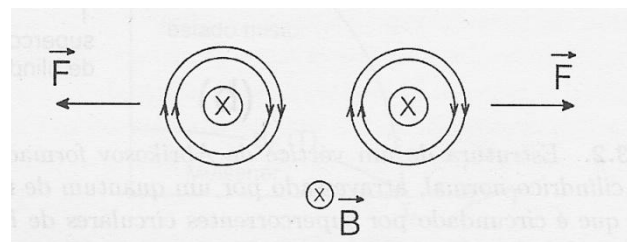


Figura 2.6 – Interação repulsiva entre dois vórtices devida às supercorrentes de blindagem antiparalelas na região entre eles [32].

Devido a esta repulsão mútua, os vórtices não se arranjam de maneira aleatória no interior do supercondutor. Em 1957, Alexei Abrikosov propôs teoricamente um arranjo periódico de vórtices. De acordo com seu trabalho para um supercondutor homogêneo a disposição dos vórtices em uma rede triangular ou hexagonal é a mais favorável energeticamente. Esta rede é conhecida como rede de Abrikosov e encontra-se ilustrada na figura 2.7 [35].

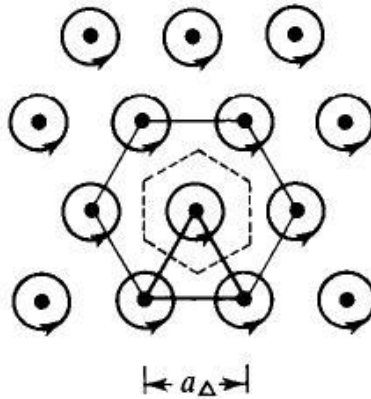


Figura 2.7 – Rede hexagonal de vórtices de Abrikosov [35].

A distância de separação entre os vórtices nesse arranjo, a_{Δ} , é dada por

$$a_{\Delta} = 1.075 \sqrt{\frac{\Phi_0}{B}} . \quad (2.7)$$

À medida que o campo aplicado cresce, a indução magnética B também aumenta dentro do material. Se B atingir valores muito elevados, os caroços normais dos vórtices irão se sobrepor e o volume supercondutor tenderá a zero, enfraquecendo ou até mesmo destruindo a supercondutividade.

2.1.7 – Junções Josephson

Uma junção Josephson pode ser constituída por dois supercondutores fracamente interligados e separados por uma fina barreira isolante. Verifica-se a existência de uma corrente elétrica fluindo entre os dois supercondutores através da região isolante. Esta corrente é chamada de corrente Josephson.

Esta barreira isolante também pode atuar como centro de aprisionamento de vórtices. Vórtices aprisionados nesta região intergranular são denominados de vórtices Josephson.

2.1.8 – Flux Pinning

Chama-se *flux pinning* o fenômeno de aprisionamento das linhas de fluxo magnético no interior de um supercondutor. O aprisionamento dos vórtices se deve às imperfeições, impurezas e defeitos existentes na rede cristalina.

Como apresentado na figura 2.5, no centro de um vórtice a densidade de superpartículas é nula, o que resulta em uma depressão local do parâmetro de ordem supercondutor. Portanto, regiões nas quais o parâmetro de ordem é naturalmente enfraquecido tornam-se energeticamente favoráveis para a criação de um vórtice, razão pela qual o fluxo magnético tende a ser ancorado, ou aprisionado, pelos defeitos do material.

Devido a existência de uma rede de vórtices, basta que alguns destes estejam aprisionados para que o movimento da rede como um todo seja bloqueado [31, 34, 35]. Além disso, se um vórtice se situar em um dos defeitos do material, o sistema ganhará uma energia de aprisionamento U_P dada por

$$U_P = \Delta E \times V = \frac{1}{8\pi} H_c^2 V , \quad (2.9)$$

onde $\frac{1}{8\pi} H_c^2$ é a energia de condensação por unidade de volume e V é o volume aprisionado do vórtice.

O mecanismo de *flux pinning* pode ser aprimorado artificialmente com a inserção de modificações microestruturais e morfológicas, tais como dopagem química, bombardeamento com íons pesados, entre outros.

2.1.9 – Efeitos Dissipativos

Consideremos um supercondutor do tipo II ideal (livre de imperfeições na rede cristalina) percorrido por uma densidade de corrente \vec{J} e na presença de um campo magnético aplicado \vec{H} . No estado misto cada vórtice da rede estará sujeito à força de Lorentz \vec{F}_L , como ilustrado na figura 2.8 [31].

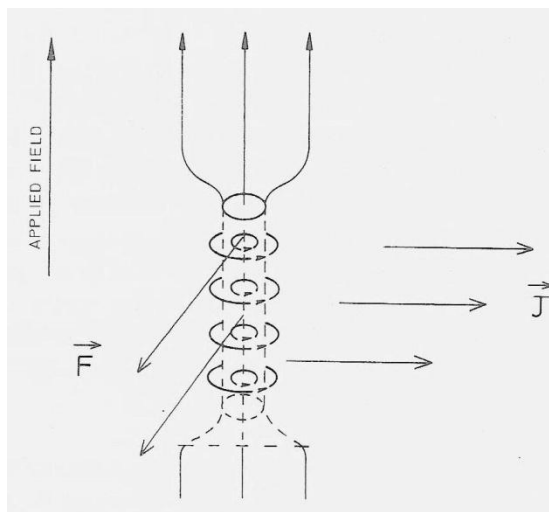


Figura 2.8 – Força de Lorentz atuando em uma linha de fluxo magnético e na presença de uma densidade de corrente [31].

A força de Lorentz presente no supercondutor é dada por

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{B} . \quad (2.9)$$

A existência desta força dará origem a um movimento de deriva dos vórtices com uma velocidade \vec{v}_d , induzindo com isso um campo elétrico \vec{E} , o qual pode ser definido como

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v}_d . \quad (2.10)$$

Sendo assim, surgirá entre as extremidades do supercondutor uma diferença de potencial, o que é equivalente a dizer que existe uma resistência elétrica no material, a qual não é de origem microscópica. Portanto, o movimento dos vórtices exige energia, a qual será obtida da corrente de transporte.

Conseqüentemente, um supercondutor do tipo II ideal quando percorrido por uma corrente elétrica e na presença de um campo magnético comporta-se como um condutor dissipativo. Para que não ocorra dissipação de energia é necessário impedir o movimento do fluxo magnético através de algum mecanismo de aprisionamento (*flux pinning*), o qual acarreta no surgimento de uma força de aprisionamento \vec{F}_p .

Desta maneira, quando a força de arraste dos vórtices \vec{F}_L for compensada apenas pela força de aprisionamento \vec{F}_p , dizemos que o sistema encontra-se

no estado crítico. De acordo com o modelo proposto por C. P. Bean, conhecido como modelo de Bean [36], existe um valor limite para a densidade de corrente que o supercondutor pode transportar sem que haja dissipação. Tal densidade de corrente é dita densidade de corrente crítica, ou J_c , sendo definida como

$$F_L = F_P = J_c B , \quad (2.11)$$

tal que

$$J_c = \frac{F_P}{B} . \quad (2.12)$$

Dependendo dos valores de densidade de corrente J e dos efeitos térmicos presentes é possível distinguir três regimes relativos à dinâmica dos vórtices nos supercondutores:

- a) Flux Flow: este é um regime no qual $J > J_c$ e $F_L > F_P$. Esta condição permite que as linhas de fluxo se movam no interior do supercondutor, resultando num regime dissipativo.
- b) Flux Creep: regime no qual a densidade de corrente é ligeiramente menor que a densidade de corrente crítica e a temperatura é próxima à temperatura de transição. Neste caso, flutuações térmicas permitem que as linhas de fluxo se movam, resultando em uma resistividade não-ôhmica, porém fortemente dependente da temperatura. Este processo será melhor detalhado na seção 2.1.9.
- c) Flux Flow Termicamente Assistido (TAFF): regime que surge apenas nos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica quando $J \ll J_c$ e $F_L < F_P$. Este processo é semelhante ao flux creep e geralmente ocorre no limite em que os vórtices têm que vencer uma pequena barreira de potencial para iniciar seu movimento.

A figura 2.9 [31] apresenta as curvas V versus I para estes três regimes.

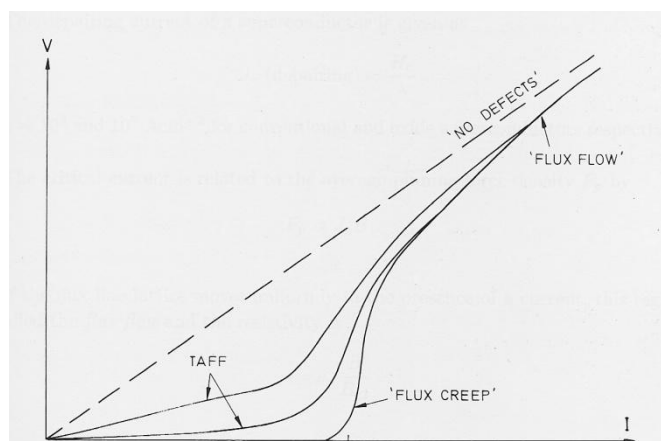


Figura 2.9 – Ilustração do diagrama tensão *versus* corrente para os regimes Flux Flow, Flux Creep e TAFF [31].

A linha tracejada denota o comportamento resistivo ôhmico de um supercondutor do tipo II livre de defeitos (ideal).

2.1.10 – Flux Creep

No regime *flux creep*, observa-se o movimento de pacotes de linhas de fluxo entre estados metaestáveis separados por barreiras de potencial. Mesmo com a densidade de corrente inferior ao valor crítico pode ocorrer movimentação de vórtices, desde que haja ativação térmica.

O comportamento característico da curva $I \times V$ ilustrado na figura 2.9 segue um comportamento exponencial para o regime flux creep, dado por

$$V = V_0 \exp\left(-\frac{U}{K_B T}\right), \quad (2.13)$$

onde V_0 é uma amplitude proporcional à probabilidade de ocorrência de um salto entre os estados metaestáveis, U é a energia necessária para que o pacote de vórtices salte através da barreira em $T \neq 0$ e K_B é a constante de Boltzmann.

Em 1964, P. W. Anderson e Y. B. Kim publicaram um importante trabalho intitulado *Hard Superconductivity: Theory of the Motion of Abrikosov Flux Lines* [37]. Neste trabalho os autores descrevem que a energia de ativação térmica

necessária para que os vórtices iniciem o movimento entre as barreiras de potencial pode ser descrita por

$$U \approx \frac{H_C^2}{8\pi} \xi^3, \quad (2.14)$$

onde $\frac{H_C^2}{8\pi}$ é a energia de condensação por unidade de volume e ξ é o comprimento de coerência. Desta maneira, sempre que um pacote de vórtices receber uma quantidade de energia superior ao valor descrito pela equação 2.14 ocorrerá o salto do mesmo de um centro de aprisionamento para outro.

2.2 – Linha de Irreversibilidade Magnética

2.2.1 – Introdução

A irreversibilidade magnética nos supercondutores do tipo II surge a partir do movimento das linhas de fluxo magnético representadas pelos vórtices. O fenômeno de ativação térmica é o responsável pelo movimento destes vórtices, os quais conseguem superar as forças de aprisionamento presentes no supercondutor.

A linha de irreversibilidade magnética (LIM) caracteriza-se por separar a fase mista do diagrama H *versus* T em duas regiões distintas. Na região situada abaixo da LIM, os vórtices encontram-se em uma fase magneticamente irreversível e têm seu movimento fortemente diminuído. Neste caso, diz-se que os vórtices estão congelados em um estado denominado *vidro de vórtices*. Por outro lado, acima da LIM, o comportamento magnético é reversível, ou seja, os vórtices podem se movimentar livremente no supercondutor. Este estado é chamado de *líquido de vórtices*. Define-se como temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) a temperatura que separa a região reversível da região irreversível.

A figura 2.10 apresenta o diagrama de fase HxT para um supercondutor de alta temperatura crítica genérico [33]. Na figura está presente a linha de irreversibilidade magnética, bem como as fases *sólido de vórtices* e *líquido de vórtices*.

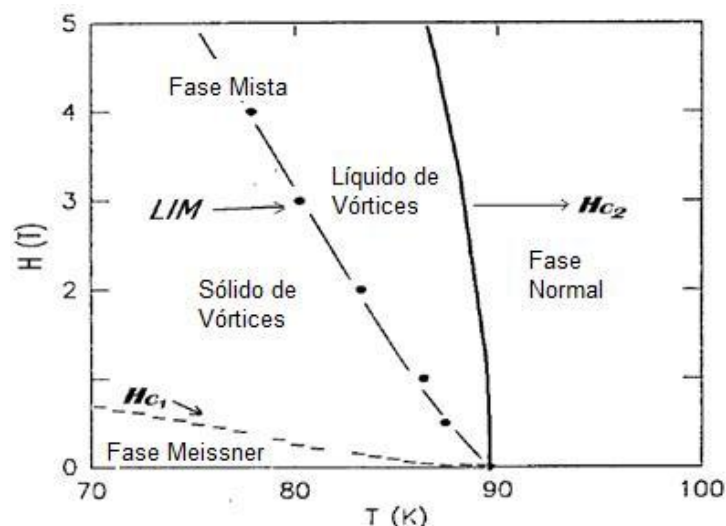


Figura 2.10 – Diagrama H versus T genérico ilustrando as fases Meissner, mista e normal. A LIM apresenta-se como limite de separação entre o comportamento reversível e irreversível da magnetização. As fases sólido de vórtices e líquido de vórtices também estão representadas [33].

2.2.2 – Modelos Teóricos para a Linha de Irreversibilidade Magnética

Mesmo com a grande quantidade de modelos e resultados existentes para a dinâmica de vórtices nos cupratos supercondutores, muitos trabalhos teóricos e experimentais ainda são realizados para melhorar a compreensão da dinâmica de vórtices nestes sistemas.

Tratando-se da linha de irreversibilidade magnética, a qual será referida apenas por LIM, diversos modelos foram propostos para descrevê-la. Essencialmente, as teorias se dividem entre aquelas que atribuem a LIM como um efeito de ativação térmica e aquelas que se fundamentam em fenômenos de transição de fase.

A seguir serão descritos quatro modelos que buscam descrever a linha de irreversibilidade magnética.

2.2.2.1 – Flux Creep Gigante (*Giant Flux Creep*)

Uma das interpretações para a LIM é apresentada no trabalho de Yeshurun e Malozemoff [38] baseado nas ideias de Anderson e Kim para o regime *flux creep* [37].

Anderson e Kim propuseram o modelo para o regime *flux creep* assumindo que as linhas de fluxo são aprisionadas nas imperfeições da rede cristalina dos supercondutores do tipo II, conforme descrito na seção 2.1.8. A ideia central do mecanismo *flux creep* baseia-se na possibilidade de um vórtice ser ativado termicamente sobre uma barreira de aprisionamento mesmo que a força de Lorentz atuando sobre o vórtice seja menor que a força de aprisionamento.

As principais diferenças entre o mecanismo *flux creep* gigante e o regime *flux creep* convencional são o elevado valor da temperatura crítica e a baixa energia de ativação U_0 apresentados pelos cupratos supercondutores [38]. A baixa energia de ativação deve-se ao pequeno valor do comprimento de coerência destes sistemas [31].

A figura 2.11 ilustra o comportamento da linha de irreversibilidade magnética para um monocristal de YBCO [38] na configuração $H//c$, onde $t = \frac{T_{irr}}{T_c}$ é a temperatura reduzida, T_{irr} é a temperatura de irreversibilidade e T_c é a temperatura crítica.

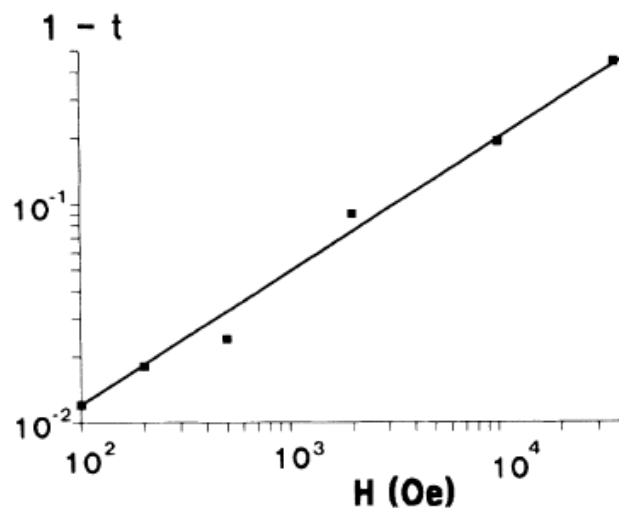


Figura 2.11 – Linha de irreversibilidade magnética obtida experimentalmente para um monocristal de YBCO na configuração $H//c$ [38].

De acordo com Yeshurun e Malozemoff, o comportamento experimental apresentado pela LIM obedece a seguinte lei de potência:

$$H^{2/3} \propto (1-t) . \quad (2.15)$$

A equação 2.15 foi obtida a partir da relação que U_0 mantém com H e T utilizando-se a expressão para a energia de ativação térmica

$$U_0 \approx \frac{H_c^2}{8\pi} a_0^2 \xi, \quad (2.16)$$

onde $\frac{H_c^2}{8\pi}$ é a energia de condensação por unidade de volume, ξ é o comprimento de coerência e a_0 é o espaçamento entre as linhas de fluxo dado pela expressão 2.7.

Yeshurun e Malozemoff consideraram que nos HTSC's o aprisionamento dos vórtices ocorre principalmente devido a efeitos coletivos, já que estes sistemas apresentam um elevado valor para o parâmetro Ginzburg-Landau ($\kappa \gg 1$) e possuem um parâmetro de rede de vórtices tal que $a_0 \ll \lambda$.

Assim, no limite $T \sim T_c$, os autores utilizaram a expressão 2.16 juntamente com relações de escala do tipo $H_c \propto (1-t)$ e $\xi \propto (1-t)^{-1/2}$ previstas na teoria de Ginzburg-Landau no limite limpo, obtendo então a expressão 2.15, a qual se ajusta com a curva experimental apresentada figura 2.11 [38].

Segundo o modelo do *flux creep* gigante, a LIM é interpretada como uma linha de “*depinning*” no plano H versus T , localizada entre os campos críticos H_{c1} e H_{c2} . Acima desta linha os vórtices movimentam-se livremente, levando o sistema a apresentar uma densidade de corrente crítica J_c nula ou próxima disto. Abaixo da LIM os vórtices têm sua mobilidade fortemente reduzida pelos centros de aprisionamento, o que leva a um valor finito de densidade de corrente.

2.2.2.2 – Vidro Supercondutor (*Superconducting Glass*)

O estado vidro supercondutor baseia-se nas ideias de Ebner e Stroud para a susceptibilidade diamagnética em *clusters* supercondutores [39]. Este modelo admite a existência de um arranjo desordenado de grãos supercondutores, cada um com dimensões menores que o comprimento de penetração λ e fracamente acoplados entre si por efeitos de proximidade ou por tunelamento Josephson.

Para descrever o estado supercondutor para um sistema de grãos fracamente acoplados utiliza-se o Hamiltoniano de tunelamento de pares

$$h = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\phi_i - \phi_j - A_{ij}) . \quad (2.17)$$

Na equação 2.17, J_{ij} é a energia de acoplamento Josephson entre os grãos vizinhos i e j , a qual pode ser escrita como

$$J_{ij} = \frac{h}{2e} I_{ij} , \quad (2.18)$$

onde I_{ij} é a corrente crítica supercondutora entre os grãos i e j , ϕ_i e ϕ_j são as fases do parâmetro de ordem e A_{ij} é o deslocamento de fase entre os grãos i e j devido à aplicação do campo magnético \vec{H} . O deslocamento de fase A_{ij} pode ser escrito como

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \vec{H} \cdot d\vec{l} , \quad (2.19)$$

sendo ϕ_0 o quantum de fluxo magnético dado pela expressão 2.5.

Este modelo prevê a existência de uma fase de baixa temperatura, chamada de vidro supercondutor. Nesta fase ocorre o fenômeno de frustração devido à existência de desordem e de acoplamentos de fase conflitantes. A frustração de acoplamentos é introduzida pelos deslocamentos de fase A_{ij} e não é possível encontrar uma configuração de fase que minimize simultaneamente a energia de acoplamento entre todos os pares de grãos [39].

Desta forma, a linha de irreversibilidade determinada experimentalmente [40] pode ser interpretada como uma linha de separação entre as fases vidro supercondutor e a fase onde os grãos estão desacoplados.

O estado vidro supercondutor foi empregado por Müller et al. [40] para explicar o comportamento descrito pela linha de irreversibilidade em amostras cerâmicas de $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-\delta}$. A lei de potência por eles utilizada para a interpretação da LIM assemelha-se satisfatoriamente à funcionalidade utilizada para a interpretação de sistemas de vidro de spin [41].

A partir desta analogia, Müller et al. mostraram que o comportamento da LIM em sistemas supercondutores de alta temperatura crítica, na região de baixos campos magnéticos aplicados, é descrito por uma lei de potência do tipo Almeida-Thouless (AT), proposta por J. R. L. Almeida e D. J. Thouless [41] e descrita pela equação

$$H = H_0 \left[1 - \frac{T_g(H)}{T_g(0)} \right]^\gamma, \quad (2.20)$$

onde $\gamma = 3/2$ e $T_g(H)$ é a temperatura de congelamento, a qual interpretamos como a temperatura de irreversibilidade $T_{irr}(H)$ para os supercondutores.

Na figura 2.12 está ilustrada a linha de irreversibilidade magnética apresentada por Müller et al., a qual foi ajustada de acordo com a equação 2.20, sendo $\gamma = 3/2$ [40].

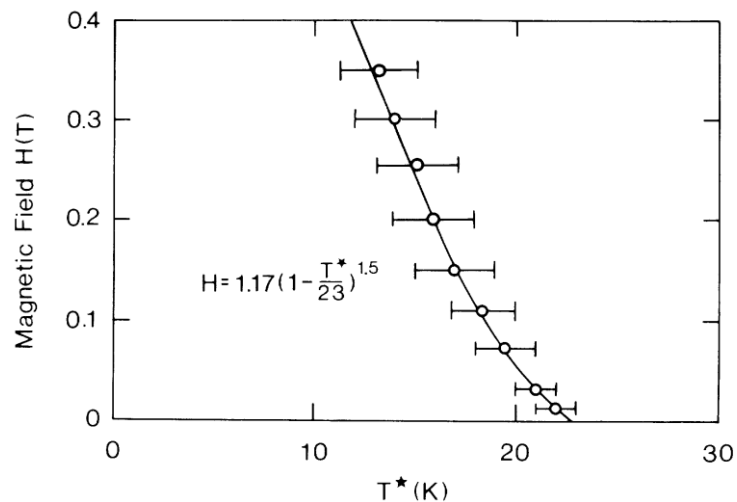


Figura 2.12 – Linha de irreversibilidade magnética para o supercondutor $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4.5}$ com o ajuste do tipo Almeida-Thouless para baixos campos magnéticos, de acordo com a equação 2.20 [40].

Além desta semelhança entre os sistemas vidros de spin e os supercondutores granulares, evidenciada com o trabalho de Müller et al., a linha de irreversibilidade dos supercondutores granulares [42] apresenta em campos mais elevados uma mudança do regime AT para um regime do tipo Gabay-Toulouse (GT) [43], no qual a lei de potências passa a ser dada por

$$H = \beta \left[1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right]^{1/2}, \quad (2.21)$$

onde β é uma constante com dimensão de campo magnético, $T_{irr}(H)$ é a temperatura de irreversibilidade em função do campo aplicado e $T_{irr}(0)$ é a temperatura de irreversibilidade extrapolada para campo nulo.

A figura 2.13 ilustra a linha de irreversibilidade magnética para uma amostra texturizada de YBCO contendo 30% em peso da fase Y211 [42], nas configurações $H//ab$ e $H//c$.

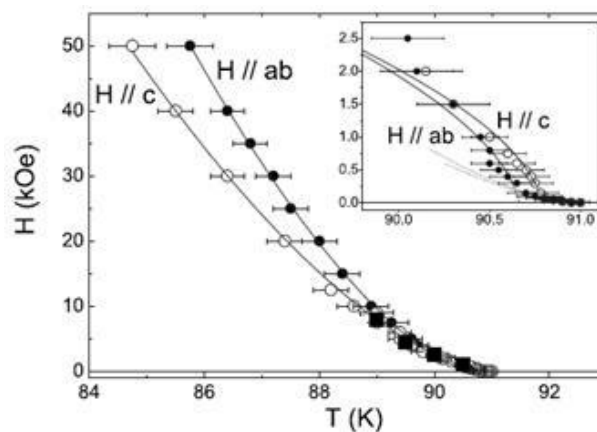


Figura 2.13 – Linha de irreversibilidade magnética para uma amostra texturizada de YBCO contendo 30% em peso da fase Y211 [42].

A inserção na figura 2.13 permite-nos identificar claramente a mudança do regime AT para o regime GT à medida que o campo magnético aplicado se torna mais intenso.

2.2.2.3 – Vidro de Vórtices (*Vortex Glass*)

A grande maioria dos cupratos supercondutores apresenta um forte caráter inhomogêneo em sua rede cristalina. Estas inhomogeneidades exercem o papel de centros de aprisionamento de fluxo magnético, destruindo a ordem translacional de longo alcance da rede de vórtices [44].

Estes efeitos de desordem foram considerados por M. P. A. Fisher ao propor o modelo do *vidro de vórtices* [44] para explicar o comportamento reversível-irreversível no estado misto dos supercondutores de alta temperatura crítica.

Este modelo prevê a existência de uma fase vítrea situada no diagrama H versus T entre a fase Meissner e a linha de congelamento $T_G(H)$, conforme ilustra a figura 2.14 [44]. Esta fase é chamada, portanto, de *vidro de vórtices*.

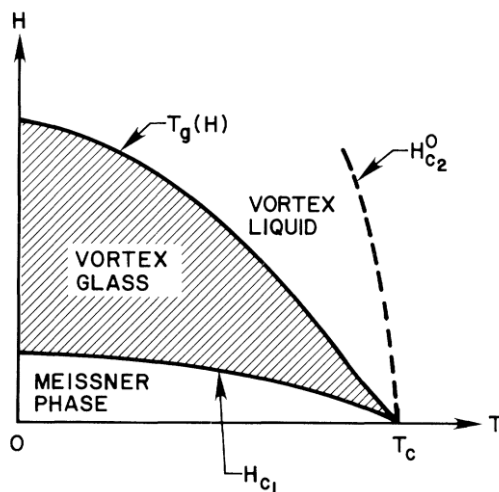


Figura 2.14 – Diagrama de fases para o modelo vidro de vórtices [44].

Na fase *vidro de vórtices*, a rede de Abrikosov não apresenta ordem translacional de longo alcance, de forma que o sistema de vórtices congela numa rede $2D$, exibindo somente ordem de curto alcance. Desta forma, no modelo vidro de vórtices, a desordem e a frustração estão diretamente relacionadas à distribuição aleatória dos centros de aprisionamento, os quais em baixas temperaturas prevalecem em relação aos efeitos térmicos [44].

Por outro lado, com o aumento da temperatura as flutuações térmicas dominam o sistema, tornando a fase *vidro de vórtices* instável [44]. Neste limite define-se uma nova fase, chamada *líquido de vórtices*, a qual se situa acima da linha $T_G(H)$, porém abaixo da linha de H_{c2} , conforme apresentado na figura 2.14.

Analisando ainda a figura 2.14, podemos concluir que no modelo vidro de vórtices o estado misto é constituído por duas regiões, as quais são classificadas de acordo com a competição entre a energia dos centros de aprisionamento e os fenômenos de ativação térmica. Estas duas regiões são separadas pela linha de congelamento, a qual podemos identificar como sendo essencialmente a linha de irreversibilidade magnética.

2.2.2.4 – Fusão da Rede de Vórtices (*Vortex Melting*)

Neste modelo, a linha de irreversibilidade magnética é discutida em termos da fusão da rede de vórtices de Abrikosov devido às flutuações térmicas.

Os pequenos valores apresentados pelas constantes elásticas da rede de vórtices, juntamente com o elevado valor da temperatura crítica, são tomados como os principais responsáveis pela ocorrência do *flux melting* nos HTSC [45, 46]. De acordo com este modelo, as flutuações térmicas produzem deslocamentos aleatórios a partir das posições de equilíbrio dos vórtices na rede de Abrikosov. Tais deslocamentos podem ocasionar uma perda na correlação entre os vórtices.

Um parâmetro utilizado para determinar a ocorrência da fusão da rede de vórtices é o chamado critério de Lindemann [47], o qual utiliza o valor do deslocamento quadrático médio $\langle u^2 \rangle^{1/2}$. De acordo com o critério de Lindemann, a rede de Abrikosov fundirá quando $\langle u^2 \rangle^{1/2} = \Lambda_L$ for igual a 10% do parâmetro de rede de vórtices, onde Λ_L é dado por

$$\Lambda_L = \left(\frac{2\pi L K_B T}{E} \right)^{1/2}, \quad (2.22)$$

sendo K_B a constante de Boltzman, L a espessura da amostra, T a temperatura e E a energia de formação por unidade de comprimento do vórtice.

A ocorrência destes deslocamentos pode ocasionar colisões entre os vórtices. Estas colisões tomam relevância sempre que Λ_L assumir um valor comparável com o parâmetro de rede de vórtices $A_\Delta \propto (\phi_0/B)^{1/2} = n^{-1/2}$, onde n é o número de linhas de vórtices por unidade de área.

Segundo Nelson et al. [45] dois novos regimes deverão ocorrer: o líquido de vórtices desemaranhado (*disentangled flux liquid*) e o líquido de vórtices emaranhado (*entangled flux liquid*), ilustrados na figura 2.15 [45].

Quando $\Lambda_L \ll n^{-1/2}$ o regime predominante é o *disentangled flux liquid* caracterizado pela ocorrência em altas temperaturas e em baixas densidades

de linhas de vórtices. Neste regime as linhas de vórtices não se interceptam, conforme ilustrado na figura 2.15b.

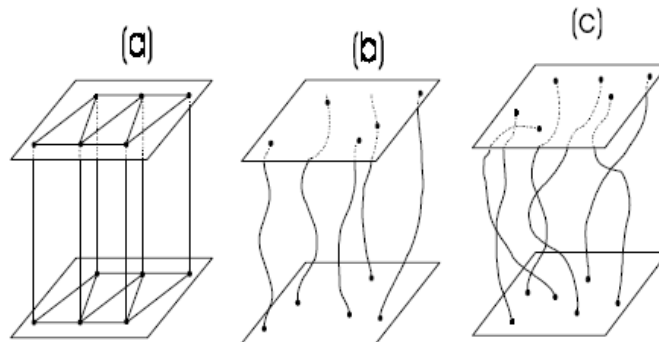


Figura 2.15 – Representação das fases do modelo fusão de vórtices: a) Rede de vórtices de Abrikosov; b) Líquido de vórtices não emaranhado e c) Líquido de vórtices emaranhado [45].

Por outro lado, quando $\Lambda_L \geq n^{-1/2}$ o regime dominante é o *entangled flux liquid*, o qual se caracteriza por apresentar grandes amplitudes de deslocamento, acarretando, então, numa configuração entrelaçada por parte das linhas de vórtices, como pode ser visto na figura 2.15c.

Em 1989, Houghton et al. [46], utilizando o critério de Lindemann, determinaram que a temperatura de fusão da rede de vórtices $T_M(H)$ apresentava um valor ligeiramente menor que T_c . Assim, a curva de fusão estaria logo abaixo da curva para H_{c2} . Os autores ainda sugerem que a curva de fusão apresenta um comportamento linear para uma ampla gama de campos. No entanto, quando $H \rightarrow 0$ e $T \rightarrow T_c(0)$, a curva que descreve a fusão da rede de vórtices obedece a lei de potências

$$(1-t)^2 \approx H, \quad (2.23)$$

onde $t = T/T_c$ é a temperatura reduzida.

Do ponto de vista experimental, Farrell et al. [48] obtiveram a linha de irreversibilidade magnética em monocristais de YBCO com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c , a qual está ilustrada na figura 2.16 [48].

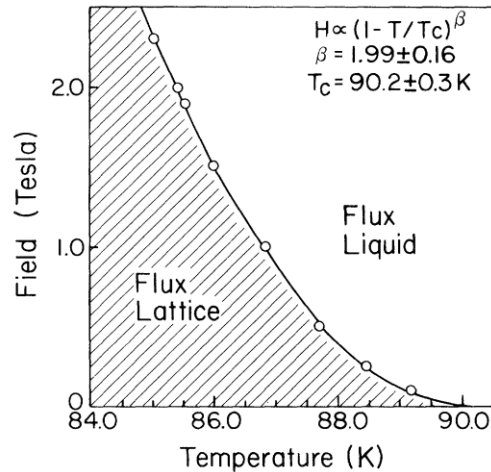


Figura 2.16 – Diagrama H versus T para o regime *flux melting*, onde a curva experimental ajusta-se à expressão 2.23 [48].

O ajuste empregado por Farrell et al. [48] para o conjunto de temperaturas obtidas para a LIM foi sugerido pela equação 2.23, ou seja, de acordo com a teoria de fusão da rede de vórtices.

2.3 – Efeito Meissner Paramagnético

2.3.1 – Introdução

Em alguns casos, a resposta do supercondutor frente a um campo magnético aplicado pode ser paramagnética, de maneira contrária ao efeito Meissner convencional discutido na seção 2.1.1. Este fenômeno é chamado de *Efeito Meissner Paramagnético* (PME) ou, em alguns casos, *Efeito Wohleben* [49, 50].

O efeito Meissner paramagnético ocorre em procedimentos do tipo FC, nos quais a amostra é resfriada do estado normal para o estado supercondutor na presença de campo magnético.

As primeiras evidências experimentais do PME foram relatadas no trabalho de P. Svendlindh et al. [51] com amostras policristalinas de supercondutores de alta temperatura crítica. Desde então, muitos são os sistemas que apresentam o PME, tais como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [49, 52], $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ [53] e Nb [50, 54, 60], entre outros.

O efeito é observado em amostras policristalinas [51, 53], monocristalinas [49, 52] e também em filmes finos [50] preparados por diversas técnicas. A figura 2.17 apresenta medidas de susceptibilidade FC em um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [49] quando submetido a baixos campos magnéticos e na configuração $H//c$, onde pode-se evidenciar o comportamento paramagnético da magnetização. É importante salientar que na figura 2.17 a intensidade da susceptibilidade magnética diminui com o aumento do campo magnético, sendo que no campo aplicado de 1,0 mT a susceptibilidade torna-se diamagnética.

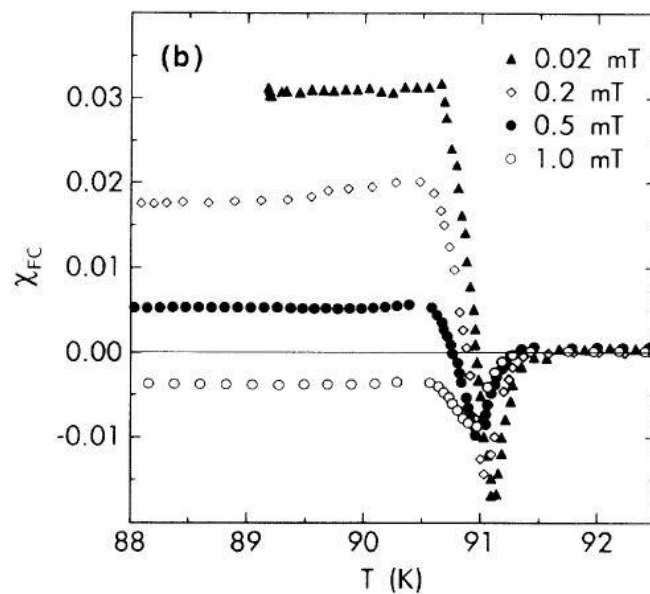


Figura 2.17 – Efeito Meissner paramagnético observado num monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na configuração $H//c$ [49].

O PME apresenta comportamentos distintos, podendo diminuir a magnitude à medida que o campo cresce, como apresentado na figura 2.17. Em outros casos o efeito aumenta com o crescimento do campo aplicado, ou seja, uma resposta diamagnética em baixos campos evolui para um comportamento paramagnético com o aumento do campo, conforme relatado no trabalho de F. V. Kusmartsev et al. [52] em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e representado pela figura 2.18.

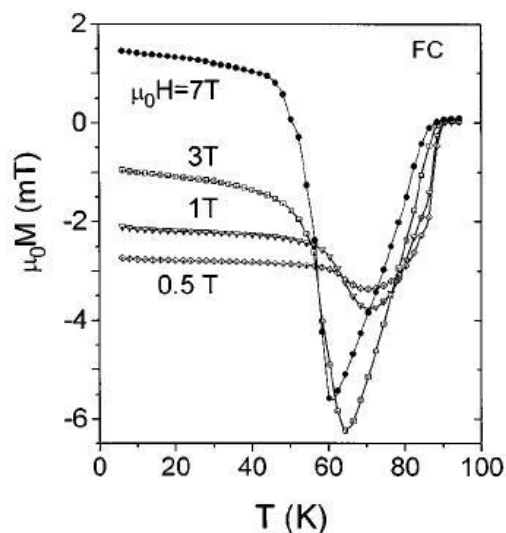


Figura 2.18 – Efeito Meissner paramagnético em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na configuração $H // c$. Neste caso o efeito se intensifica com o aumento do campo magnético aplicado [52].

A comparação entre as figuras 2.17 e 2.18 permite-nos concluir que o PME ocorre em diferentes intervalos de campo magnético, além de apresentar comportamentos distintos.

2.3.2 – Interpretações para o Efeito Meissner Paramagnético

Muitos são os modelos e teorias propostos para explicar o PME, pois se trata de um fenômeno bastante controverso e que desafia um dos fundamentos básicos do estado supercondutor. A priori não há um modelo definitivo que explique o PME, já que este se manifesta em diferentes intervalos de campo magnético, o qual pode reforçar o efeito ou suprimi-lo em alguns casos. A seguir descreveremos brevemente alguns dos principais modelos empregados para interpretar o efeito Meissner paramagnético.

2.3.2.1 – O Modelo de Junções π

Alguns autores [55, 56] descrevem o PME como proveniente de correntes orbitais espontâneas, as quais surgiriam em anéis formados por junções Josephson com acoplamento negativo (junções π) em um arranjo granular.

Segundo este modelo, nos materiais granulares o acoplamento Josephson de uma junção pode sofrer uma mudança de sinal de J para $-J$. Assim, durante o processo de tunelamento de pares de Cooper através desta junção poderá ocorrer um deslocamento de fase de 180° (π).

O surgimento deste acoplamento Josephson negativo pode dar origem a correntes orbitais espontâneas com o intuito de preservar a fase da função de onda supercondutora ao longo do anel fechado e de manter a quantização do fluxo magnético através da área delimitada pelo anel. Estas correntes darão origem a um fluxo magnético espontâneo, isto é, um momento paramagnético. Neste caso, a susceptibilidade será igual a

$$\chi = \left(-\frac{1}{4\pi} + \frac{M_{OR}}{H} \right) C_o, \quad (2.24)$$

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

Analisando a equação 2.24 vemos que, em baixos campos, o termo dominante é H^{-1} , o qual confere um caráter paramagnético para a susceptibilidade. Entretanto, para altos valores de campo aplicado, o termo diamagnético prevalece.

Diversos resultados têm sido explicados com base neste modelo, principalmente aqueles em baixos campos magnéticos, como apresentado na figura 2.17 [49]. No entanto o modelo falha ao descrever os casos em que o PME se intensifica com o aumento do campo magnético aplicado, como apresentado na figura 2.18 [52], contrariando a equação 2.24.

2.3.2.2 – Compressão do Fluxo Magnético

Outro modelo que tenta explicar o efeito Meissner paramagnético foi proposto por A. E Koshelev e A. I. Larkin [57], no qual o momento pode se tornar paramagnético dependendo de condições de resfriamento e da geometria da amostra. Se por questões de geometria e resfriamento inhomogêneo os cantos da amostra atingirem o estado supercondutor antes das demais regiões do material, o fluxo magnético poderá ser expelido para dentro da amostra, a qual ainda está no estado normal ($T > T_c$). Assim, fluxo

magnético em excesso será aprisionado no interior da amostra e a compressão do fluxo vai aumentando à medida que a temperatura decresce e o estado supercondutor vai tomando conta de todo o volume do material. O mesmo resultado pode ser encontrado se as camadas superficiais possuírem temperaturas críticas maiores do que em regiões mais internas. O cenário de compressão do fluxo magnético no interior do material pode dar origem a um momento paramagnético.

O modelo prevê a existência do PME apenas para pequenos valores de campo magnético, sendo que para maiores valores o efeito diminui até extinguir-se, prevalecendo a resposta diamagnética convencional. Mesmo com suas simplificações, este modelo tem sido usado para explicar alguns resultados experimentais com amostras de Nb [50] e de YBCO [52], em combinação com outros modelos.

2.3.2.3 – Estado de Vórtice Gigante (*Giant Vortex State*)

Um modelo inspirado nas ideias de compressão de fluxo de Koshelev e Larkin [57] foi também proposto por V. V. Moshchalkov et al. [59, 60] numa tentativa de explicar o PME. Este modelo está baseado no estado de vórtice gigante (*giant vortex state*) e, semelhantemente aos modelos anteriores, o aumento do campo magnético suprime o caráter paramagnético da magnetização.

De acordo com este modelo, o PME pode surgir em virtude da formação de um estado de vórtice gigante persistente na amostra, com número quântico orbital $L > 0$ fixo e para baixos campos magnéticos aplicados.

O modelo parte da resolução das equações linearizadas de Ginzburg-Landau, nas quais se toma L constante, visto que o campo magnético aplicado é mantido fixo. A conservação do número quântico L no estado supercondutor advém do aprisionamento do estado de vórtice gigante. Isto corresponderia a um parâmetro de ordem supercondutor nucleado no contorno da amostra, em $H = H_{c3}(T)$, ou seja, atravessando o diagrama H - T através do decréscimo da temperatura em campo magnético constante. Deste modo, o parâmetro de ordem supercondutor no contorno da amostra cresce e comprime o fluxo $L\phi_0$

aprisionado no interior da mesma, de maneira análoga ao proposto por Koshelev e Larkin [58]. Este fato possibilitaria a configuração necessária para o surgimento do PME.

2.3.2.4 – Efeito de Superfície

Entre as diversas propostas para explicar o PME, há autores que tentam relacionar o efeito com a superfície do material. De fato, não há um modelo teórico consistente, embora alguns resultados experimentais expressem alguma correlação com a superfície [61].

A. K. Geim et al. [62], ao analisar o PME em pequenos discos supercondutores de alumínio, concluíram que o efeito estaria relacionado com a supercondutividade superficial e que seria, então, uma propriedade geral dos supercondutores. Segundo os autores, com o decréscimo da temperatura, o fluxo magnético capturado em H_{c3} dentro do supercondutor é comprimido em um pequeno volume. Isto permite que uma parcela extra de fluxo magnético penetre na superfície, desenvolvendo uma configuração análoga ao estado de vórtice gigante proposto por V. V. Moshchalkov et al. [59, 60]. Este cenário poderia acarretar na formação de um estado paramagnético em coexistência com a supercondutividade.

De acordo com D. J. Thompson et al. [54], o PME observado em suas amostras se deve à inomogeneidades na temperatura crítica e a defeitos estruturais existentes na superfície, sendo que o efeito foi removido através de abrasão mecânica da superfície.

2.3.2.5 – Arranjos de Junções Josephson

A. P. Nielsen et al [63] propuseram uma forma alternativa para explicar o PME. Este modelo consiste em arranjos de supercondutores multiplamente conectados que seriam, na verdade, formados por Junções Josephson produzidas em uma matriz de Nb- Al_2O_3 -Nb.

Os autores propuseram uma metodologia de como ocorreria o efeito de blindagem durante o procedimento FC através de um arranjo quadrado de plaquetas, conforme ilustrado na figura 2.19 [63].

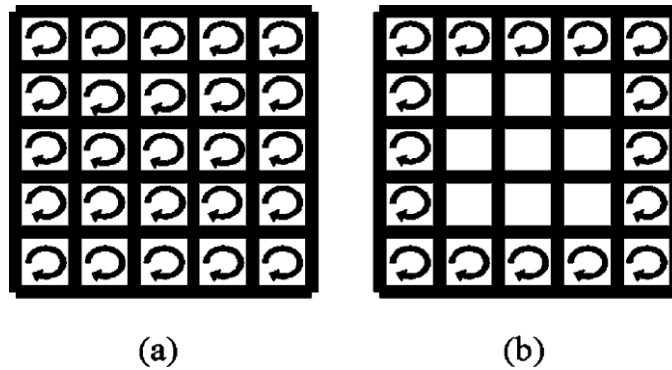


Figura 2.19 – Modelo de blindagem durante o procedimento FC num supercondutor multiplamente conectado. Na situação (a) é mostrada a visão convencional do processo. No caso (b) somente as plaquetas externas criam as correntes de blindagem em torno da amostra. Desta forma, uma corrente paramagnética pode surgir no interior do arranjo, possibilitando o surgimento do PME [63].

Pela análise da energia livre e considerando a indutância formada pelos dois arranjos da figura 2.19, os autores concluíram que o estado energeticamente favorável seria o descrito pela figura 2.19(b). Com esta configuração, uma corrente diamagnética de blindagem seria formada apenas pelas plaquetas externas da amostra, enquanto que na parte mais interna seria formada uma corrente paramagnética com sentido contrário. Desta maneira poderia desenvolver-se um possível cenário para o surgimento do PME, desde que estas correntes paramagnéticas influenciem mais fortemente as plaquetas internas do que as correntes diamagnéticas que circulam no perímetro externo da amostra.

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais

Neste trabalho foram investigadas duas amostras supercondutoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na forma de filmes finos e uma amostra do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na forma policristalina texturizada. As técnicas experimentais de caracterização e investigação empregadas neste trabalho foram realizadas em colaboração com o Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com exceção dos resultados de microscopia eletrônica de varredura, as quais foram obtidas na UFPel.

3.1 – Filmes Finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Foram investigados dois filmes finos de YBCO crescidos no *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB), sediado na Universidade Autônoma de Barcelona, na Espanha. As amostras foram cedidas pelos pesquisadores Xavier Obradors e Teresa Puig em caráter de colaboração com o Grupo de Estudos em Supercondutividade e Magnetismo da UFPel, de modo que o crescimento não pôde ser diretamente acompanhado. Os filmes foram sintetizados com a utilização de trifluoroacetato anidrido (TFAA) como solução precursora. Este procedimento foi descrito na seção 1.4.3.4.

Os dois filmes finos serão referidos neste trabalho como Filme 1 e Filme 2.

3.1.1 – Crescimento dos Filmes

Os filmes finos foram crescidos mediante a técnica de solução química via trifluoroacetato anidrido (TFAA), a qual tem sido atualmente uma das técnicas mais vantajosas tanto do ponto de vista operacional quanto de qualidade dos materiais sintetizados. A solução precursora foi depositada através da técnica de spin coating em um substrato monocristalino de aluminato de lantânio (LaAlO_3).

O tratamento térmico empregado nos filmes passou por três etapas. A primeira delas foi a etapa de pirólise, esquematizada na figura 3.1.

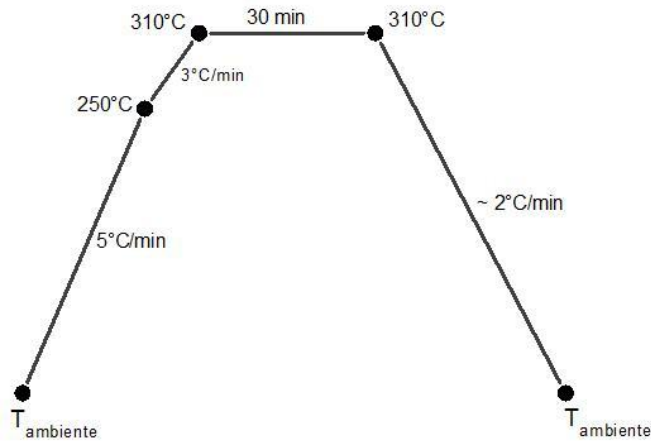


Figura 3.1 – Tratamento térmico empregado durante a pirólise.

Após a pirólise, há a etapa de crescimento dos filmes propriamente dita, cujo perfil térmico utilizado está apresentado na figura 3.2.

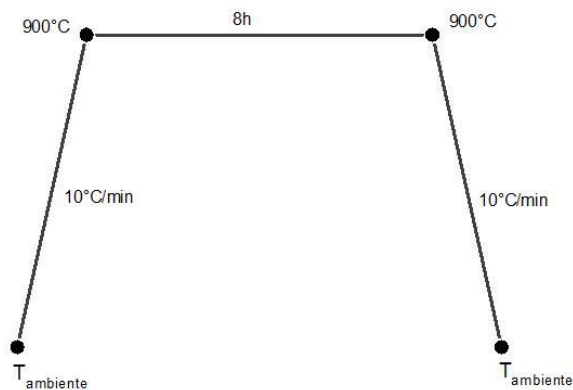


Figura 3.2 – Tratamento térmico empregado na etapa de crescimento dos filmes finos.

No último estágio da etapa de crescimento, os filmes foram resfriados de 900°C até a temperatura ambiente sob um fluxo misto de O_2 e N_2 em atmosfera úmida.

Após a etapa de crescimento os filmes foram oxigenados, sendo resfriados de 450°C até a temperatura ambiente em 4 horas sob uma atmosfera com umidade controlada e em fluxo constante de O_2 .

Após crescidos, os filmes apresentaram largura e comprimento de 0,5cm (dimensões do substrato) e uma espessura de aproximadamente 400nm.

3.1.2 – Caracterização

Os filmes foram caracterizados mediante medidas de histerese magnética e resistividade elétrica, sendo a caracterização complementada através do cálculo da densidade de corrente crítica.

A figura 3.3 ilustra uma medida de histerese magnética realizada com um magnetômetro de SQUID para o filme 1 à temperatura de 80K e na configuração H//c.

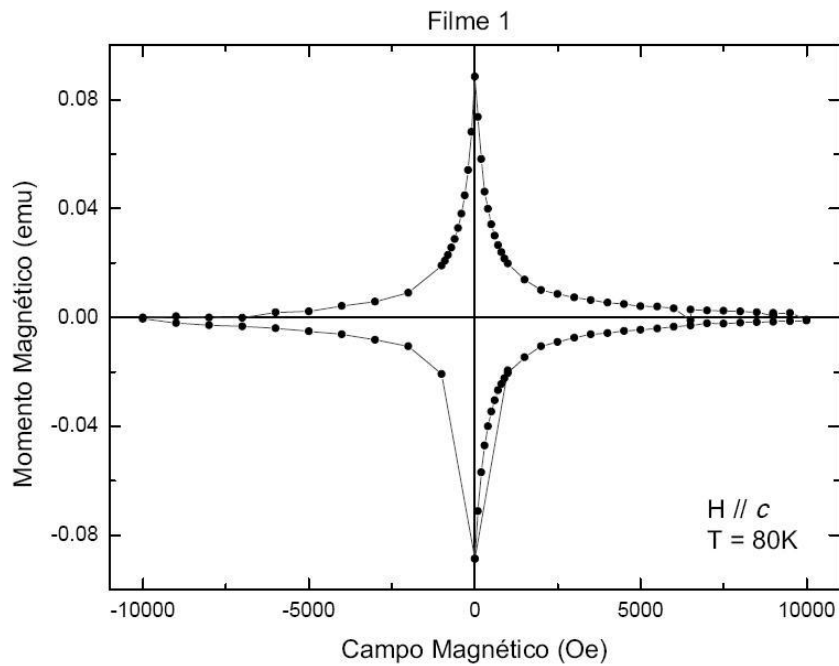


Figura 3.3 – Histerese magnética para o filme 1 na temperatura de 80K e na orientação H // c.

Com a aplicação do modelo de estado crítico de Bean [36] foram obtidos os valores de densidade de corrente crítica, ilustrados na figura 3.4.

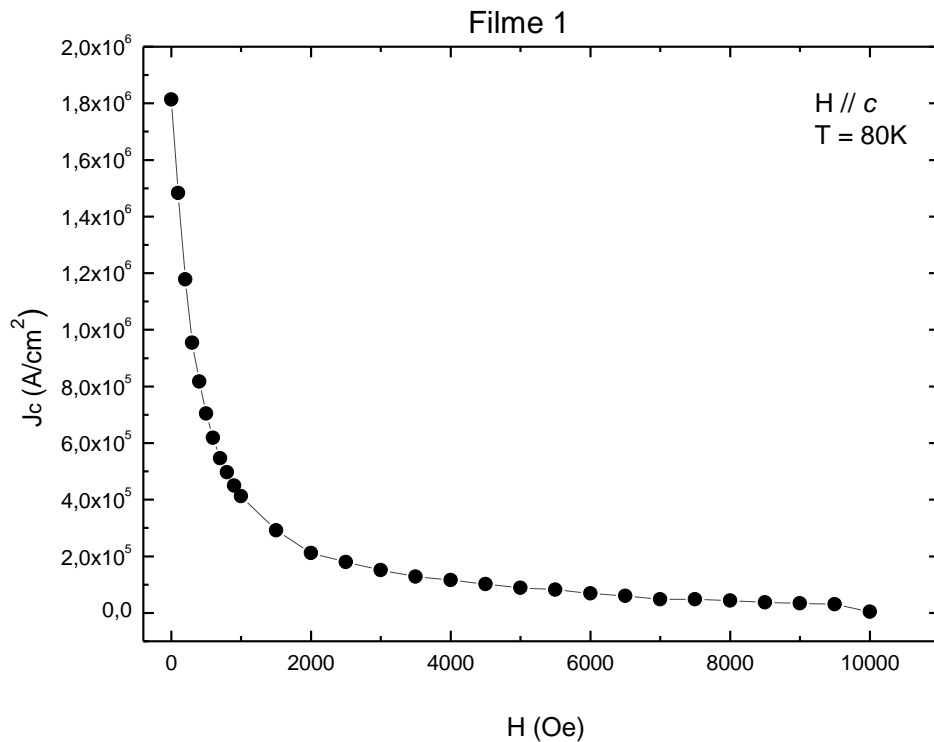


Figura 3.4 – Densidade de corrente crítica em função do campo magnético na temperatura de 80K e com $H // c$.

Podemos verificar na figura 3.4 os elevados valores de densidade de corrente crítica para o filme fino em questão. Entretanto, esta mesma figura evidencia o decaimento da densidade de corrente crítica à medida que o campo magnético aplicado torna-se mais intenso.

Além da redução da densidade de corrente crítica, a aplicação de um campo magnético externo também reduz a temperatura em que a transição para o estado supercondutor ocorre. Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura e na presença de campo magnético externo permitem evidenciar tal comportamento.

A figura 3.5 apresenta a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o Filme 2 em três situações distintas: campo magnético nulo e para os campos magnéticos de 30 kOe e 90 kOe aplicado paralelamente ao plano ab ($H // ab$). Estas medidas foram feitas numa plataforma de medidas do tipo PPMS.

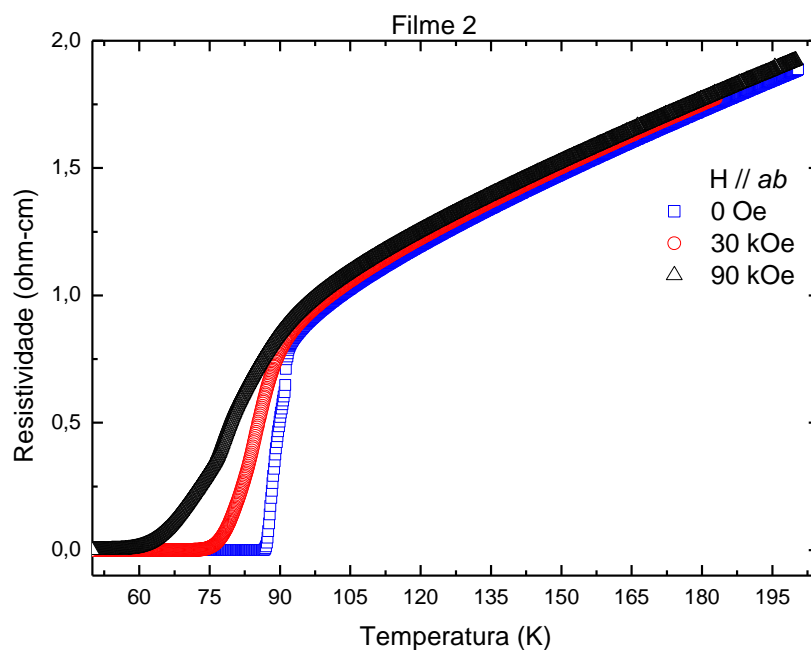


Figura 3.5 – Resistividade elétrica em função da temperatura com campo magnético aplicado paralelamente ao plano *ab* do Filme 2.

Podemos verificar pela figura 3.5 que o acréscimo da intensidade do campo magnético aplicado alarga a transição para o estado supercondutor, acarretando na diminuição da temperatura crítica.

Por fim, a análise por microscopia de luz polarizada tornou possível o exame da superfície do Filme 2. Nas figuras 3.6 e 3.7 é possível identificar a presença de domínios de maclas no filme.



Figura 3.6 – Imagem da superfície do Filme 2 obtida por microscopia de luz polarizada.

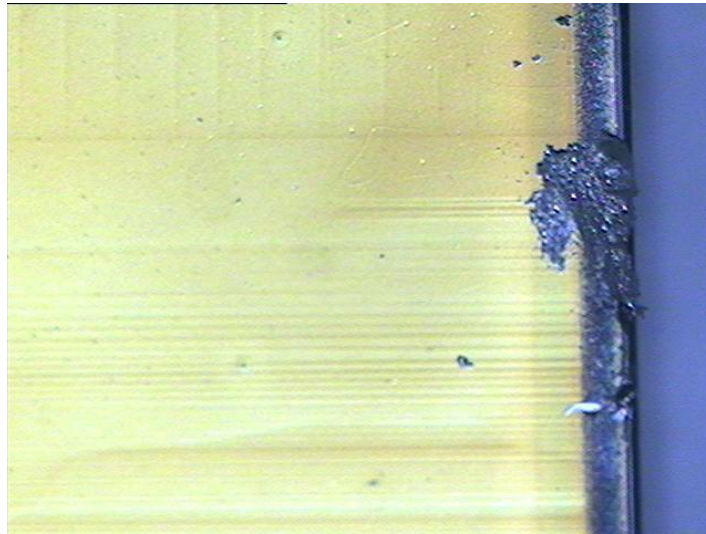


Figura 3.7 – Imagem de microscopia de luz polarizada, a qual mostra a superfície do Filme 2 e parte do substrato de LaAlO_3 .

Na figura 3.7 podemos identificar, além dos domínios de maclas, o substrato sobre o qual o filme foi depositado.

3.2 – Amostra Texturizada de $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A amostra texturizada de $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizada neste trabalho foi crescida no *Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingenieria Metalúrgica*, sediado na Universidade de Barcelona através de colaboração com a empresa Diopma (www.diopma.com). A amostra foi cedida pelo pesquisador Joan Josep Roa Rovira e crescida pelo método da semente, discutido na seção 1.4.2.2.

Esta amostra será chamada neste trabalho de Tex 30, em referência aos 30% em peso de fase Y211 adicionados durante o crescimento.

3.2.1 – Crescimento da Amostra

A amostra foi sintetizada através da técnica da semente (*top seeding melt-texturing*) utilizando como semente um monocristal de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Além da fase Y123, foi adicionado 30% em peso da fase Y211 com a finalidade de melhorar as propriedades magnéticas da amostra, em especial o

aprisionamento de vórtices. Também foi adicionado 1% em peso de C_eO_2 com o intuito de aumentar a viscosidade do semilíquido em altas temperaturas. Além disso, a adição de C_eO_2 promove o refinamento das partículas Y211, o que é desejável para o aumento do potencial de aprisionamento de vórtices na amostra.

O tratamento térmico empregado no crescimento da amostra está esquematizado na figura 3.8.

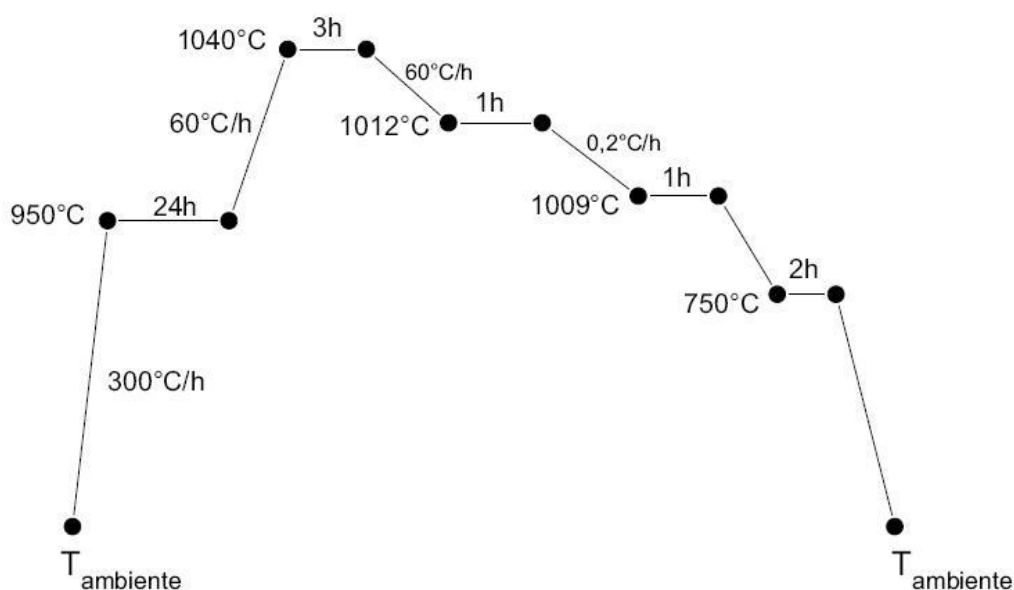


Figura 3.8 – Tratamento térmico utilizado no crescimento da amostra Tex 30 através do método da semente.

Após o tratamento térmico, a porção texturizada foi separada do excesso de fase Y211, a qual é expulsa para as laterais, como indicado na figura 1.11.

A seguir, a amostra texturizada foi cortada em pequenos pedaços, sendo que a amostra utilizada neste trabalho apresenta dimensões de 6mm x 2mm x 2mm, sendo que a maior dimensão está ao longo do eixo c cristalográfico.

A etapa final consistiu na oxigenação da amostra, a qual ocorreu à temperatura de 450°C por 10 dias em fluxo constante de O_2 .

3.2.2 – Caracterização

A amostra foi caracterizada através de microscopia eletrônica de varredura. A figura 3.9 evidencia o grau de alinhamento dos grãos supercondutores.

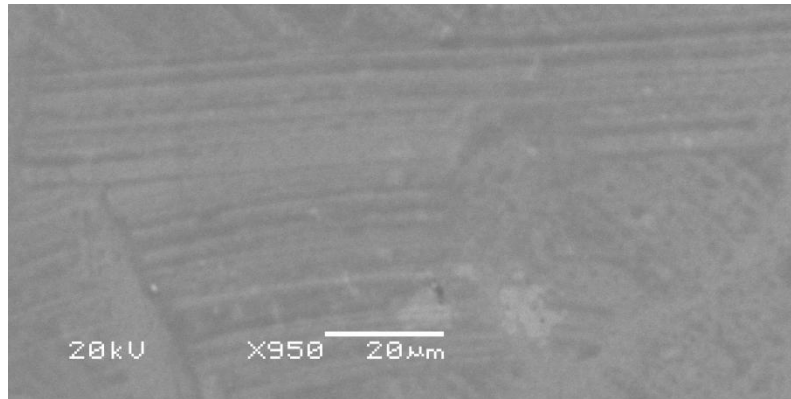


Figura 3.9 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura evidenciando a orientação dos domínios supercondutores.

A presença da fase Y211 é ilustrada na figura 3.10. Podemos verificar a existência de pequenos cristalitos desta fase embebidos na matriz supercondutora.

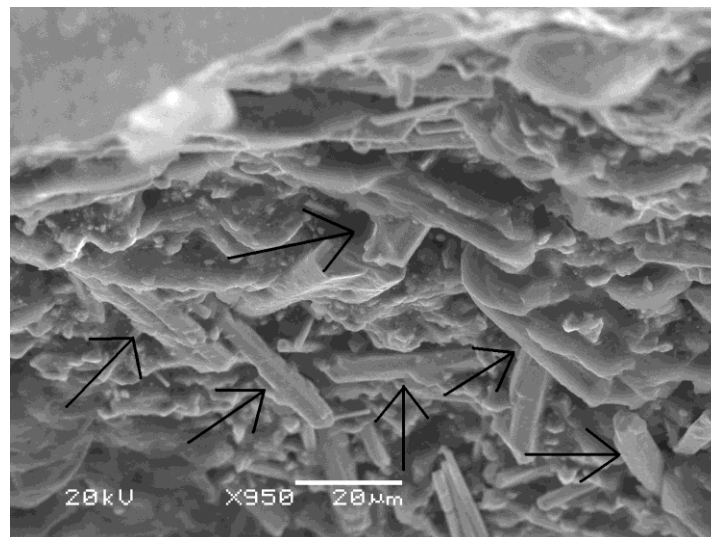


Figura 3.10 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura assinalando a presença da fase Y211 na forma de pequenos cristalitos.

A presença da fase Y211 na forma de pequenos cristalitos permite que esta fase atue de forma muito eficaz como centro de aprisionamento para o fluxo magnético.

As imagens de microscopia eletrônica revelaram também que a amostra apresenta alguma porosidade em determinadas regiões, conforme ilustra a figura 3.11.

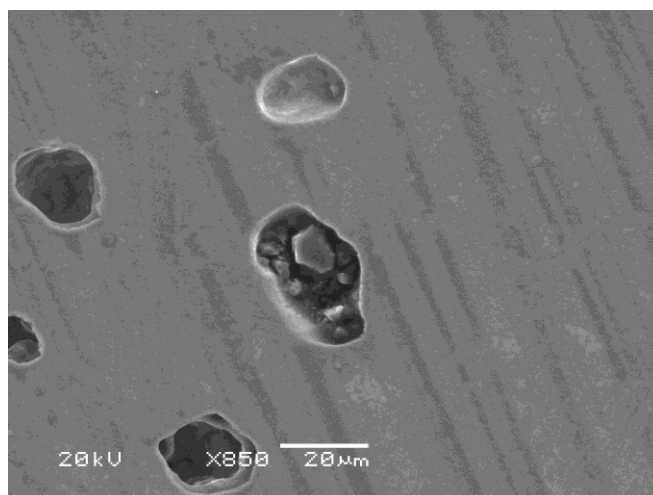


Figura 3.11 – Porosidade presente na amostra em pequenas regiões ao longo da superfície investigada.

Além da baixa quantidade de poros, a figura 3.11 atesta o bom alinhamento dos domínios supercondutores.

Para completar a caracterização da amostra, foram realizadas medidas de transporte ao longo do eixo cristalográfico c e do plano ab , conforme evidenciado na figura 3.12.

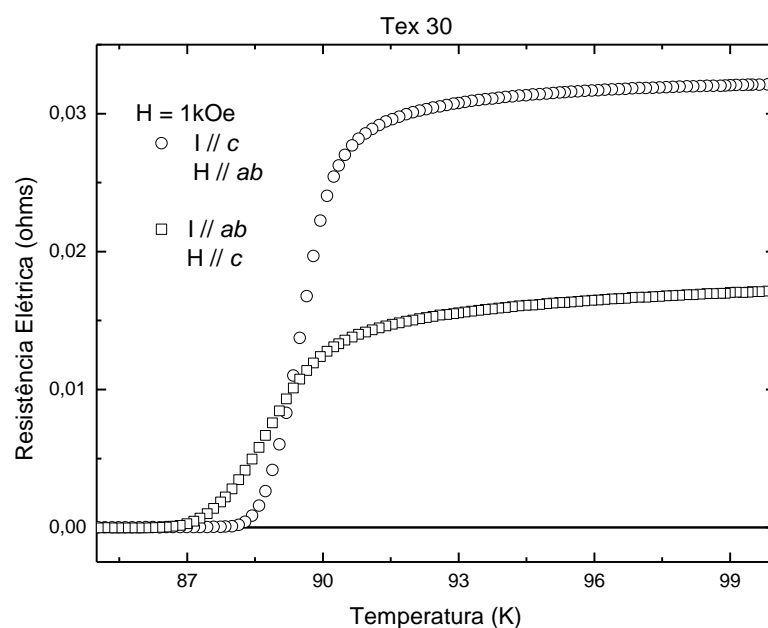


Figura 3.12 – Comportamento da resistência elétrica em função da temperatura nas configurações $I//c$ e $I//ab$, para um campo magnético de 1 kOe aplicado perpendicularmente à corrente elétrica, conforme indicado na figura.

Conforme podemos verificar na figura 3.12, a amostra Tex 30 apresenta uma estreita transição para o estado supercondutor, comportamento típico de boas amostras supercondutoras texturizadas.

3.3 – Medidas de Magnetização DC

Foram realizadas diversas medidas de magnetização DC em função da temperatura, segundo as prescrições ZFC e FCC. A seguir serão descritos o equipamento utilizado, a preparação das amostras para as medidas e os procedimentos adotados para a obtenção dos resultados.

3.3.1 – Descrição e Funcionamento do Equipamento

O equipamento utilizado para a realização das medidas de magnetização DC foi um magnetômetro de SQUID do tipo MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) fabricado pela Quantum Design. O equipamento permite a realização de medidas em campos magnéticos de até 50 kOe, podendo operar na faixa de temperaturas compreendidas entre 1,9K e 400K com uma precisão de 0,01K. É possível realizar com este sistema medidas de momento magnético com uma precisão de $5 \cdot 10^{-9}$ emu.

A figura 3.13 apresenta o esquema geral do magnetômetro de SQUID, o qual pode ser dividido em duas partes: uma parte criogênica e outra parte responsável pelo sistema de controle [33, 56].

A parte criogênica possui por um criostato superisolado constituído de alumínio, com capacidade para 56 litros de hélio líquido e que abriga um magneto supercondutor, o sensor SQUID, a termometria, a eletrônica associada e a cana de medidas. O sistema criogênico pode ser visualizado na figura 3.13 (a).

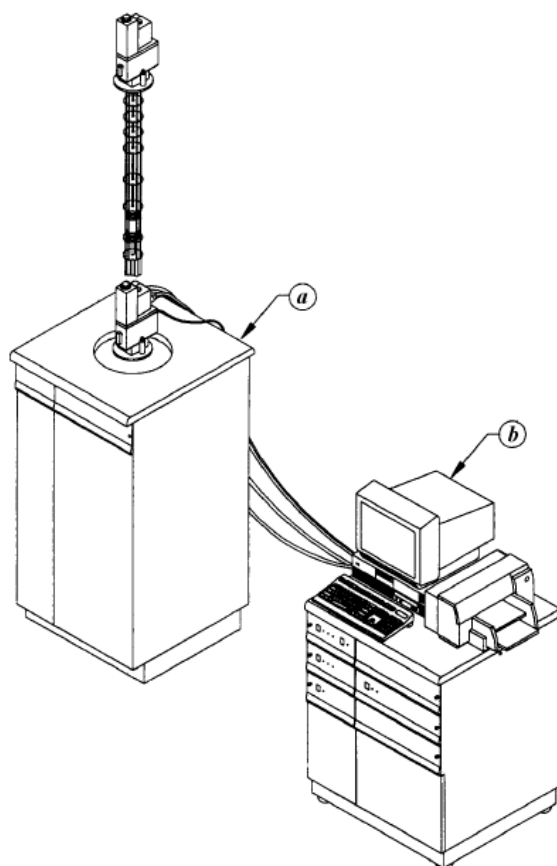


Figura 3.13 – Representação do magnetômetro de SQUID utilizado nas medidas de magnetização DC, com: (a) a parte criogênica e o (b) sistema de controle operacional [33, 56].

O sistema eletrônico de controle, ilustrado na figura 3.13 (b), é formado por um computador que praticamente controla todo o equipamento através de uma interface IEEE-448. A operação do magnetômetro é feita através de três controladores comandados pelo computador com a utilização de um software ambientado na plataforma Windows. O primeiro controlador é um modelo 1822 sendo, possivelmente, o mais importante dos três, pois controla praticamente todo o mecanismo da cana de medidas, ilustrado na figura 3.14 [56]. Ele é responsável pelo transporte e translação da amostra, acoplamento do aquecedor interno, detecção do sinal SQUID, fonte de corrente para alimentar a bobina supercondutora, chave para a operação no modo persistente, impedância e também pelo detector do nível de hélio líquido.

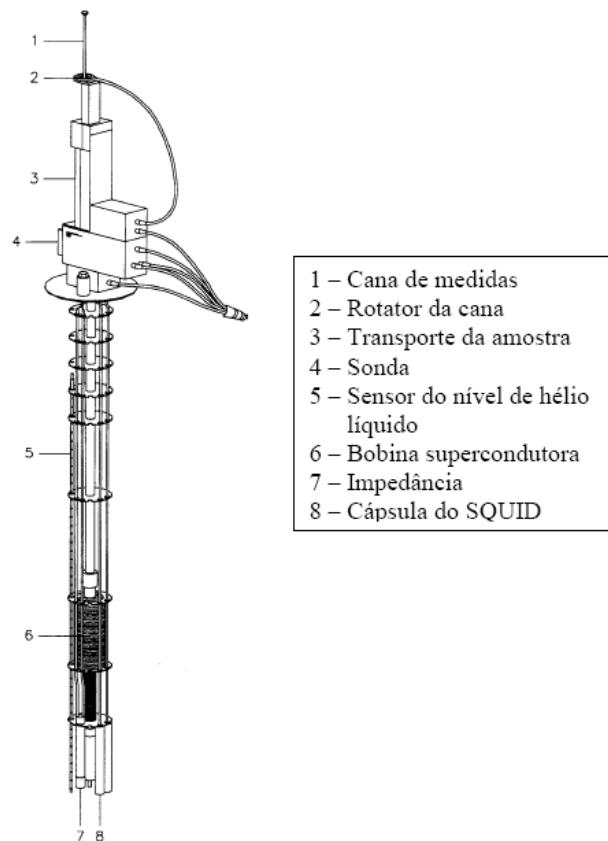


Figura 3.14 – Cana de medidas, estrutura interna do criostato e sistema magnético [56].

A figura 3.15 ilustra em mais detalhes as camadas internas do sistema descrito na figura 3.14 [56].

O segundo controlador comanda a chave de fluxo de gás, o aquecedor, a chave de fluxo de ar e também a bomba de vácuo. Uma ponte R/G modelo 1802 desempenha o papel de terceiro controlador e é responsável pelo sensor de temperatura e aquecimento do gás hélio.

O equipamento permite controlar as velocidades de resfriamento, que podem variar de 0,001 K/min até um máximo de 10 K/min. Além disso, o equipamento ainda dispõe de um sistema de transporte de amostra que pode controlar a posição da amostra no interior do criostato com uma resolução de 0,0003 cm.

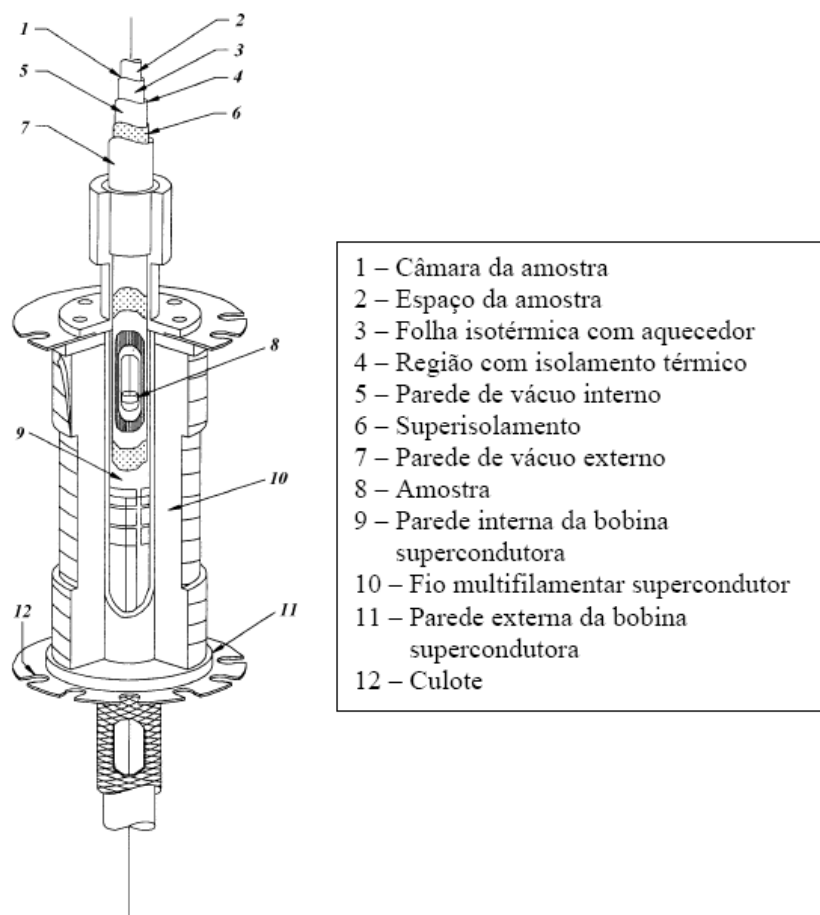


Figura 3.15 – Descrição detalhada da região em torno da amostra [56].

O magnetômetro de SQUID ainda conta com dois sistemas de medida. Um deles é o sistema DC, no qual a amostra excursiona para fora da região central da bobina a cada ponto medido, sendo novamente colocada no meio da bobina supercondutora para a medida do ponto seguinte. O segundo sistema é o RSO (*Reciprocating Sample Option*), no qual o equipamento atua do 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 fixa definida.

3.3.2 – Preparação das Amostras

Para a realização das medidas de magnetização DC não foram efetuados cortes nos filmes de modo a evitar um possível descolamento entre a camada depositada e o substrato, conseqüentemente as dimensões dos dois filmes finos foram preservadas (0,5 cm x 0,5 cm x 400 nm). O plano *ab* dos filmes

situa-se paralelamente ao plano substrato, enquanto que na direção perpendicular a este plano encontra-se o eixo c cristalográfico.

A amostra texturizada foi cortada na forma de um pequeno paralelepípedo, já que a cana de medidas do magnetômetro não comporta amostras muito volumosas. As dimensões da amostra Tex 30 empregadas na investigação foram 6mm, 2mm e 2 mm, sendo que a maior dimensão corresponde à orientação do eixo cristalográfico c .

3.3.3 – Procedimento de Medida

Foram realizadas medidas de magnetização DC segundo as prescrições ZFC e FCC. Na técnica ZFC (*Zero Field Cooling*) parte-se de uma temperatura acima da temperatura crítica e resfria-se a amostra em campo magnético nulo até baixas temperaturas. A seguir aplica-se o campo e mede-se o momento magnético em função da temperatura. Neste caso tem-se o efeito de blindagem criado pelas supercorrentes superficiais. O procedimento FCC (*Field Cooled Cooling*) é feito partindo-se de uma temperatura superior à T_c , na qual é aplicado um campo magnético. A seguir, a amostra é resfriada até baixas temperaturas na presença de campo magnético. Durante a descida da temperatura o momento magnético é medido. Quando o sistema é resfriado abaixo de T_c tem-se um momento diamagnético oriundo da expulsão do fluxo magnético do interior da amostra. Devido aos efeitos de aprisionamento do fluxo no interior dos supercondutores do tipo II a magnetização FCC é, em geral, menor que a magnetização ZFC. Na figura 3.16 temos representadas medidas de magnetização em função da temperatura obtidas para o Filme 1 com um campo magnético de 10 Oe aplicado paralelamente ao plano ab .

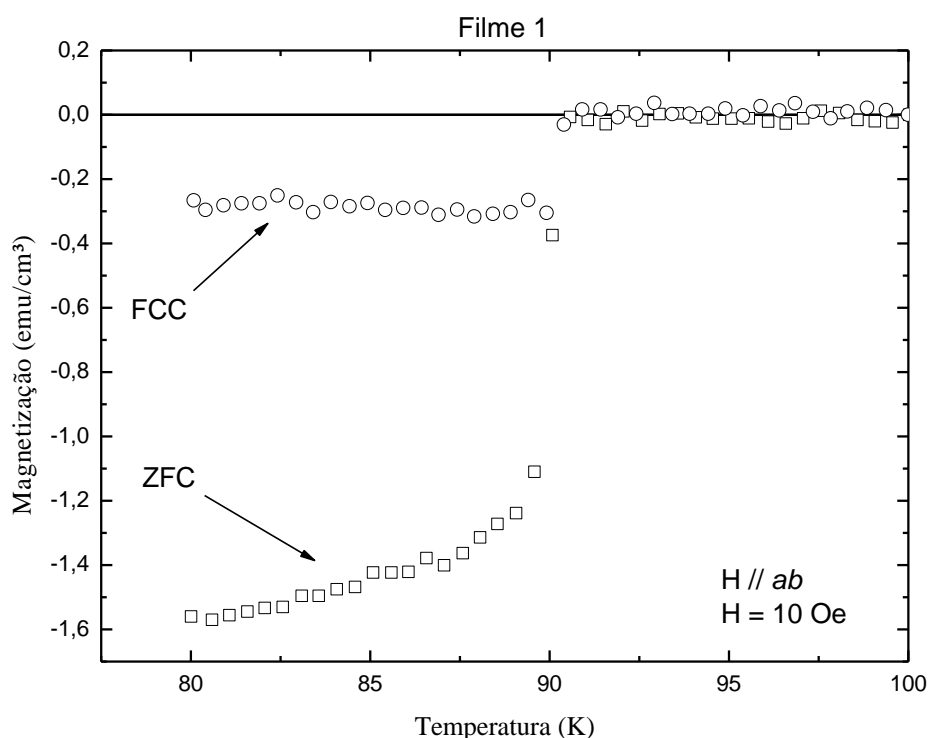


Figura 3.16 – Medidas de magnetização segundo as práticas ZFC e FCC obtidas para o Filme 1 com um campo magnético de 10 Oe aplicado paralelamente ao plano *ab*.

As medidas foram feitas em diversas intensidades de campo magnético, compreendidas no intervalo de 6 Oe a 50 kOe para o Filme 1, 100 Oe a 50 kOe para o Filme 2 e 10 Oe a 50 kOe para a amostra Tex 30, todas na configuração *H // ab*. Na orientação paralela ao eixo *c* (*H // c*) o intervalo de campo magnético aplicado foi de 10 Oe a 4 kOe para o Filme 1, de 50 Oe a 5 kOe para o Filme 2 e de 10 Oe a 50 kOe para a amostra Tex 30.

As medidas com filmes finos na configuração *H // c* foram realizadas em uma faixa de campo aplicado menor do que na configuração *H // ab*. Isto se deve ao fato do campo efetivo no interior dos filmes com *H // c* ser intenso, resultando numa magnetização que facilmente ultrapassa a resolução experimental do magnetômetro de SQUID.

Na figura 3.17 temos representados os resultados de medidas de magnetização para o Filme 1 na configuração *H // c*, com um campo de 10 Oe.

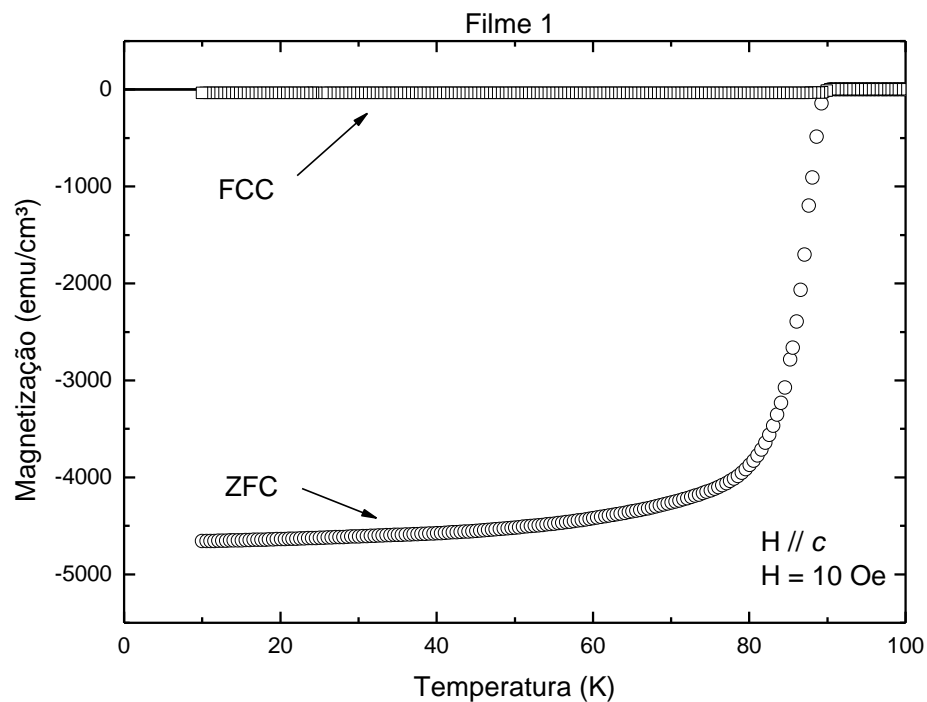


Figura 3.17 – Medidas de magnetização segundo as práticas ZFC e FCC obtidas para o Filme 1 com $H = 10$ Oe na configuração $H // c$.

A comparação entre as figuras 3.16 e 3.17 mostra que o mesmo filme sob a mesma intensidade de campo magnético apresenta valores muito distintos de magnetização, sendo que na orientação $H // c$ o sinal magnético medido é muito mais intenso do que na orientação $H // ab$. Convém salientar que na orientação $H // c$ o campo é aplicado perpendicularmente à superfície do filme.

Assim sendo, em consequência desta característica apresentada pela geometria dos filmes, a discussão dos resultados a serem apresentados nos capítulos seguintes estará centralizada na configuração $H // ab$, embora as medidas em $H // c$ também sejam apresentadas e discutidas, dada a relevância dos resultados obtidos apesar da limitação das condições de aplicação de campo magnético.

Capítulo 4 – Comportamento Magnético do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ I: Magnetização ZFC e FCC

4.1 – Introdução

Este capítulo está destinado à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos com as medidas de magnetização ZFC e FCC, com ênfase na discussão do efeito de blindagem e do efeito Meissner paramagnético.

As medidas de magnetização se concentraram em um determinado intervalo de temperaturas porque o objetivo deste trabalho era investigar a temperatura de irreversibilidade magnética, a qual será discutida no capítulo seguinte. Para tanto, não se fez necessário reduzir a temperatura abaixo do que foi feito. Mas, durante a análise dos resultados, evidenciamos a ocorrência do efeito Meissner paramagnético em algumas situações e, então, optamos por dedicar um capítulo desta dissertação ao PME.

4.2 – Descrição das Amostras

As três amostras descritas no capítulo 3 foram utilizadas nas medidas de magnetização ZFC e FCC. A tabela 4.1 descreve as amostras investigadas com sua nomenclatura e respectivas dimensões. Na amostra Tex 30 foram adicionados 30% em peso de fase Y211 e 1% em peso de CeO_2 na etapa de crescimento.

Amostra	Nomenclatura	Dimensões (mm)
Filme Fino	Filme 1	$5 \times 5 \times 4 \cdot 10^{-4}$
Filme Fino	Filme 2	$5 \times 5 \times 4 \cdot 10^{-4}$
Texturizada	Tex 30	$2 \times 2 \times 6$

Tabela 4.1 – Nomenclatura e dimensões das amostras utilizadas nas medidas de magnetização.

4.3 – Magnetização ZFC – Efeito de Blindagem

Nas medidas ZFC, conforme descrito na seção 3.3.3, parte-se de uma temperatura superior à T_c e resfria-se a amostra em campo magnético nulo até baixas temperaturas. A seguir aplica-se o campo e mede-se o momento magnético em função da temperatura. As medidas ZFC foram efetuadas aplicando-se o campo magnético nas orientações paralela e perpendicular ao plano *ab*.

4.3.1 – Campo Aplicado Paralelamente ao Plano-*ab*

As figuras 4.1, 4.2 e 4.3 ilustram as curvas de magnetização ZFC obtidas respectivamente para o Filme 1, Filme 2 e para a amostra Tex 30, com o campo magnético aplicado paralelamente aos planos de condução.

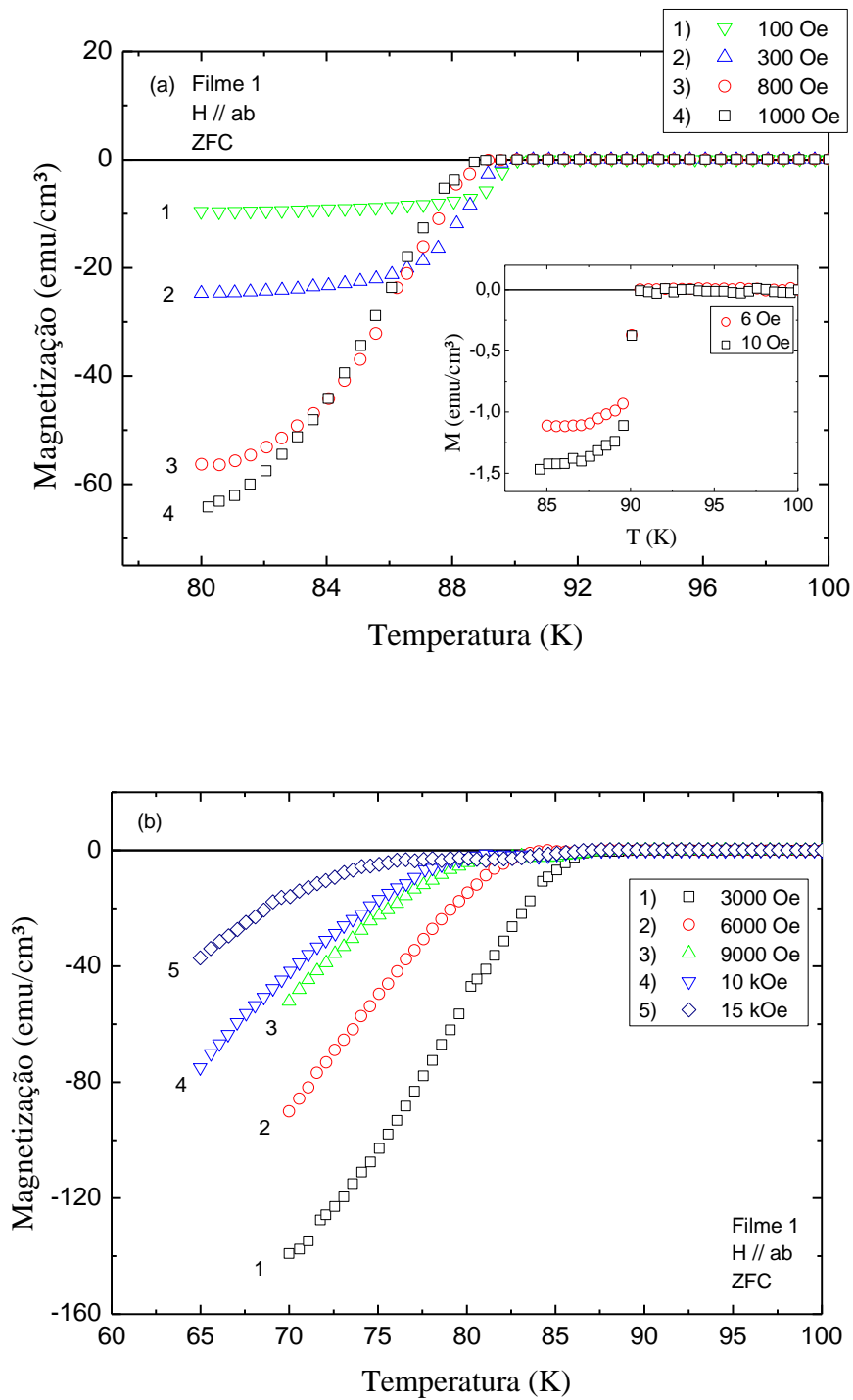


Figura 4.1 – Comportamento da magnetização ZFC para o Filme 1 com H // ab, para campos magnéticos de (a) baixa intensidade, (b) média e elevada intensidade. O gráfico inserido na figura (a) apresenta os resultados obtidos para os campos de 6 e 10 Oe.

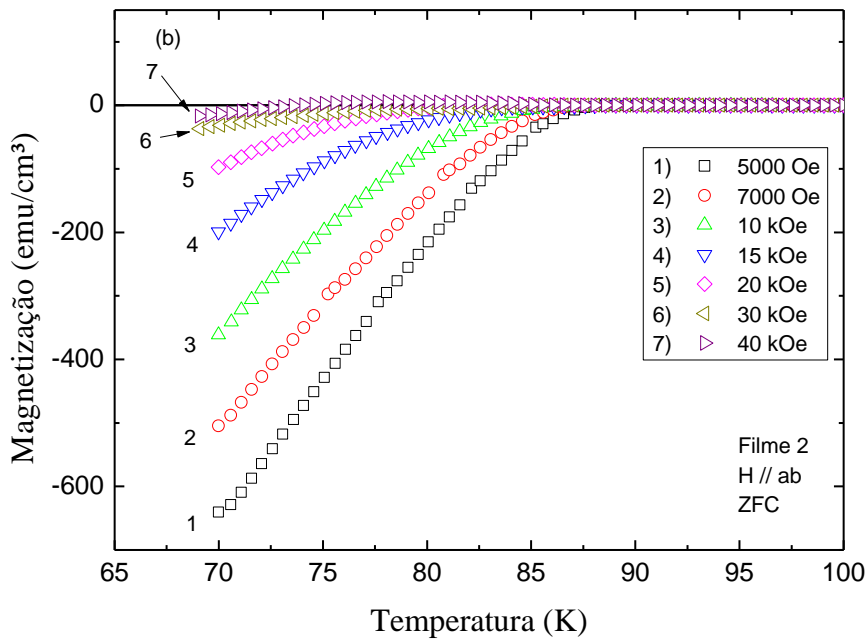
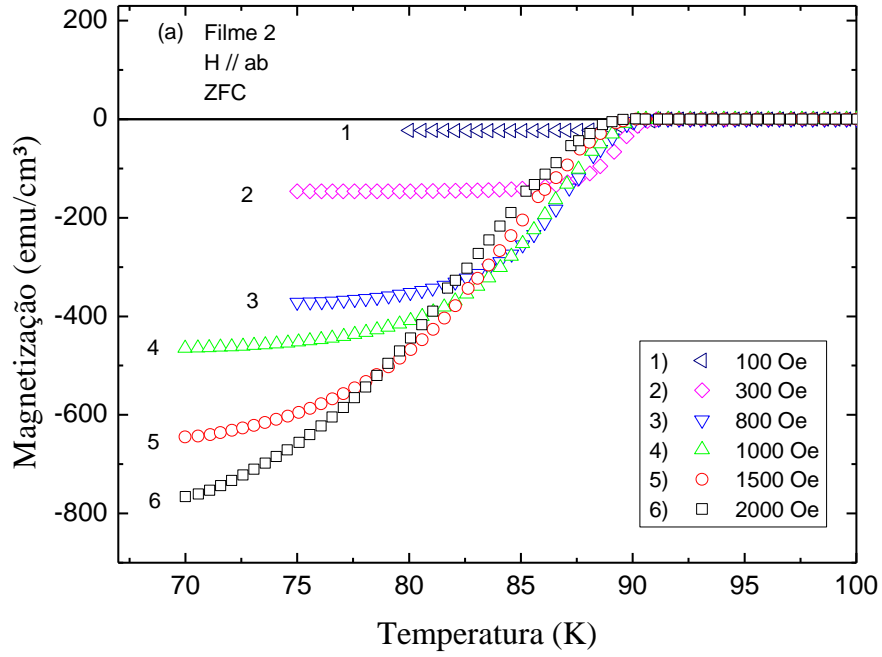


Figura 4.2 – Comportamento da magnetização ZFC para o Filme 2 com H // ab, para campos magnéticos de (a) baixa intensidade, (b) média e elevada intensidade.

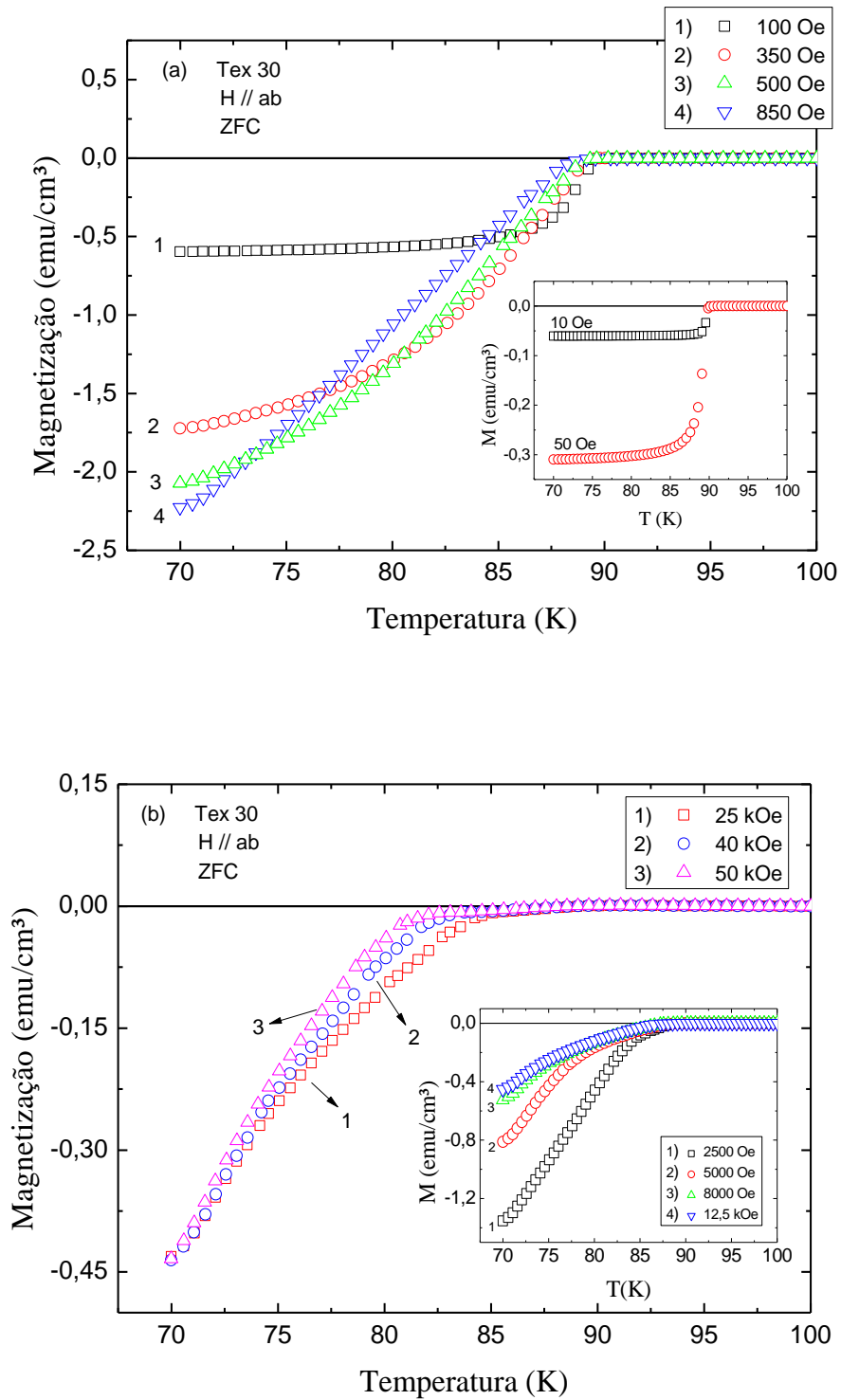


Figura 4.3 – Comportamento da magnetização ZFC para a amostra Tex 30 com H // ab, para campos magnéticos de (a) baixa intensidade, (b) elevada e média intensidade. O gráfico inserido na figura (a) apresenta os resultados obtidos para os campos de 10 Oe e 50 Oe. A inserção na figura (b) apresenta os resultados para os campos de 2,5, 5, 8 e 12,5 kOe.

Em todas as amostras, nota-se o enfraquecimento do efeito de blindagem em temperaturas e campos elevados, o que é característico dos supercondutores.

Para o Filme 1, na figura 4.1(b), nota-se que a resposta de blindagem diamagnética cresce até o campo aplicado de 3000 Oe. A partir deste campo, a resposta diamagnética enfraquece em consequência da penetração de fluxo magnético através da barreira superficial. Entretanto, comparando as figuras 4.2 (a) e (b), pode-se concluir que no Filme 2 a resposta diamagnética tem seu maior valor para o campo aplicado de 2000 Oe. Já na amostra Tex 30, a resposta diamagnética cresce até o campo aplicado de 850 Oe, decrescendo para campos mais intensos.

4.3.2 – Campo Aplicado Paralelamente ao Eixo-c

As figuras 4.4 e 4.5 ilustram as curvas de magnetização ZFC obtidas para o Filme 1 e para o Filme 2, respectivamente, com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo-c. Já as figuras 4.6 e 4.7 se referem às curvas de magnetização ZFC para a amostra Tex 30 com o campo magnético aplicado na mesma orientação.

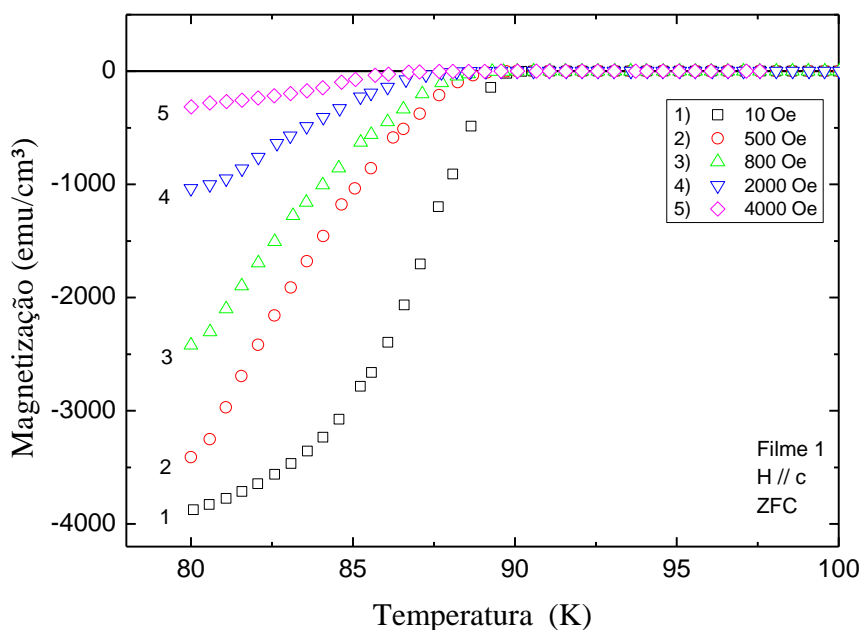


Figura 4.4 – Comportamento da magnetização ZFC para o Filme 1 com H // c.

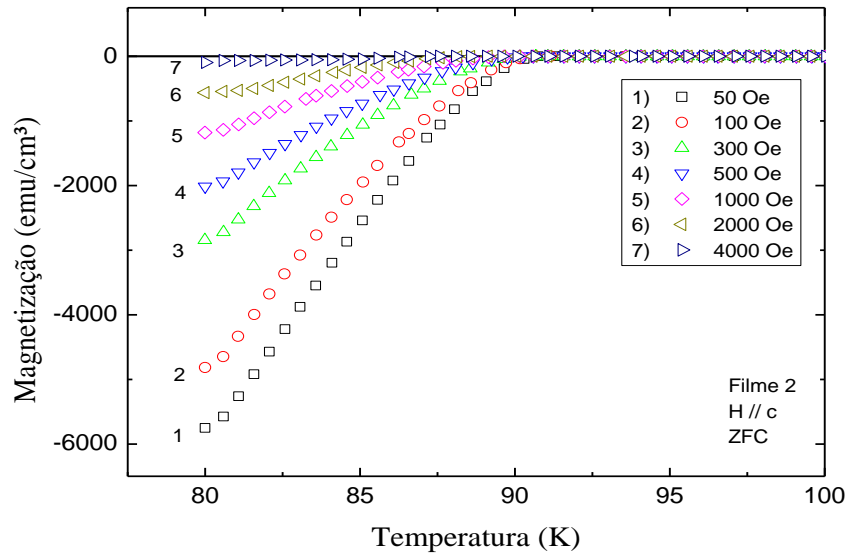


Figura 4.5 – Comportamento da magnetização ZFC para o Filme 2 com H // c.

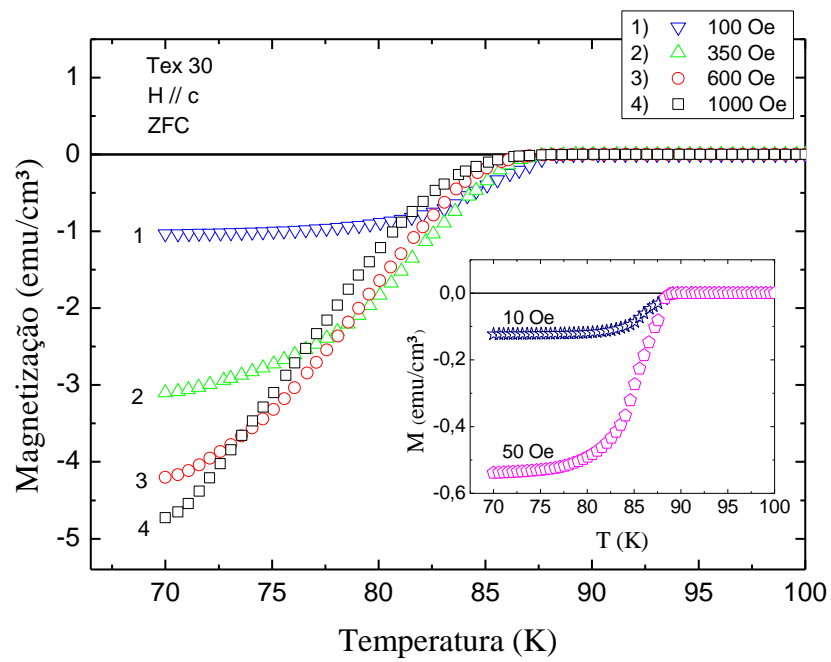


Figura 4.6 – Comportamento da magnetização ZFC para a amostra Tex 30 com H // c, para campos magnéticos de baixa intensidade. O gráfico inserido na figura apresenta os resultados obtidos para os campos de 10 Oe e 50 Oe.

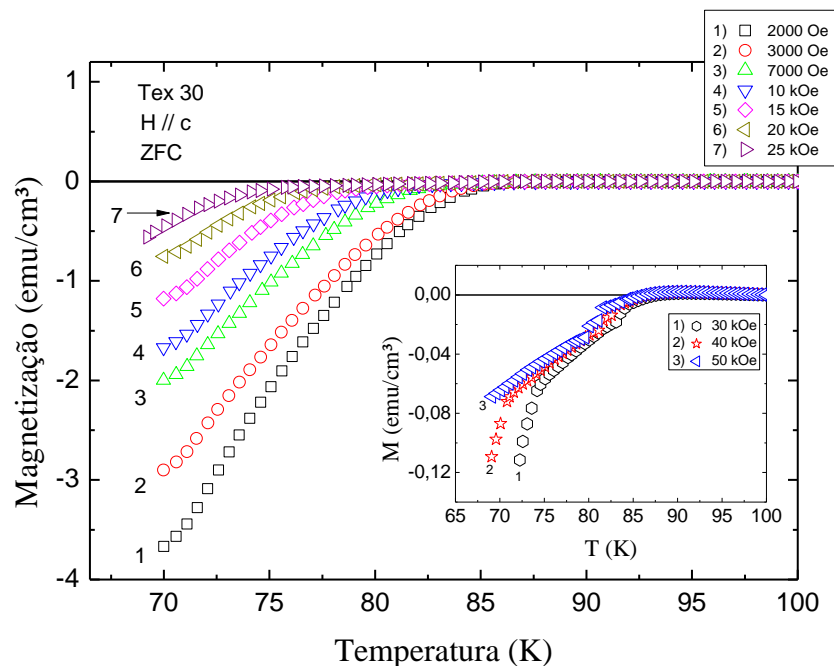


Figura 4.7 – Comportamento da magnetização ZFC para a amostra Tex 30 com H // c, para campos magnéticos de média e elevada intensidade. O gráfico inserido na figura apresenta os resultados obtidos para os campos de 30, 40 e 50 kOe.

Da mesma forma que os resultados apresentados na seção anterior, nota-se um enfraquecimento do efeito de blindagem diamagnética à medida que o campo magnético aplicado é aumentado.

Confrontando-se os resultados obtidos para as duas orientações de campo magnético (H // ab e H // c) para a amostra Tex 30, nota-se que o efeito de blindagem diamagnética é maior quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo-c. Na configuração H // c a resposta diamagnética cresce até o campo de 1000 Oe, mas na orientação H // ab a blindagem diamagnética aumenta até o campo de 850 Oe. O efeito de blindagem depende essencialmente dos potenciais de aprisionamento superficial e volumétrico. Então, pode-se esperar que este efeito dependa da forma da amostra e da orientação cristalina.

4.3.3 – Comportamento da Magnetização ZFC em Função do Campo Magnético Aplicado

As figuras 4.8, 4.9 e 4.10 ilustram o comportamento da magnetização ZFC em função do campo magnético aplicado para diferentes temperaturas, referentes aos resultados apresentados pelo Filme 1, Filme 2 e pela amostra Tex 30, representados nas figuras 4.1, 4.2, 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7.

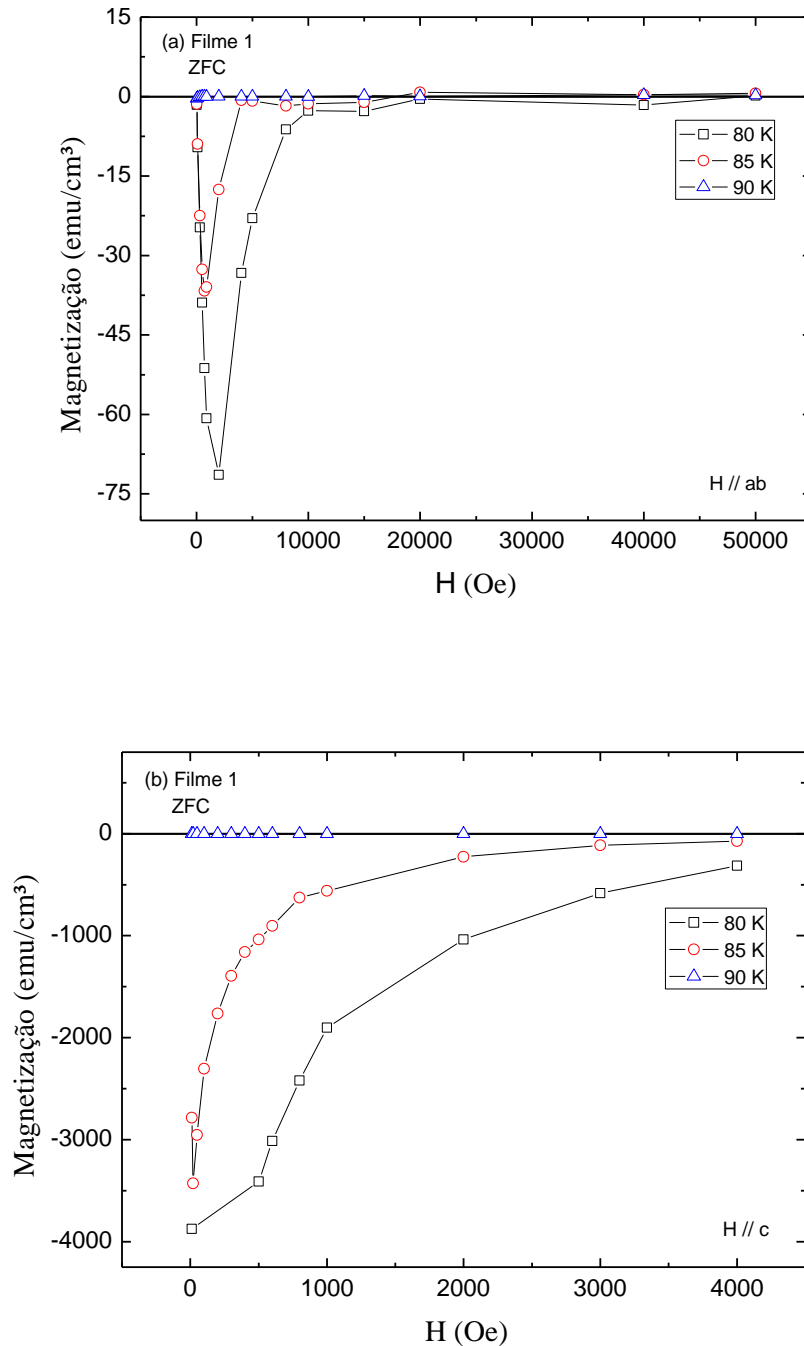


Figura 4.8 – Comportamento da magnetização ZFC em função do campo magnético aplicado para o Filme 1 com (a) H // ab e (b) H // c nas temperaturas 80, 85 e 90K.

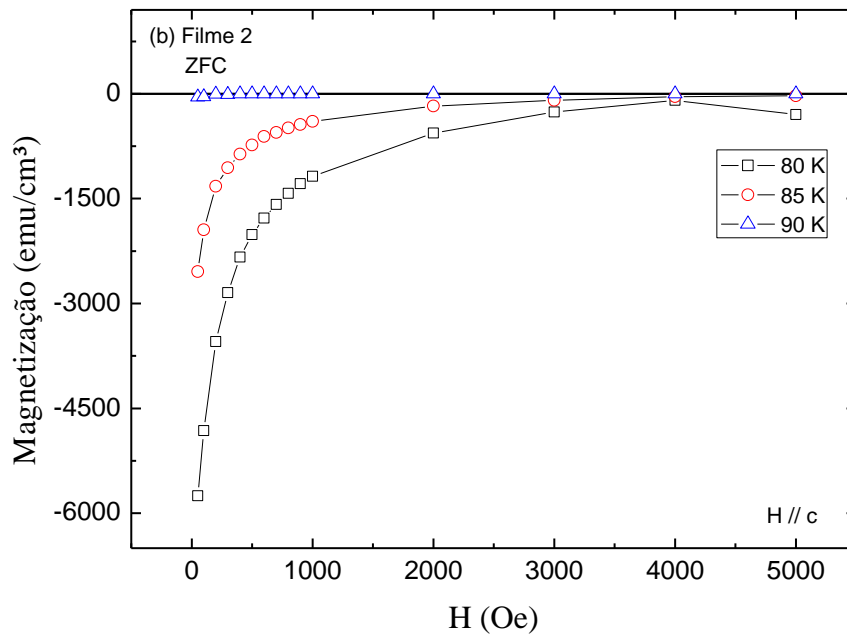
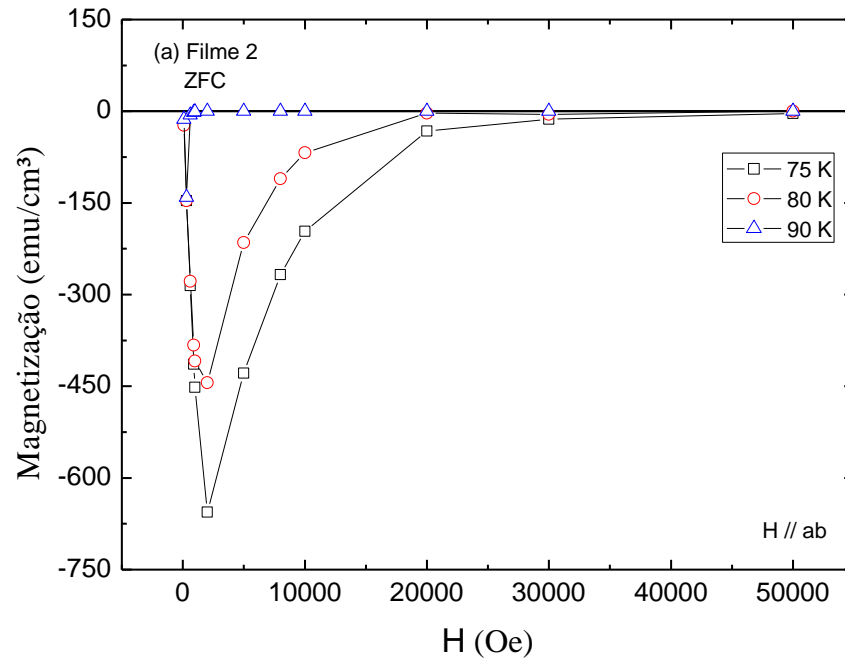


Figura 4.9 – Comportamento da magnetização ZFC em função do campo magnético aplicado para o Filme 2 com (a) H // ab nas temperaturas 75, 80 e 90K e (b) H // c nas temperaturas 80, 85 e 90K.

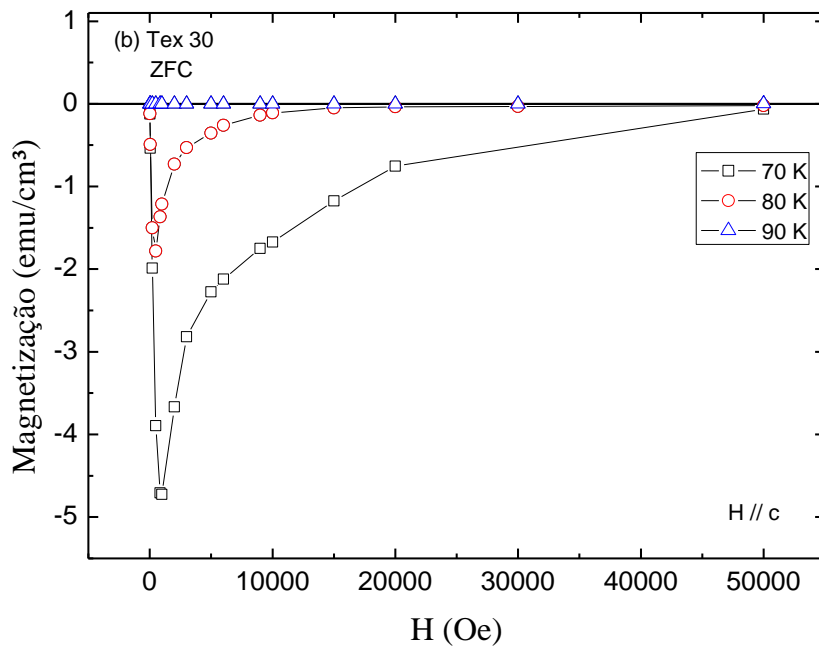
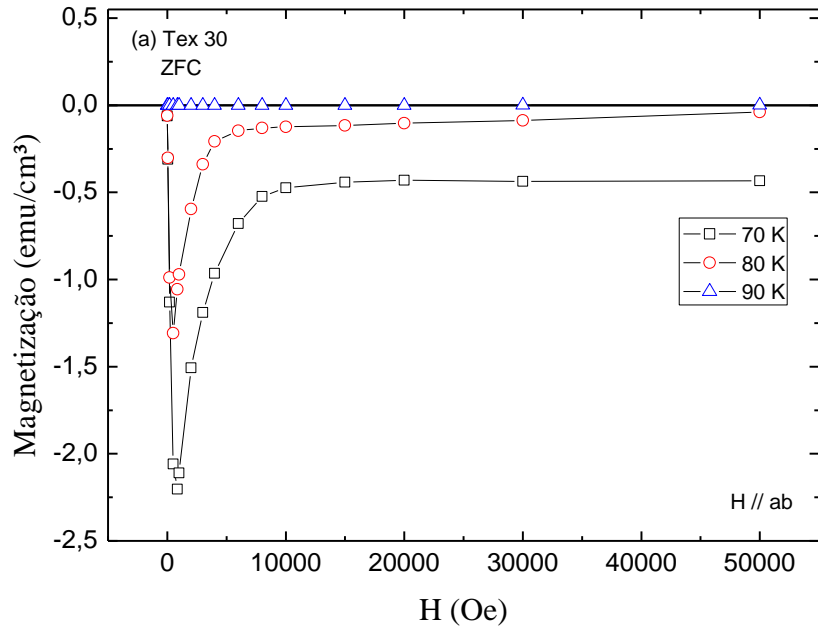


Figura 4.10 – Comportamento da magnetização ZFC em função do campo magnético aplicado para a amostra Tex 30 com (a) H // ab e (b) H // c nas temperaturas 70, 80 e 90K.

Para o Filme 1, cujos resultados estão apresentados na figura 4.8, nota-se que à temperatura de 80K a resposta diamagnética cresce com o aumento de campo até cerca de 2000 Oe com $H // ab$. Para temperaturas superiores, as forças de aprisionamento dos vórtices são enfraquecidas reduzindo a fração de fluxo blindada, exceto na região de campos magnéticos muito fracos.

A figura 4.9 expressa os resultados obtidos para o Filme 2. Na orientação $H // ab$, em 75K, a resposta diamagnética cresce com o aumento do campo aplicado até 2000 Oe. Para a amostra Tex 30, cujos resultados estão ilustrados na figura 4.10, na configuração $H // ab$ a blindagem diamagnética cresce com o aumento do campo até 850 Oe à temperatura de 70K. Com o campo orientado paralelamente ao eixo- c cristalográfico, na temperatura de 70K a resposta diamagnética cresce com o aumento do campo aplicado até cerca de 1000 Oe. Este comportamento provavelmente se deve à ação do *pinning* superficial, que dificulta a entrada de fluxo na amostra.

4.4 – Magnetização FCC – Efeito Meissner Paramagnético

Nesta seção serão apresentados os resultados sobre o efeito Meissner paramagnético observado, sob determinadas condições, nas amostras investigadas. Devido ao fato dos resultados serem qualitativamente diferentes em distintas intensidades de campo magnético aplicado, esta seção será dividida em duas: uma relativa a medidas realizadas em baixos campos e a outra relativa a medidas feitas em média e elevada intensidade de campo magnético aplicado.

Os resultados ainda se apresentam subdivididos em duas seções referentes à orientação de campo magnético aplicado, ou seja, paralela ou perpendicularmente ao plano ab . Todas as medidas foram realizadas de acordo com a prescrição FCC, descrita na seção 3.3.3.

4.4.1 – Regime de Baixos Campos Magnéticos

Para o estudo do comportamento da magnetização FCC no regime de baixos campos magnéticos, o campo foi aplicado paralela e perpendicularmente aos planos de condução.

4.4.1.1 – Campo Aplicado Paralelamente ao Plano *ab*

As medidas realizadas em baixos campos magnéticos aplicados paralelamente ao plano *ab* mostraram resultados distintos nas amostras investigadas. As figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam as curvas de magnetização FCC para o Filme 1, Filme 2 e para a amostra Tex 30, respectivamente.

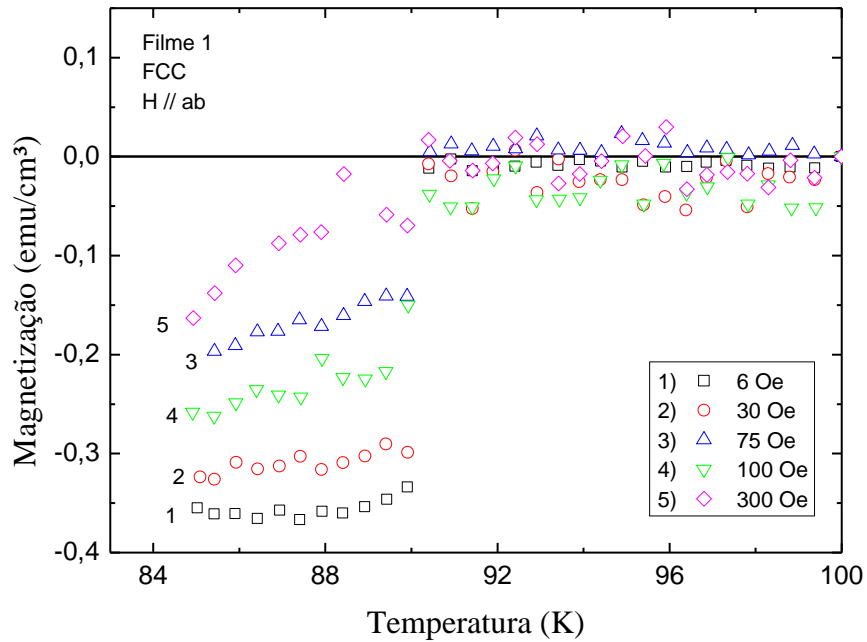


Figura 4.11 – Comportamento da magnetização FCC para o Filme 1 com a configuração H // ab e no regime de baixos campos aplicados.

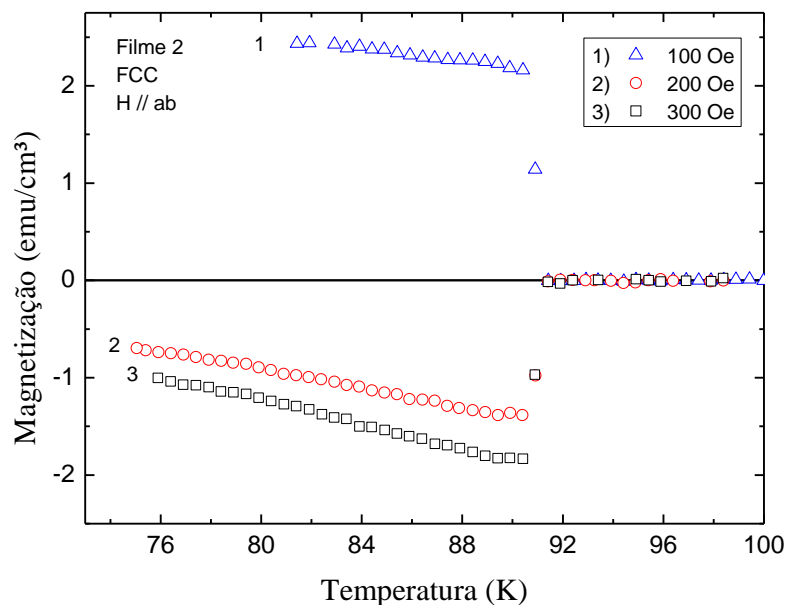


Figura 4.12 – Comportamento da magnetização FCC observado no Filme 2 com a configuração H // ab no regime de baixos campos aplicados. Observa-se que para o campo de 100 Oe o comportamento é paramagnético na região supercondutora.

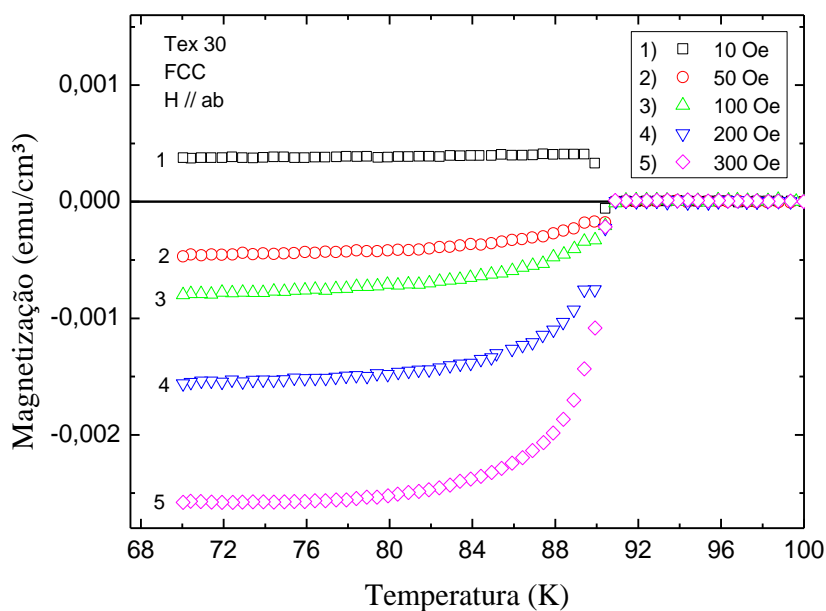


Figura 4.13 – Comportamento da magnetização FCC observado na amostra Tex 30 com a configuração H // ab no regime de baixos campos aplicados. Nota-se que em temperaturas menores que T_C o comportamento é paramagnético para o campo de 10 Oe.

Analisando a figura 4.11 podemos concluir que o Filme 1 apresenta resposta diamagnética para todos os campos aplicados. Porém, o diamagnetismo tende a diminuir à medida que cresce a intensidade do campo aplicado, exceto para o campo de 100 Oe, cuja resposta diamagnética é, curiosamente, superior à resposta dada na presença do campo de 75 Oe.

Uma resposta paramagnética é observada no Filme 2 quando submetido a um campo de 100 Oe, conforme ilustra a figura 4.12. Para os campos de 200 e 300 Oe o sinal é diamagnético e tende a aumentar com o campo aplicado. Entretanto, o diamagnetismo na magnetização tende a enfraquecer à medida que a temperatura diminui, apresentando uma tendência ao paramagnetismo, embora não observado.

Com relação à figura 4.13, podemos observar que a amostra Tex 30, quando submetida a um campo de 10 Oe, exibe uma resposta ligeiramente diamagnética em temperaturas logo abaixo de T_c , tornando-se paramagnética para $T < 90K$. Para campos mais elevados a resposta da magnetização FCC é diamagnética em todo o intervalo da região supercondutora e cresce com o aumento do campo magnético aplicado.

Comparando as três figuras, nota-se claramente que as três amostras apresentam comportamentos distintos na magnetização FCC. Além disso, percebe-se a resposta peculiar apresentada pela amostra Tex 30 e pelo Filme 2 em baixos campos com $H // ab$, cujo comportamento magnético difere da resposta usualmente esperada. Todavia, este paramagnetismo em baixo campo é aparentemente destruído à medida que o campo magnético é aumentado, conforme apresentado pelas figuras 4.12 e 4.13.

4.4.1.2 – Campo Aplicado Paralelamente ao Eixo-c

As figuras 4.14, 4.15 e 4.16 apresentam, respectivamente, os resultados das medidas de magnetização FCC para o Filme 1, Filme 2 e para a amostra Tex 30 para baixos campos aplicados na configuração $H // c$.

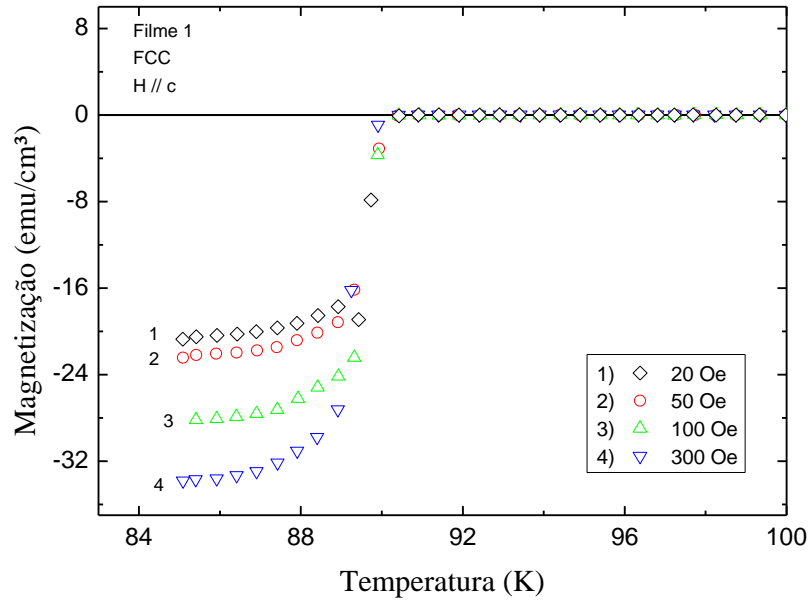


Figura 4.14 – Comportamento da magnetização FCC observado no Filme 1 com a configuração H // c no regime de baixos campos aplicados.

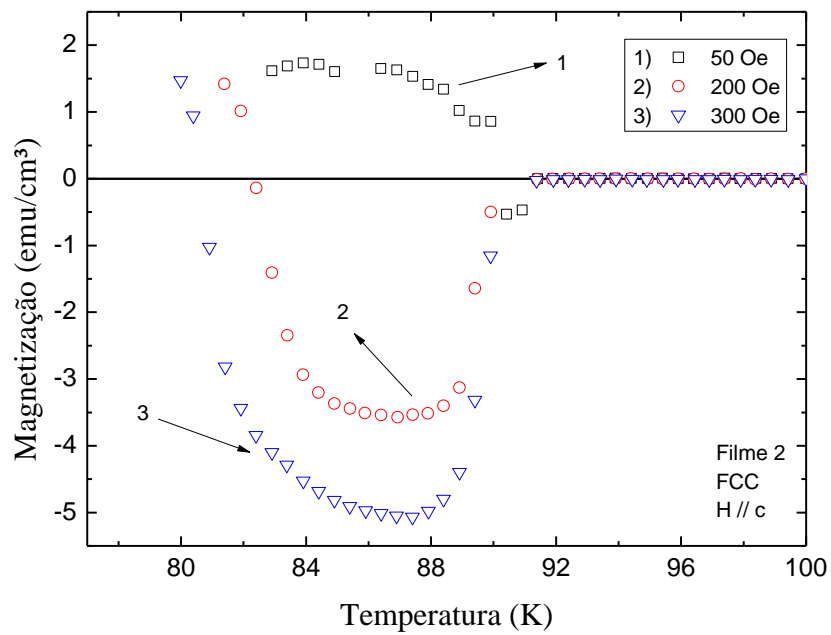


Figura 4.15 – Comportamento paramagnético observado na magnetização do Filme 2 com a configuração H // c no regime de baixos campos aplicados.

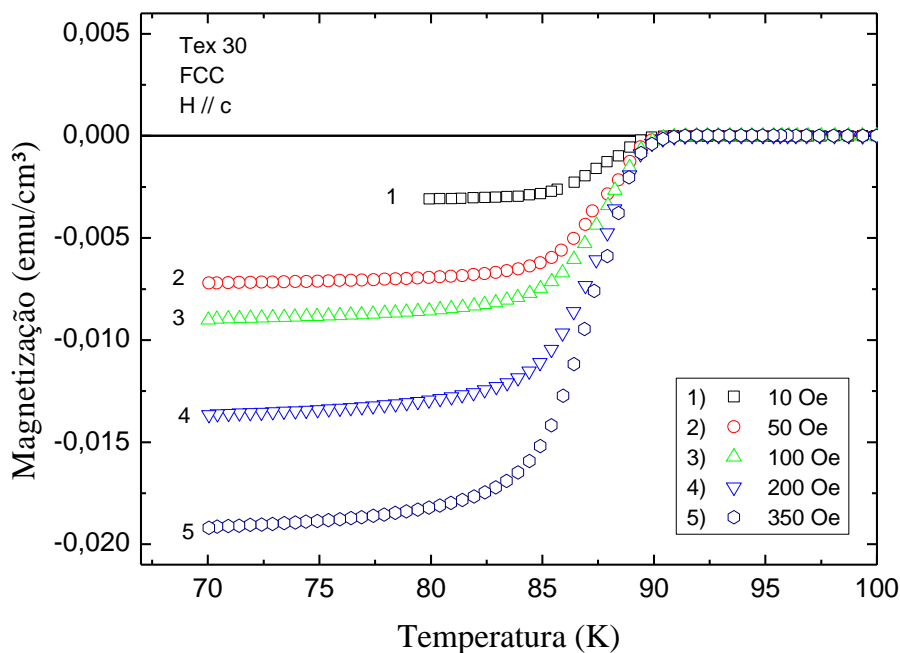


Figura 4.16 – Comportamento da magnetização FCC observado na amostra Tex 30 com a configuração H // c no regime de baixos campos aplicados.

Para campos de baixa magnitude aplicados paralelamente ao eixo-c, a resposta da magnetização FCC também é distinta nas três amostras.

Analisando a figura 4.14 é possível concluir que a magnetização do Filme 1 exibe comportamento diamagnético para todos os campos aplicados. Além disso, torna-se evidente o crescimento da resposta diamagnética com o aumento do campo, o que é proveniente da expulsão do fluxo magnético do interior do filme.

Analisando a figura 4.15 podemos concluir que a magnetização no Filme 2, quando submetido a um campo magnético de 50 Oe, exibe uma resposta ligeiramente diamagnética em temperaturas logo abaixo de T_C , tornando-se paramagnética para temperaturas inferiores. Para o campo de 200 e 300 Oe, a resposta paramagnética surge em temperaturas menores.

Para a amostra Tex 30, a qual apresentou o efeito Meissner paramagnético em baixo campo na orientação H // ab, os resultados expressos na figura 4.16 mostram que o efeito é inexistente na orientação H // c. Percebe-se, na figura 4.16, que o diamagnetismo tende a aumentar com o

campo aplicado, conforme esperado, em virtude da expulsão do fluxo magnético do interior da amostra, configurando o efeito Meissner usual.

4.4.2 – Regime de Médios e Altos Campos Magnéticos

O regime de médios e altos campos magnéticos caracteriza-se pelo surgimento de um efeito Meissner paramagnético qualitativamente distinto do observado no regime de baixos campos magnéticos. Enquanto que para baixos campos aplicados o efeito se caracteriza pelo surgimento de momentos paramagnéticos que são enfraquecidos à medida que o campo é aumentado, na região de médios e altos campos magnéticos ocorre um aumento no paramagnetismo à medida que o campo torna-se mais intenso.

4.4.2.1 – Campo Aplicado Paralelamente ao Plano *ab*

As figuras 4.17, 4.18 e 4.19 ilustram, respectivamente, o comportamento da magnetização FCC do Filme 1, Filme 2 e da amostra Tex 30.

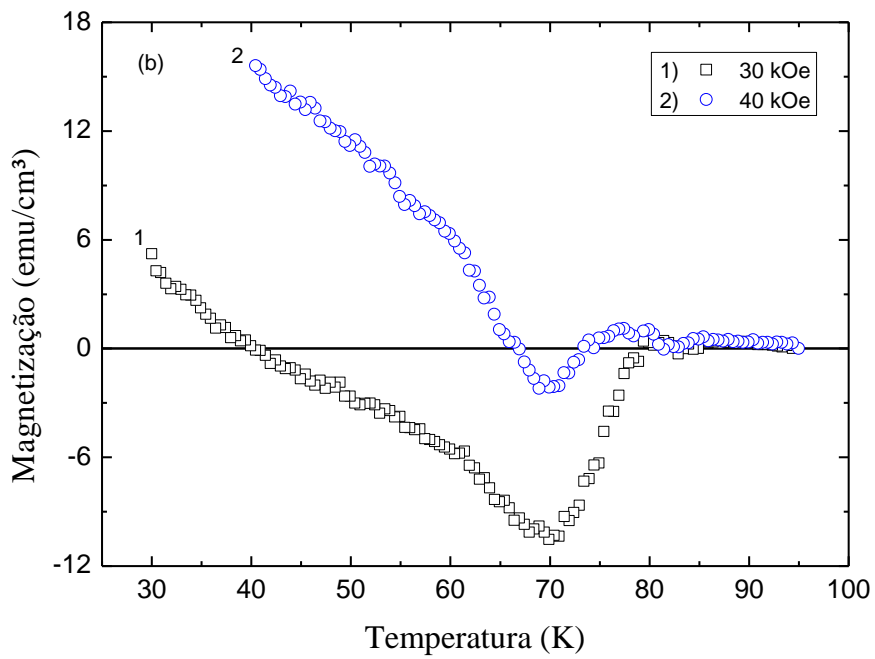
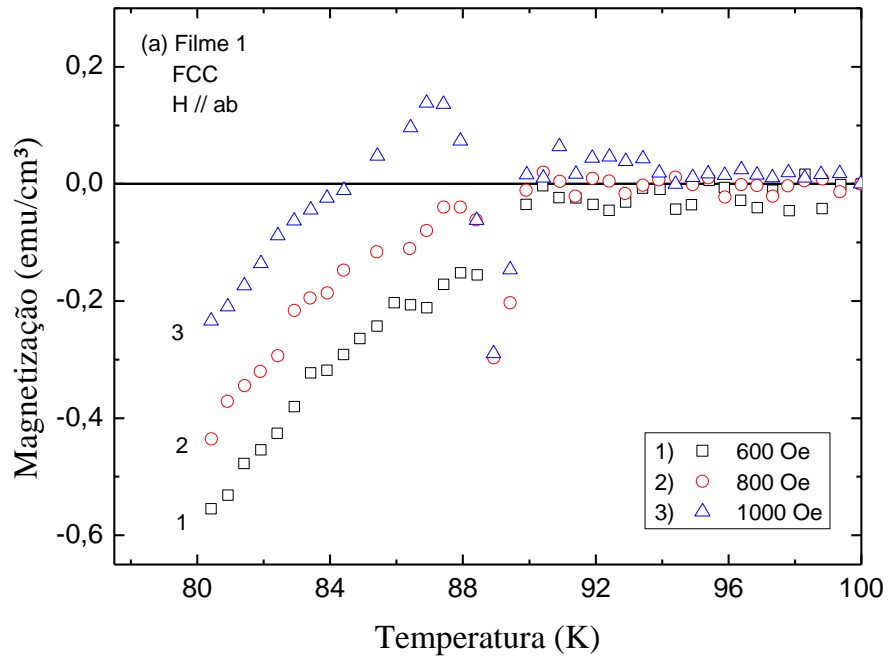


Figura 4.17 – Comportamento da magnetização FCC observado no Filme 1 com a configuração H // ab no regime (a) de médios e (b) altos campos aplicados..

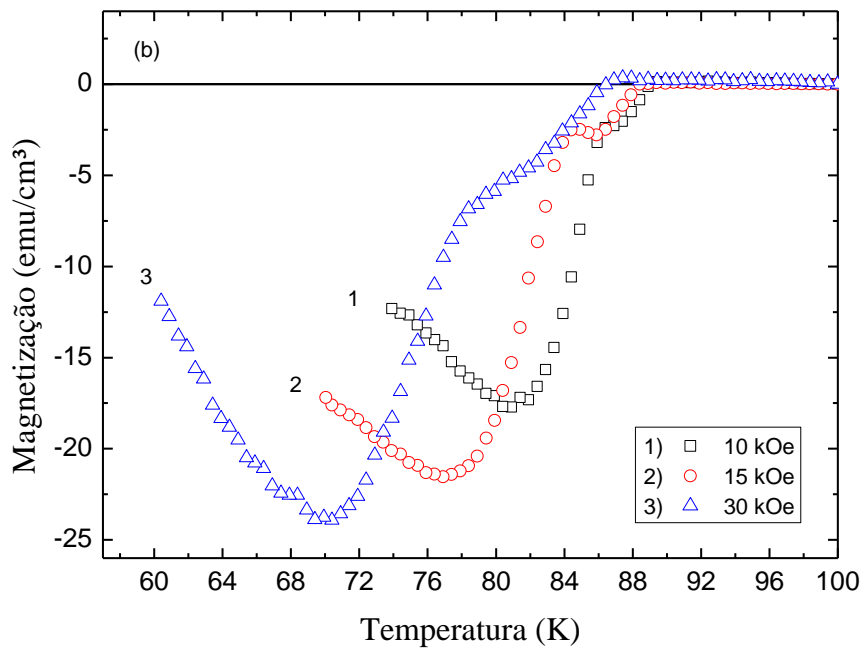
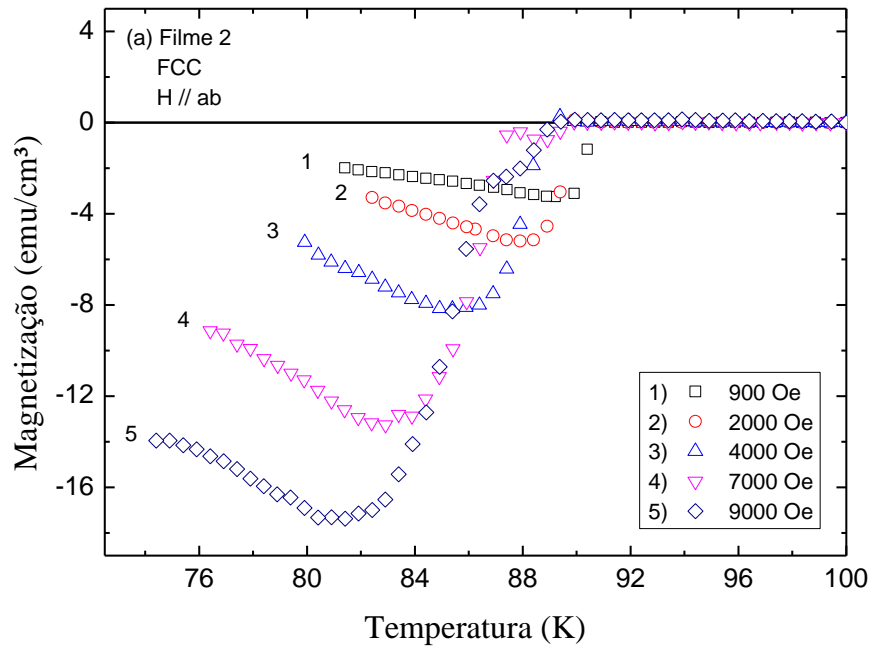


Figura 4.18 – Comportamento da magnetização FCC observado no Filme 2 com a configuração H // ab no regime (a) de médios e (b) altos campos aplicados.

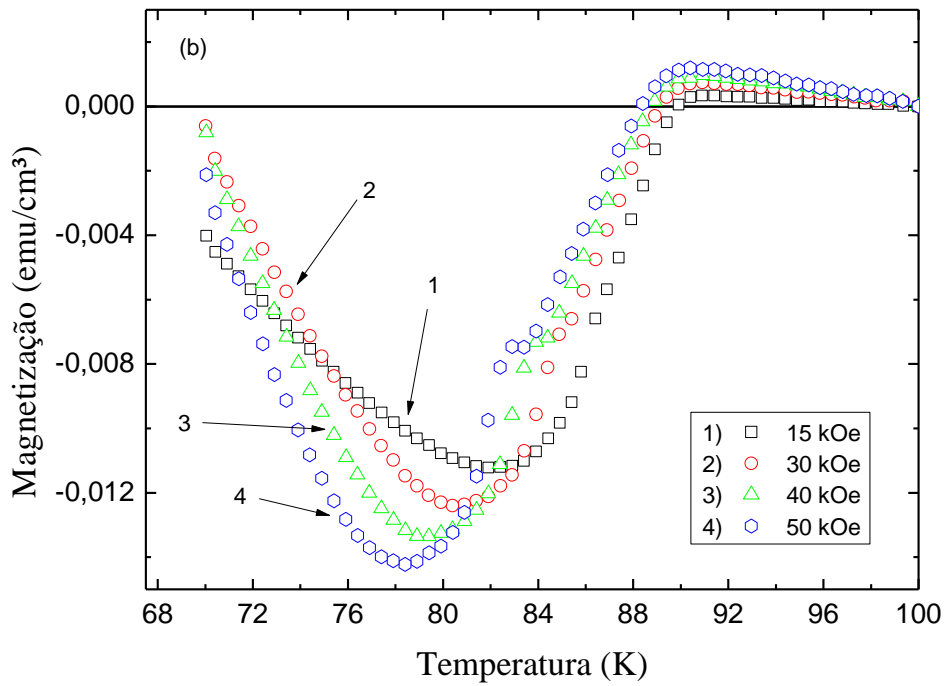
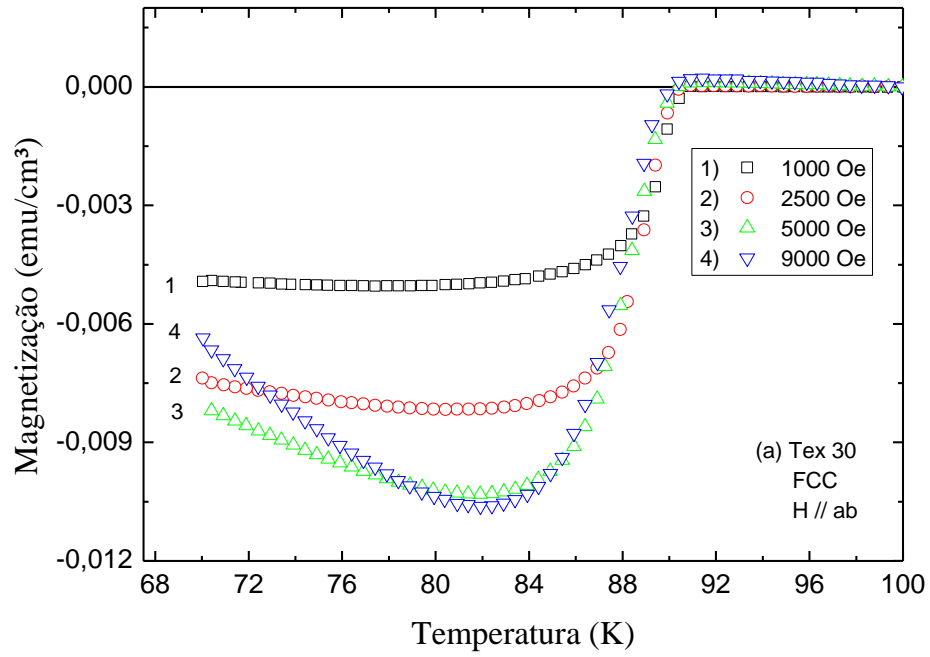


Figura 4.19 – Comportamento da magnetização FCC observado na amostra Tex 30 com a configuração $H // ab$ no regime (a) de médios e (b) altos campos aplicados.

As figuras 4.17(a) e (b) ilustram o comportamento da magnetização FCC do Filme 1 no regime de médios e altos campos aplicados, respectivamente. Nota-se que a resposta é tipicamente diamagnética no estado supercondutor. Porém, para o campo magnético de 1000 Oe nota-se uma pequena instabilidade na magnetização logo abaixo da transição supercondutora. Já para elevadas intensidades de campo aplicado a magnetização torna-se paramagnética, como apresentado pela figura 4.17(b). Para o campo magnético de 30 kOe o diamagnetismo cresce com a redução da temperatura até que esta atinja o valor $T \approx 69,9\text{K}$. Para temperaturas inferiores, a resposta diamagnética é gradativamente reduzida até que em $T \approx 39,9\text{K}$ o sinal passa a ser paramagnético, aumentando continuamente. Um comportamento semelhante, porém mais pronunciado, é observado quando o campo aplicado é de 40 kOe. A resposta diamagnética aumenta com a redução da temperatura até $T \approx 69,9\text{K}$, reduzindo-se a partir de então. Ao se atingir a temperatura de aproximadamente 66K o diamagnetismo é suprimido e a magnetização passa a ser positiva, conforme ilustra a figura 4.17(b).

As figuras 4.18(a) e (b) são representativas dos resultados para o Filme 2. Embora a resposta magnética não seja positiva, nota-se um enfraquecimento do diamagnetismo com a diminuição da temperatura.

Contraopondo-se ao efeito Meissner paramagnético evidenciado no regime de baixos campos na configuração $H // ab$, a amostra Tex 30 não exibiu resposta positiva na magnetização FCC no regime de médios e altos campos aplicados, como expressam as figuras 4.19(a) e (b). Porém, dentro da faixa de temperaturas investigadas, nota-se um enfraquecimento do diamagnetismo em baixas temperaturas e para os campos mais elevados.

4.4.2.2 – Campo Aplicado Paralelamente ao Eixo-c

As figuras 4.20 e 4.21 ilustram as curvas de magnetização FCC obtidas para o Filme 1 e para o Filme 2, respectivamente, com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo-c. Já as figuras 4.22 e 4.23 se referem às curvas de magnetização FCC para a amostra Tex 30 com o campo magnético aplicado ao longo do eixo-c.

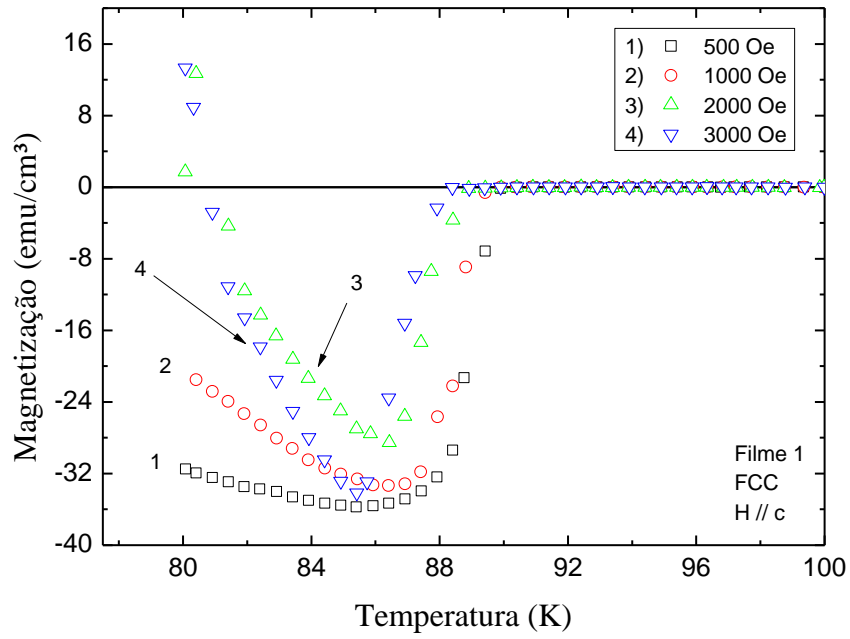


Figura 4.20 – Comportamento da magnetização FCC observado no Filme 1 com a configuração H // c.

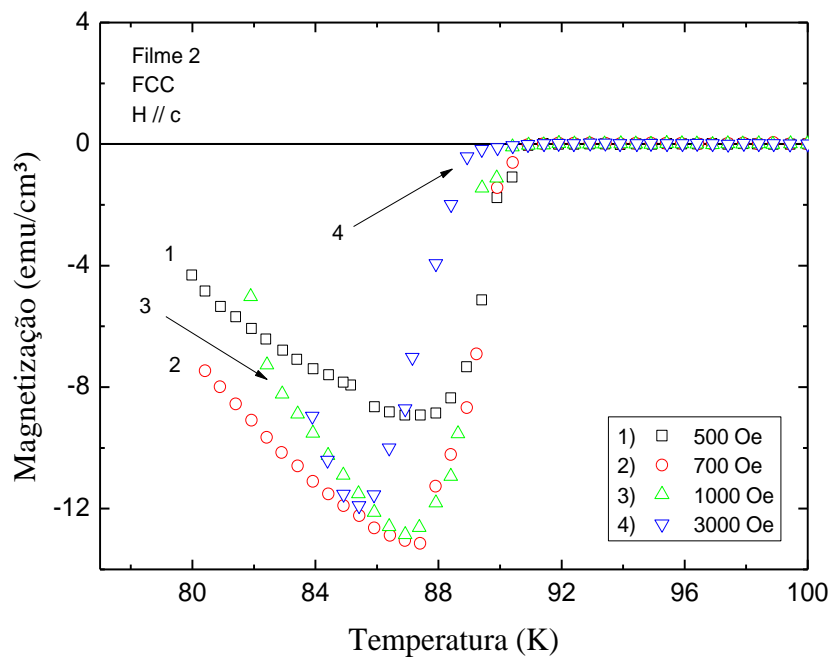


Figura 4.21 – Comportamento da magnetização FCC observado no Filme 2 com a configuração H // c.

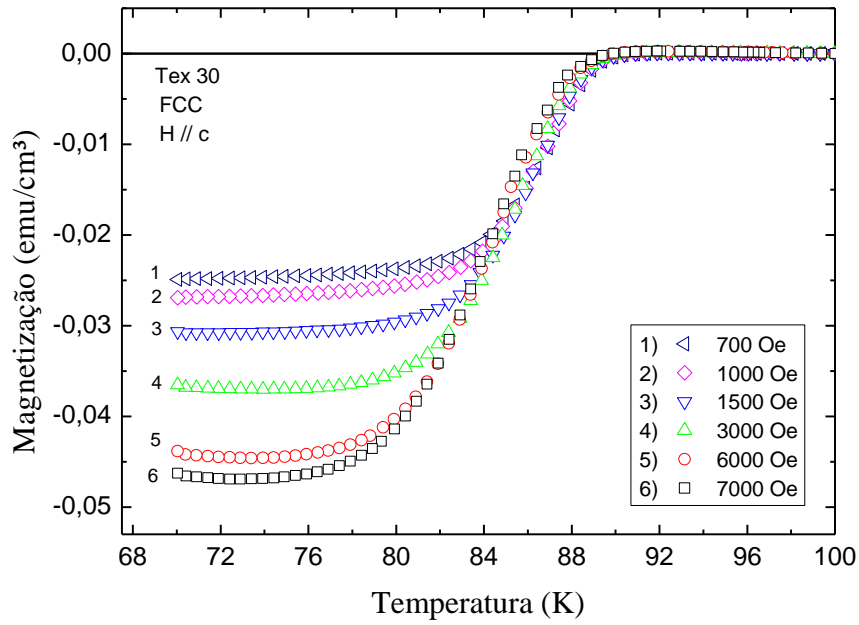


Figura 4.22 – Comportamento da magnetização FCC observado na amostra Tex 30 com a configuração H // c para campos magnéticos de média intensidade.

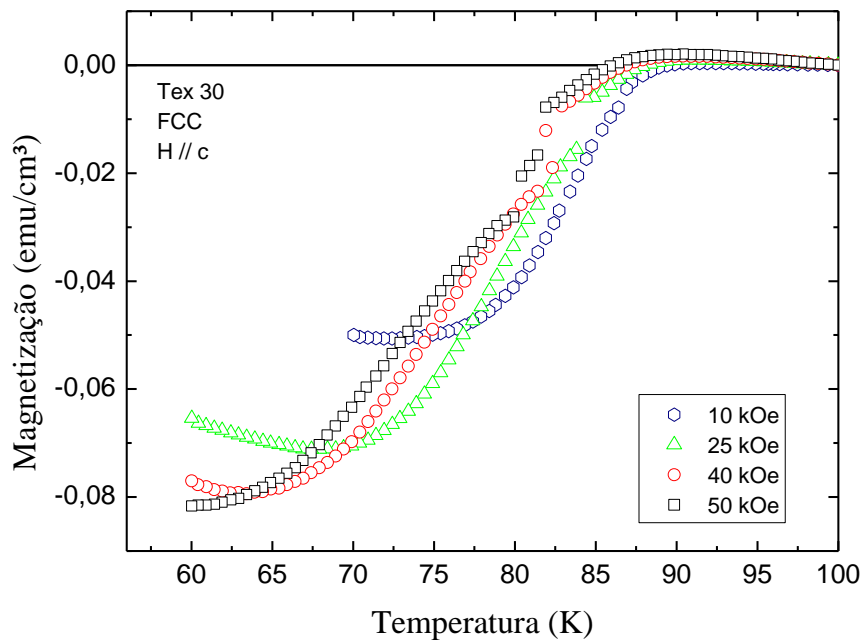


Figura 4.23 – Comportamento da magnetização FCC observado na amostra Tex 30 com a configuração H // c para campos magnéticos de elevada intensidade.

A figura 4.20 é representativa dos resultados para o Filme 1. Nota-se nesta figura que para todos os campos aplicados ocorre um aumento do diamagnetismo até determinada temperatura. Para valores inferiores de temperatura a resposta diamagnética é enfraquecida até que, para os campos de 2000 Oe e 3000 Oe, uma resposta positiva na magnetização é detectada.

Comportamento similar é encontrado na figura 4.21, referente ao Filme 2, sendo que nenhuma resposta positiva na magnetização foi observada na faixa de temperaturas investigada, embora haja uma tendência de diminuição da resposta diamagnética. Estes resultados contrastam com a resposta paramagnética presente com $H // c$ no regime de baixos campos aplicados (ver figura 4.15).

Os resultados referentes à amostra Tex 30, expressos nas figuras 4.22 e 4.23, não apresentam resposta paramagnética na magnetização FCC, assim como no regime de baixos campos aplicados na orientação $H // c$. Para campos de intensidades intermediárias (figura 4.22) não ocorrem alterações significativas no diamagnetismo. Por outro lado, para os campos de 25 e 40 kOe percebe-se um enfraquecimento da resposta diamagnética em baixas temperaturas.

4.4.3 – Discussão dos Resultados

Os resultados obtidos com as medidas de magnetização FCC mostram que o efeito Meissner paramagnético adquire características que dependem da intensidade e da configuração dos campos magnéticos aplicados.

No regime de baixos campos o Filme 2 exibiu magnetização positiva nas duas orientações de campo ($H // ab$ e $H // c$) e a amostra Tex 30 apresentou o mesmo efeito com $H // ab$. Neste caso, a magnetização positiva é suprimida à medida que o campo magnético é aumentado. Já no regime de médios e altos campos magnéticos o efeito se fez presente apenas no Filme 1 em ambas orientações de campo magnético. O Filme 2 e a amostra Tex 30 apresentaram uma acentuada diminuição na resposta diamagnética com uma forte tendência de resposta paramagnética em temperaturas bem abaixo de T_C , entretanto, na faixa de temperaturas analisadas tal inversão no sinal da magnetização não foi detectada. Em virtude das características do efeito Meissner paramagnético

observado, a discussão destes resultados está dividida de acordo com a intensidade de campo aplicado.

Antes que se faça uma análise dos resultados é importante salientar que a magnetização observada na amostra Tex 30 apresenta duas contribuições: uma delas provém da fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) e a outra é a contribuição paramagnética devida à fase $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$ (Y211). Portanto, a magnetização total pode ser escrita como:

$$M_{Total} = M_{spin} + M_{sup}, \quad (4.1)$$

onde M_{Total} é a magnetização total, M_{spin} é a contribuição das partículas de Y211 e M_{sup} é a contribuição proveniente da fase supercondutora.

Então, como estamos interessados nos resultados relacionados com a fase supercondutora Y123, é preciso separar a contribuição da fase Y211 da análise dos dados. De acordo com o trabalho de Mc Alister et al. [64], a magnetização da fase Y211 apresenta um comportamento aproximadamente linear com a temperatura entre 30K e 100K. Assim, subtraímos da magnetização total o valor da magnetização medida no estado normal. Desta forma, obtivemos o valor da magnetização referente à fase supercondutora. Nos resultados apresentados nas seções anteriores está presente apenas a contribuição da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Como exemplo da contribuição do termo de spin, podemos observar os resultados das figuras 4.24 e 4.25. Na figura 4.24 são apresentados os resultados da figura 4.23 para a amostra Tex 30 no regime de altos campos com $H // c$. A figura 4.24 apresenta os resultados sem correção, enquanto que a figura 4.25 apresenta os mesmos resultados, porém, corrigidos pela subtração do sinal paramagnético da fase $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$.

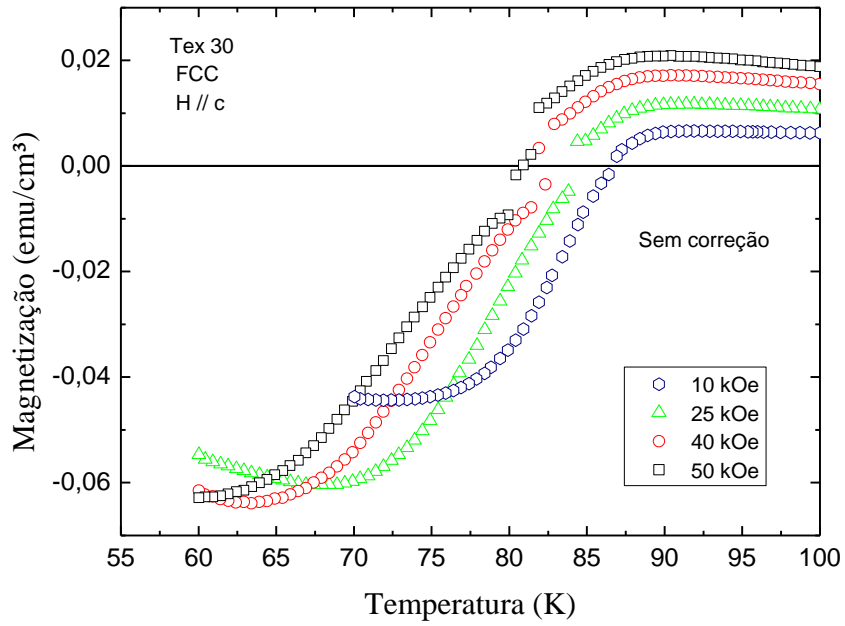


Figura 4.24 – Curvas de magnetização de alto campo para a amostra Tex 30 na configuração H // c sem correção do sinal magnético da fase Y₂Ba₁Cu₁O₅.

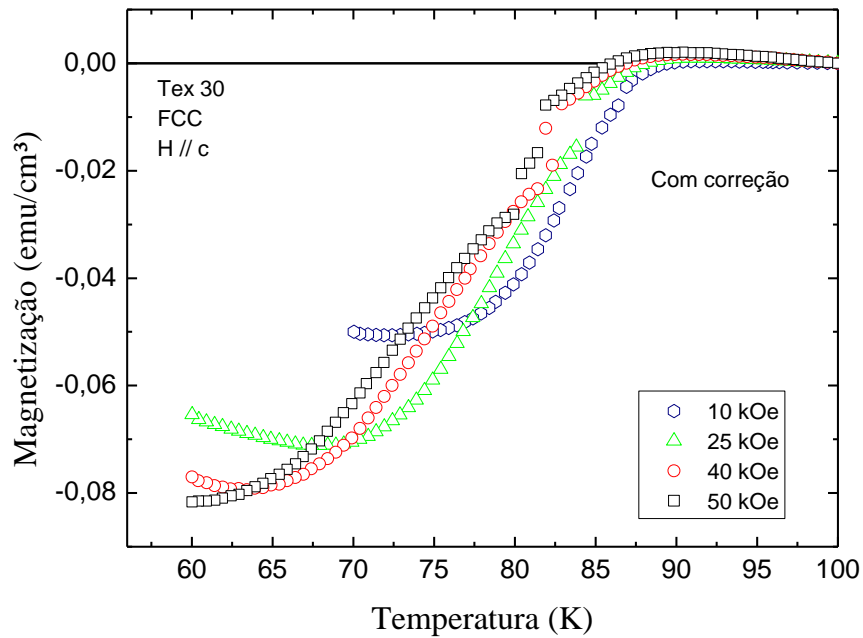


Figura 4.25 – Curvas de magnetização de alto campo para a amostra Tex 30 na configuração H // c corrigidas pelo sinal magnético da fase Y₂Ba₁Cu₁O₅.

Nos dois filmes finos investigados neste trabalho não foi adicionada nenhuma fase secundária tampouco a fase Y211 durante a etapa de crescimento. Além disso, não houve fusão da fase Y123 durante a etapa de crescimento, não gerando, portanto, fase Y211. Entretanto, também para os filmes finos fizemos correções nas medidas de magnetização. Subtraímos de cada uma das curvas de magnetização as contribuições da fase normal, do porta-amostras e do substrato.

Como exemplo para a correção feita na magnetização dos filmes finos, podemos observar os resultados da figura 4.26 e 4.27. Na figura 4.26 são apresentados os resultados para o Filme 2 no regime de baixos campos com $H // ab$ sem correção na magnetização, enquanto que a figura 4.27 apresenta os mesmos resultados, porém, corrigidos pela subtração do sinal do porta-amostras e do substrato..

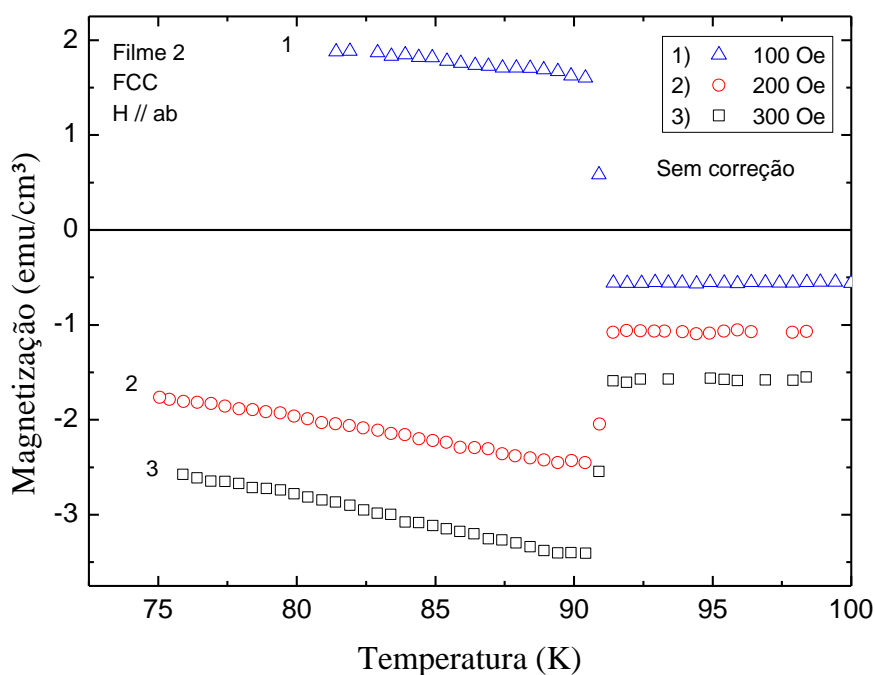


Figura 4.26 – Curvas de magnetização de baixo campo para o Filme 2 na configuração $H // ab$ sem correção do sinal do porta amostras.

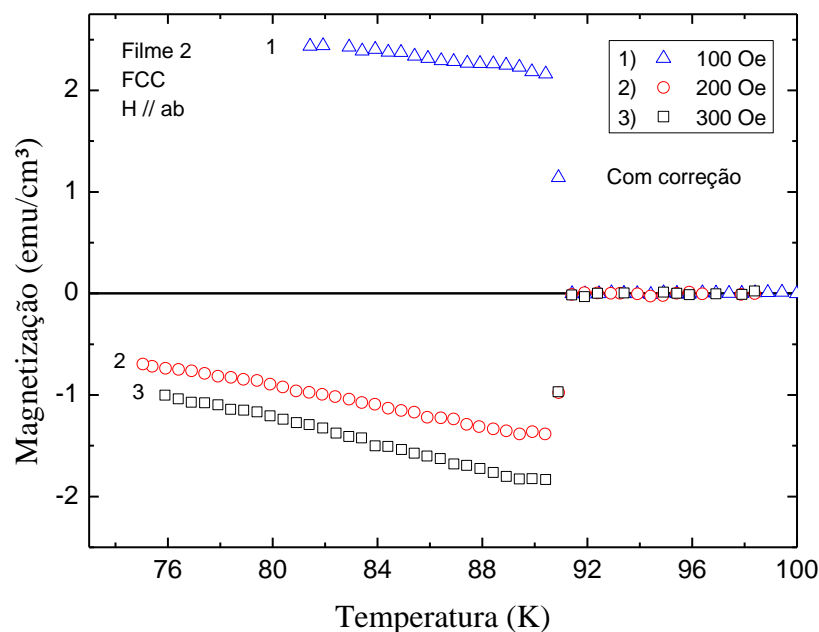


Figura 4.27 – Curvas de magnetização de baixo campo para o Filme 2 na configuração H // ab corrigidas pelo sinal magnético do porta amostras.

Realizamos este procedimento para todas as curvas de magnetização apresentadas nas seções precedentes.

4.4.3.1 – Regime de Baixos Campos Magnéticos

O efeito Meissner paramagnético no regime de baixos campos magnéticos está representado pelos resultados obtidos com o Filme 2 para H // ab e H // c e com a amostra Tex 30 com H // ab, conforme ilustram as figuras 4.12, 4.15 e 4.13, respectivamente. No Filme 2 este efeito mostrou-se mais isotrópico, uma vez que foi evidenciado de modo semelhante em ambas orientações de campo. Por vezes o efeito Meissner paramagnético evidenciado no regime de baixos campos também é conhecido na literatura como efeito Wohllleben [49, 50].

A observação do efeito Meissner paramagnético na configuração H // ab contraria a maioria dos resultados existentes na literatura para amostras com orientação cristalográfica preferencial (amostras monocristalinas e filmes epitaxiais, por exemplo). De acordo com alguns trabalhos [49, 52], o efeito se

manifesta quando o campo magnético está orientado paralelamente ao eixo-c, embora para a amostra Tex 30 o efeito tenha se restringido à configuração $H // ab$. Por outro lado, em outros trabalhos [56, 65, 66] também são reportados resultados do PME em baixos campos magnéticos aplicados paralelamente aos planos de condução, mostrando que o efeito não está restrito à configuração de campo $H // c$.

A magnetização FCC paramagnética de baixo campo na amostra Tex 30 (figura 4.13) e no Filme 2 (figura 4.12), com campo magnético paralelo aos planos de condução, pode ser causada pela blindagem magnética devida às correntes Josephson fluindo através de determinados defeitos superficiais das amostras. Defeitos planares extensos, como falhas de empilhamento e micro-rachaduras (característico dos materiais texturizados) e planos de maclas, capturam eficazmente o fluxo magnético durante o procedimento FCC. Estes defeitos planares, atuando como junções Josephson, aprisionam o fluxo magnético na forma de vórtices de Josephson. Nas proximidades da superfície a corrente de blindagem favorece a entrada de fluxo magnético extra nas extremidades da junção, junto à superfície da amostra. Desta forma, momentos paramagnéticos podem ser gerados [66].

Esta interpretação para o efeito Meissner paramagnético de baixo campo observado na amostra Tex 30 e no Filme 2 implica na existência de uma alta densidade de defeitos planares extensos, orientados paralelamente uns aos outros e próximos da superfície da amostra. Sistemas texturizados são bons candidatos para exibirem estas características. Isto decorre de sua microestrutura constituída de um empilhamento de placas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ orientadas perpendicularmente ao eixo-c [9, 10]. Imagens de microscopia podem confirmar a existência destes defeitos planares extensos na amostra Tex 30. As figuras 3.6 e 3.7 revelaram que o Filme 2 contém maclas em sua superfície, sendo estas, possivelmente, as imperfeições na rede cristalina que capturam o fluxo magnético e o aprisionam na forma de vórtices de Josephson [11, 19].

Os resultados referentes ao Filme 2 no regime de baixos campos aplicados paralelamente ao eixo-c (figura 4.15) demonstram uma possível desorientação cristalográfica do filme, na qual o eixo-c cristalográfico possivelmente esteja parcialmente orientado. Os resultados apresentados no

Capítulo 5 mostram que no regime de baixos campo aplicados o Filme 2 apresenta uma fraca anisotropia na linha de irreversibilidade magnética, o que pode ser um indicativo desta desorientação cristalográfica. Os resultados encontrados com as medidas de magnetização FCC para o Filme 1 não evidenciaram qualquer tendência ao efeito Meissner paramagnético, sendo que o efeito Meissner usual prevaleceu em ambas orientações de campo magnético aplicado.

4.4.3.2 – Regime de Médios e Altos Campos Magnéticos

O efeito Meissner paramagnético para o regime de médios e altos campos magnéticos está representado pelas figuras 4.17(b) e 4.20, as quais ilustram os resultados para medidas de magnetização FCC do Filme 1 na configuração $H // ab$ e $H // c$, respectivamente. A ocorrência do PME no Filme 1 em ambas orientações de campo pode ser um indicativo de uma possível desorientação cristalográfica. A figura 3.4, referente à densidade de corrente crítica do Filme 1, também aponta neste sentido, pois a densidade de corrente crítica medida é uma ordem de grandeza abaixo do que é tipicamente reportado na literatura para estes materiais [24, 25, 67]. O Filme 2 e a amostra Tex 30 exibiram uma tendência de magnetização positiva, entretanto, o efeito Meissner usual prevaleceu sobre o PME e a resposta magnética apresentou um caráter diamagnético em ambas orientações de campo no intervalo de temperaturas investigado.

Nesta escala de campo aplicado, o efeito Meissner paramagnético contrasta com as observações em baixos campos. Para campos desta magnitude o efeito se reforça à medida que o campo é aplicado, diferindo do efeito que ocorre em baixos campos. O PME no regime de altos campos aplicados é reportado em diversos trabalhos [52, 66, 68, 69].

Uma possível explicação para o efeito Meissner paramagnético presente no regime de médios e altos campos para o Filme 1 pode estar baseada no aprisionamento de fluxo magnético (*pinning*) no interior da amostra combinado com uma forte compressão de fluxo magnético no interior da mesma.

Segundo A. E. Koshelev e A. I. Larkin [57] o momento magnético pode ser paramagnético num cenário de resfriamento inhomogêneo da amostra. Caso os

cantos da amostra atinjam o estado supercondutor antes que o restante do material, o fluxo magnético poderá ser expelido para dentro da amostra, a qual ainda se encontra no estado normal. À medida que a temperatura decresce ocorre uma compressão de fluxo magnético dentro do material, a qual tende a aumentar. Desta forma, haverá duas correntes circulando no supercondutor: aquelas mais externas, devido à blindagem diamagnética e as correntes paramagnéticas mais internas, as quais, por serem mais intensas, originam o estado paramagnético. Para que as correntes paramagnéticas sejam de grande magnitude e se sobreponham às correntes diamagnéticas, é preciso que boa parte do fluxo magnético seja aprisionada na amostra.

A tendência ao efeito paramagnético na magnetização evidenciada na amostra Tex 30 pode ser compreendida com base no aprisionamento de fluxo magnético no interior da amostra, em virtude da dispersão de partículas Y211 na matriz de Y123. É conhecido na literatura que as partículas de Y211 embebidas na fase Y123 atuam diretamente como centros de aprisionamento de vórtices [9, 10, 12, 13]. Também é conhecido da literatura o alto potencial de aprisionamento de vórtices apresentado pelos sistemas texturizados [9, 10], o qual é responsável pelos altos valores de densidade de corrente crítica obtidos [9, 10, 11]. Pode-se inferir que ocorre o fenômeno da compressão do fluxo magnético, descrito no parágrafo anterior. Além disto, há a ação dos centros de aprisionamento, de forma que o fluxo seria comprimido e estabilizado quando a supercondutividade se estabelece totalmente na amostra.

Comparando as figuras 4.19 (a) e (b) com as figuras 4.22 e 4.23, pode-se concluir que a tendência ao PME é mais forte na configuração de campo $H // ab$ do que na orientação $H // c$ para a amostra Tex 30. A anisotropia do efeito de alto campo evidencia que o *pinning* é essencial neste caso. A adição de CeO_2 durante a preparação da amostra Tex 30 (crescida pela técnica da semente) produz inclusões de Y211 com um formato semelhante a uma agulha, dispersos na matriz Y123, conforme ilustra a figura 4.28. De fato, a imagem de microscopia eletrônica de varredura para a amostra Tex 30 apresentada na figura 3.10 mostra que as partículas de fase Y211 estão embebidas na matriz supercondutora na forma de finas estruturas. Assumindo que estas partículas estejam localizadas preferencialmente ao longo do plano

ab, a área da interface Y211/Y123 será maior para esta orientação, aumentando o aprisionamento de fluxo magnético para $H // ab$. Esta pode ser uma explicação para o fato da amostra Tex 30 apresentar tendência ao PME mais intensamente na configuração $H // ab$ do que na orientação $H // c$.

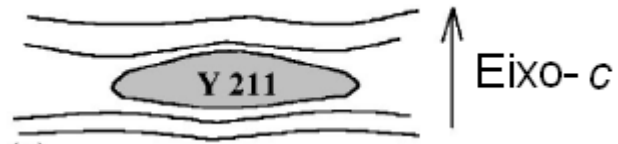


Figura 4.28 – Partícula Y211 em formato de agulha e orientada paralelamente aos planos de condução, favorecendo o aprisionamento de vórtices na configuração $H // ab$ [66].

Capítulo 5 – Comportamento Magnético do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ II: Linha de Irreversibilidade Magnética

5.1 – Introdução

Neste capítulo apresentaremos a investigação do comportamento da linha de irreversibilidade magnética para os filmes finos e para a amostra texturizada, utilizando-se medidas de magnetização ZFC e FCC, a exemplo do capítulo anterior.

5.2 – Obtenção da Temperatura de Irreversibilidade Magnética (T_{irr}) e da Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM)

A temperatura de irreversibilidade magnética $T_{\text{irr}}(H)$ foi obtida a partir da análise de curvas do tipo $\Delta M(T) = M_{\text{FCC}}(T) - M_{\text{ZFC}}(T)$, onde $M_{\text{FCC}}(T)$ representa a magnetização em função da temperatura medida no procedimento FCC, $M_{\text{ZFC}}(T)$ é a magnetização medida a partir do procedimento ZFC e $\Delta M(T)$ é a magnetização proveniente da diferença entre as duas medidas. A temperatura a partir da qual os valores de $\Delta M(T)$ abandonam a reta de valor nulo é tomada como sendo T_{irr} ou limite de irreversibilidade. Para valores acima de T_{irr} temos a região reversível, enquanto que para valores abaixo temos a região irreversível. Como exemplo de aplicação deste método, a figura 5.1 apresenta uma curva de $\Delta M(T)$ para um campo de $H = 10$ Oe aplicado paralelamente ao eixo c do Filme 1, onde a T_{irr} encontra-se indicada por uma seta.

Para cada valor de campo magnético aplicado é obtida uma determinada temperatura de irreversibilidade pelo procedimento acima descrito.

O conjunto de pontos experimentais de $T_{\text{irr}}(H)$ em um diagrama do tipo H versus T define a linha de irreversibilidade magnética (LIM).

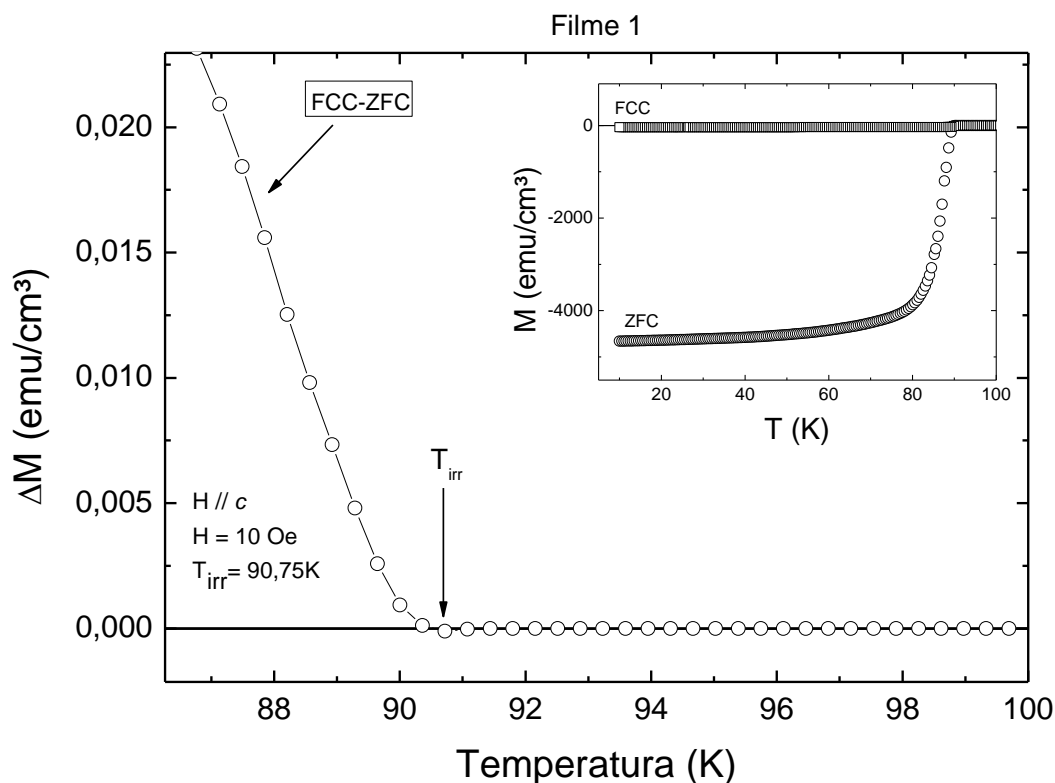


Figura 5.1 – Curva de $\Delta M(T)$ para o Filme 1. A T_{irr} está indicada no gráfico por uma seta. A inserção na figura ilustra as curvas de M_{FCC} e M_{ZFC} .

5.3 – Resultados Experimentais

A seguir serão apresentados os resultados para cada uma das amostras e para cada configuração de campo magnético aplicado.

5.3.1 – Filme 1

A linha de irreversibilidade magnética (LIM) para o Filme 1 com o campo magnético na orientação $H // ab$ foi obtida através do conjunto de 18 pontos de $T_{irr}(H)$ extraídos das curvas de $\Delta M(T)$, com o campo magnético compreendido no intervalo de 0,4 a 30 kOe. Na configuração $H // c$, a LIM foi obtida a partir de 9 pontos de $T_{irr}(H)$ compreendidos no intervalo de campo de 0,01 a 4 kOe.

Os valores experimentais obtidos para $T_{irr}(H)$ estão representados nas tabelas 5.1 e 5.2.

Filme 1 – H // ab		
Ponto	H (kOe)	T _{irr} (K)
1	0,4	90,63 ± 0,15
2	0,5	90,47 ± 0,2
3	0,6	90,35 ± 0,2
4	0,8	90,13 ± 0,2
5	0,9	90,06 ± 0,2
6	1	89,93 ± 0,2
7	2	89,19 ± 0,2
8	3	88,37 ± 0,25
9	4	87,7 ± 0,35
10	5	86,96 ± 0,35
11	6	86,3 ± 0,35
12	7	85,75 ± 0,35
13	8	85,17 ± 0,35
14	9	84,5 ± 0,35
15	10	84 ± 0,35
16	15	81,52 ± 0,5
17	20	78,99 ± 0,5
18	30	75,2 ± 0,5

Tabela 5.1 – Valores experimentais de T_{irr}(H) para o Filme 1 com H // ab.

Filme 1 – H // c		
Ponto	H (kOe)	T _{irr} (K)
1	0,01	90,75 ± 0,2
2	0,3	90,42 ± 0,15
3	0,4	90,37 ± 0,15
4	0,6	90,1 ± 0,2
5	0,8	89,92 ± 0,2
6	1	89,75 ± 0,2
7	2	89,12 ± 0,2
8	3	88,63 ± 0,2
9	4	88,26 ± 0,2

Tabela 5.2 – Valores experimentais de T_{irr}(H) para o Filme 1 com H // c.

A linha de irreversibilidade magnética obtida para a orientação H // ab está ilustrada na figura 5.2. A inserção na figura representa os resultados obtidos para baixos campos magnéticos.

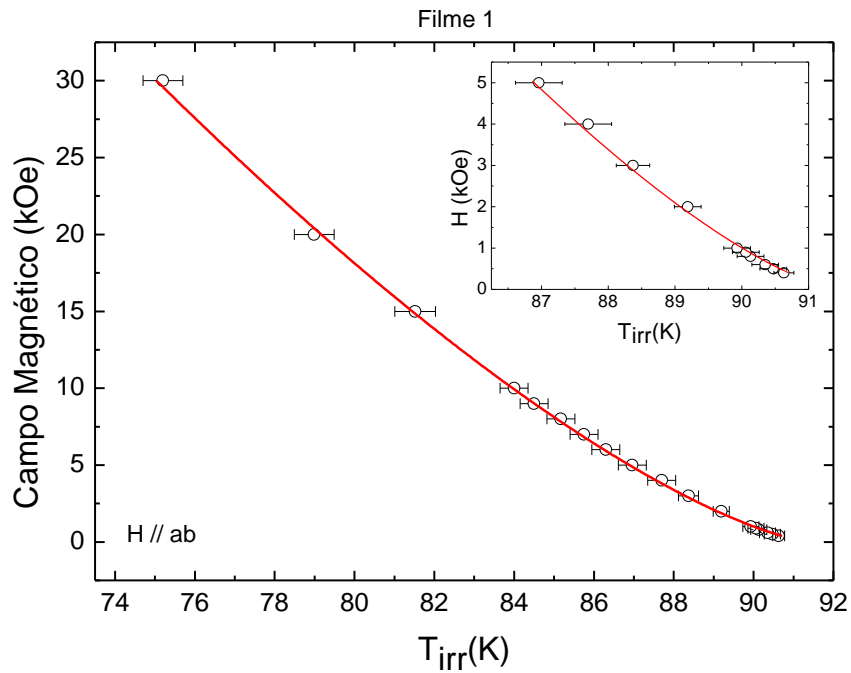


Figura 5.2 – Linha de irreversibilidade magnética para o Filme 1 para a configuração de campo magnético $H // ab$. A inserção na figura apresenta os resultados para o regime de baixos campos. A linha contínua representa o ajuste matemático segundo a lei de potência proposta pelo modelo de *flux creep* gigante [38], a qual será discutida mais adiante.

A disposição dos pontos de $T_{irr}(H)$ segue a funcionalidade descrita pela lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38], discutido na seção 2.2.2.1, cuja linha contínua presente na figura representa o ajuste matemático da LIM ao modelo teórico.

Para a configuração em que o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo-c do Filme 1 obtivemos a linha de irreversibilidade magnética ilustrada na figura 5.3. Porém, para esta orientação de campo, temos um conjunto menor de pontos, conforme discutido na seção 3.3.3.

Também para esta orientação de campo a LIM segue a funcionalidade matemática prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

Na figura 5.4 está ilustrada a linha de irreversibilidade magnética para $H // ab$ no regime de baixos campos em comparação com a LIM para a orientação $H // c$, ambas na mesma escala de campos aplicados. A análise da figura 5.4 será feita na seção 5.4.

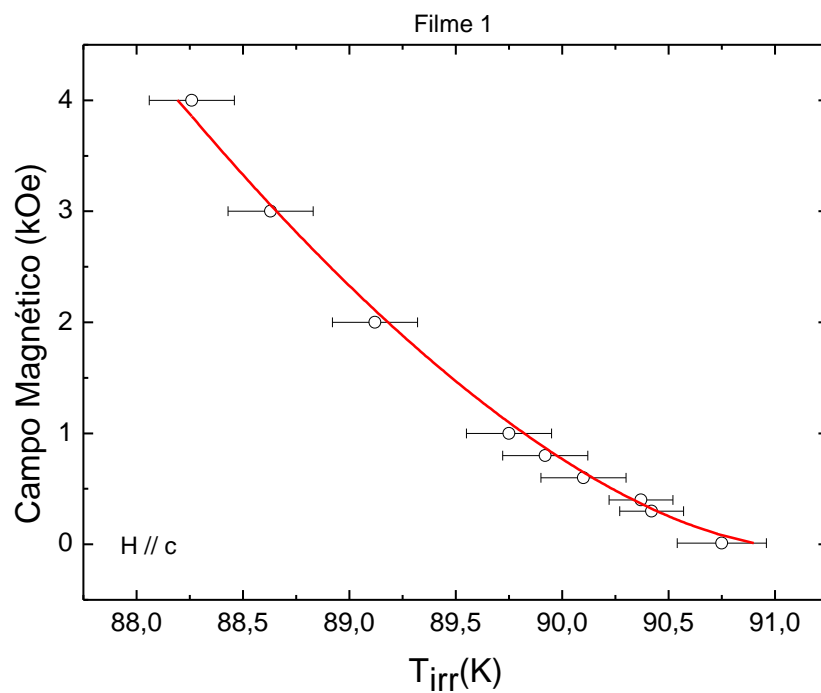


Figura 5.3 – Linha de irreversibilidade magnética para o Filme 1 na orientação de campo $H // c$. A linha contínua representa o ajuste matemático segundo a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

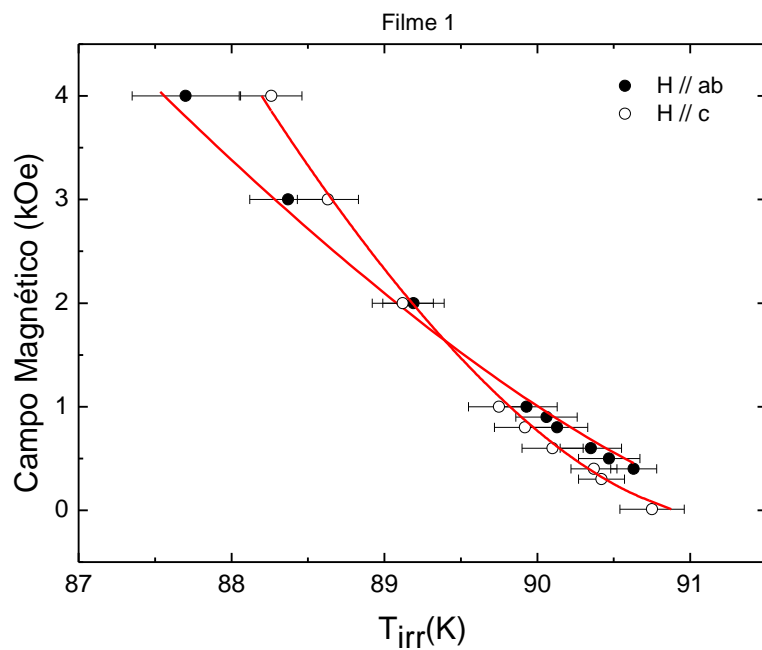


Figura 5.4 – LIM obtida para campo magnético na orientação $H // ab$ e $H // c$ no regime de baixos campos aplicados.

5.3.2 – Filme 2

Na orientação H // ab a linha de irreversibilidade magnética para o Filme 2 foi obtida através do conjunto de 23 pontos de $T_{irr}(H)$ extraídos das curvas de $\Delta M(T)$, com o campo magnético compreendido no intervalo de 0,1 a 40 kOe. Na configuração H // c, a LIM foi obtida a partir de 12 pontos de $T_{irr}(H)$ compreendidos no intervalo de campo de 0,05 a 5 kOe. Estes valores de $T_{irr}(H)$ estão apresentados nas tabelas 5.3 e 5.4.

Filme 2 – H // ab		
Ponto	H (kOe)	$T_{irr}(K)$
1	0,1	$91,6 \pm 0,2$
2	0,2	$91,4 \pm 0,2$
3	0,3	$91,3 \pm 0,2$
4	0,4	$91,06 \pm 0,2$
5	0,5	$90,97 \pm 0,2$
6	0,6	$90,8 \pm 0,2$
7	0,8	$90,56 \pm 0,2$
8	0,9	$90,37 \pm 0,25$
9	1	$90,27 \pm 0,25$
10	1,5	$89,67 \pm 0,25$
11	2	$89,27 \pm 0,25$
12	3	$88,36 \pm 0,25$
13	4	$87,57 \pm 0,25$
14	5	$86,82 \pm 0,25$
15	6	$86,06 \pm 0,25$
16	7	$85,4 \pm 0,3$
17	8	$84,8 \pm 0,45$
18	9	$84,15 \pm 0,45$
19	10	$83,6 \pm 0,45$
20	15	$80,35 \pm 0,45$
21	20	$78,1 \pm 0,45$
22	30	$73,12 \pm 0,45$
23	40	$69 \pm 0,4$

Tabela 5.3 – Valores experimentais de $T_{irr}(H)$ para o Filme 2 com H // ab.

Filme 2 – H // c		
Ponto	H (kOe)	$T_{irr}(K)$
1	0,05	$91,22 \pm 0,1$
2	0,1	$91,05 \pm 0,15$
3	0,3	$90,69 \pm 0,15$
4	0,4	$90,5 \pm 0,15$
5	0,6	$90,29 \pm 0,15$
6	0,7	$90,09 \pm 0,15$
7	0,8	$90,02 \pm 0,15$
8	1	$89,82 \pm 0,15$
9	2	$88,85 \pm 0,15$
10	3	$88,08 \pm 0,2$
11	4	$87,28 \pm 0,2$
12	5	$86,65 \pm 0,2$

Tabela 5.4 – Valores experimentais de $T_{irr}(H)$ para o Filme 2 com H // c.

Na figura 5.5 temos representada a linha de irreversibilidade magnética para o Filme 2 na orientação $H // ab$. A inserção na figura representa os resultados obtidos para baixos campos magnéticos.

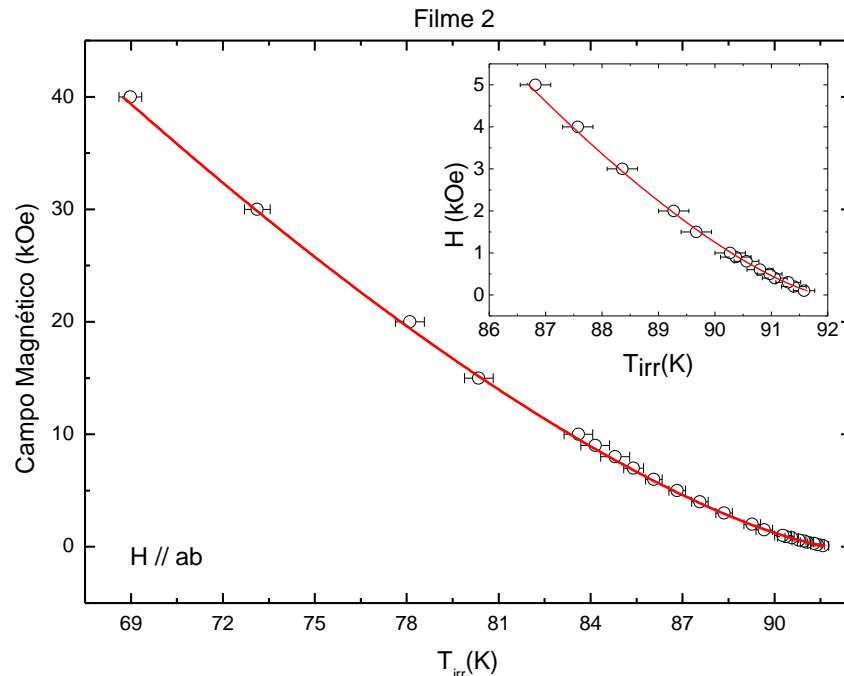


Figura 5.5 – Linha de irreversibilidade magnética para o Filme 2 na orientação $H // ab$. A inserção na figura apresenta os resultados de baixo campo e a linha contínua representa o ajuste matemático segundo a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

A linha de irreversibilidade magnética referente ao eixo- c do Filme 2 está ilustrada na figura 5.6 e, conforme dito na seção 3.3.3, para esta orientação de campo temos resultados apenas para baixos valores de campo magnético.

Em ambas as orientações de campo magnético, a LIM obtida para o Filme 2 segue a funcionalidade descrita pela lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38], discutido na seção 2.2.2.1. A linha contínua nas figuras 5.5 e 5.6 representa o ajuste matemático ao modelo teórico.

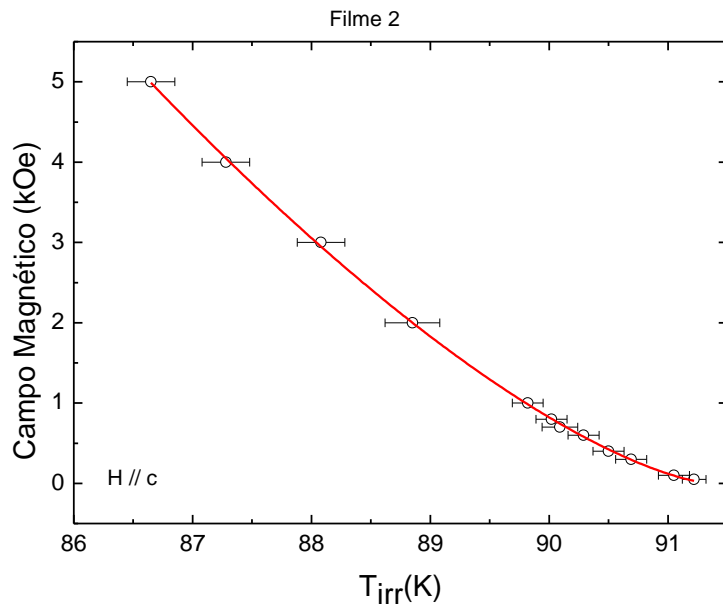


Figura 5.6 – Linha de irreversibilidade magnética para o Filme 2 na orientação de campo $H // c$. A linha contínua representa o ajuste matemático segundo a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

Na figura 5.7, a qual será discutida na seção 5.4, está ilustrada a linha de irreversibilidade magnética para $H // ab$ no regime de baixos campos em comparação com a LIM para a orientação $H // c$.

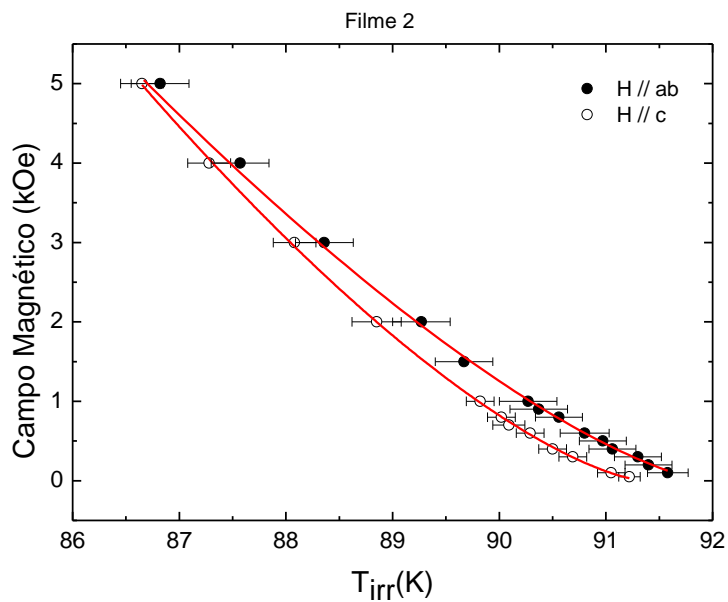


Figura 5.7 – LIM obtida para campo magnético na orientação $H // ab$ e $H // c$ do Filme 2, no regime de baixos campos aplicados.

5.3.3 – Amostra Tex 30

Na orientação H // ab a linha de irreversibilidade magnética para a amostra Tex 30 foi obtida através do conjunto de 21 pontos de $T_{irr}(H)$ extraídos das curvas de $\Delta M(T)$, com o campo magnético compreendido no intervalo de 0,01 a 50 kOe. Na configuração H // c, a LIM foi obtida a partir de 23 pontos de $T_{irr}(H)$ compreendidos no intervalo de campo de 0,01 a 50 kOe. Os valores de $T_{irr}(H)$ estão descritos nas tabelas 5.5 e 5.6.

Tex 30 – H // ab		
Ponto	H(kOe)	$T_{irr}(K)$
1	0,01	$91,06 \pm 0,3$
2	0,05	$90,91 \pm 0,3$
3	0,1	$90,8 \pm 0,3$
4	0,2	$90,75 \pm 0,2$
5	0,7	$90,4 \pm 0,3$
6	1	$90,3 \pm 0,3$
7	1,5	$90 \pm 0,3$
8	2,5	$89,69 \pm 0,3$
9	4	$89,25 \pm 0,3$
10	5	$88,98 \pm 0,3$
11	6	$88,78 \pm 0,3$
12	8	$88,4 \pm 0,3$
13	10	$88,1 \pm 0,3$
14	12,5	$87,5 \pm 0,3$
15	15	$87 \pm 0,3$
16	17,5	$86,6 \pm 0,3$
17	20	$86,2 \pm 0,3$
18	25	$85,77 \pm 0,2$
19	30	$85 \pm 0,2$
20	40	$83,9 \pm 0,3$
21	50	$82,8 \pm 0,3$

Tabela 5.5 – Valores experimentais de $T_{irr}(H)$ para a amostra Tex 30 na orientação de campo H // ab.

Tex 30 – H // c		
Ponto	H(kOe)	$T_{irr}(K)$
1	0,01	$90,6 \pm 0,3$
2	0,05	$90,5 \pm 0,2$
3	0,1	$90,4 \pm 0,3$
4	0,35	$90,1 \pm 0,3$
5	0,5	$89,8 \pm 0,2$
6	0,7	$89,6 \pm 0,2$
7	1	$89,3 \pm 0,3$
8	2	$88,4 \pm 0,2$
9	3	$87,6 \pm 0,3$
10	5	$86,55 \pm 0,2$
11	6	$85,9 \pm 0,3$
12	7	$85,35 \pm 0,3$
13	8	$84,86 \pm 0,3$
14	9	$84,56 \pm 0,3$
15	10	$84 \pm 0,3$
16	12,5	$83 \pm 0,3$
17	15	$82,14 \pm 0,3$
18	17,5	$81,1 \pm 0,3$
19	20	$80,3 \pm 0,3$
20	25	$78,5 \pm 0,4$
21	30	$77 \pm 0,4$
22	40	$74,17 \pm 0,4$
23	50	$71,75 \pm 0,4$

Tabela 5.6 – Valores experimentais de $T_{irr}(H)$ para a amostra Tex 30 na orientação de campo H // c.

Nas figuras 5.8 e 5.9 encontram-se representadas as linhas de irreversibilidade magnética para a amostra Tex 30 na orientação $H // ab$ e $H // c$, respectivamente. A inserção nas figuras representa os resultados obtidos no regime de baixos campos magnéticos.

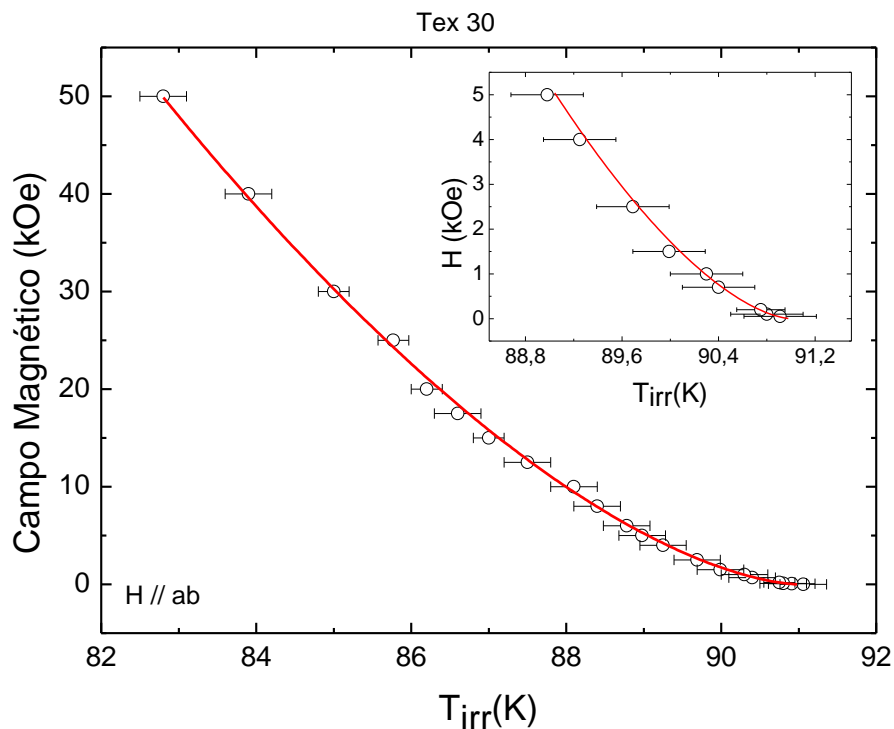


Figura 5.8 – LIM para a amostra Tex 30 na orientação $H // ab$. A inserção na figura apresenta os resultados de baixo campo e a linha contínua representa o ajuste matemático segundo a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

Assim como no Filme 1 e no Filme 2, a linha de irreversibilidade magnética da amostra Tex 30 apresenta funcionalidade descrita pela lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38]. Este resultado aplica-se tanto para a orientação paralela quanto para a orientação perpendicular aos planos de condução. A linha contínua apresentada nas figuras 5.8 e 5.9 representa o ajuste matemático ao modelo teórico.

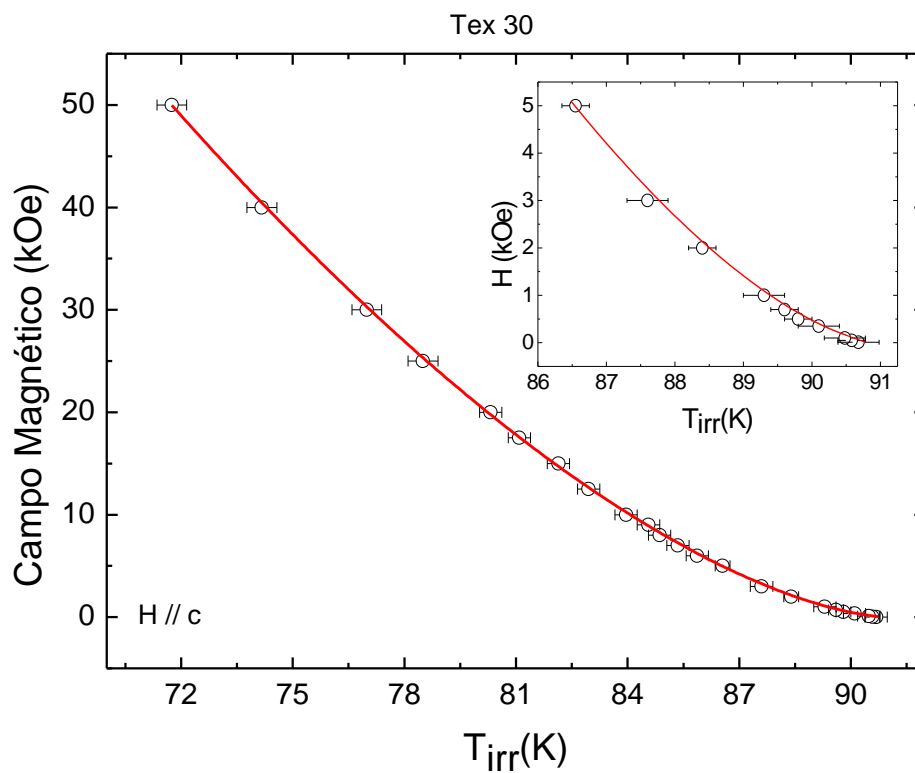


Figura 5.9 – Linha de irreversibilidade magnética para a amostra Tex 30 na orientação $H // c$. A inserção na figura apresenta os resultados de baixo campo e a linha contínua representa o ajuste matemático segundo a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

Colocando os resultados das figuras 5.8 e 5.9 num único gráfico podemos observar a acentuada anisotropia da linha de irreversibilidade magnética da amostra Tex 30, conforme nos mostra a figura 5.10, a qual será discutida na seção 5.4.

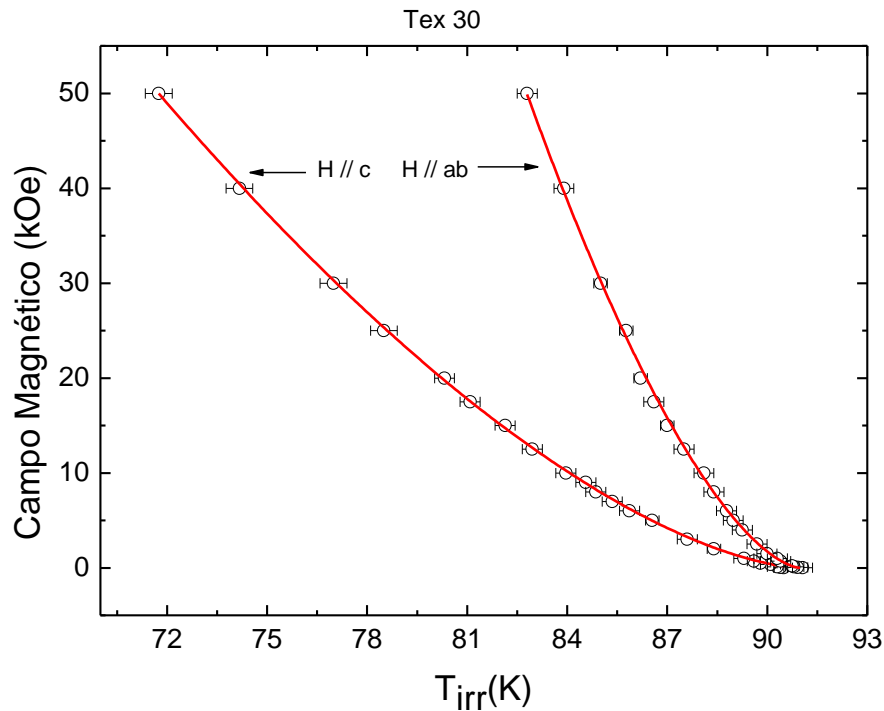


Figura 5.10 – Anisotropia da linha de irreversibilidade magnética da amostra Tex 30.

A figura 5.11 apresenta em um único gráfico os resultados ilustrados nas figuras 5.2, 5.5 e 5.8, referentes à linha de irreversibilidade magnética para o Filme 1, Filme 2 e para a amostra Tex 30, respectivamente, com o campo magnético orientado paralelamente aos planos de condução. Com não temos resultados de altos campos aplicados paralelamente ao eixo c cristalográfico nos filmes finos, conforme discutido na seção 3.3.3, a análise se restringirá à orientação de campo $H // ab$. A discussão da figura 5.11 será feita na seção seguinte.

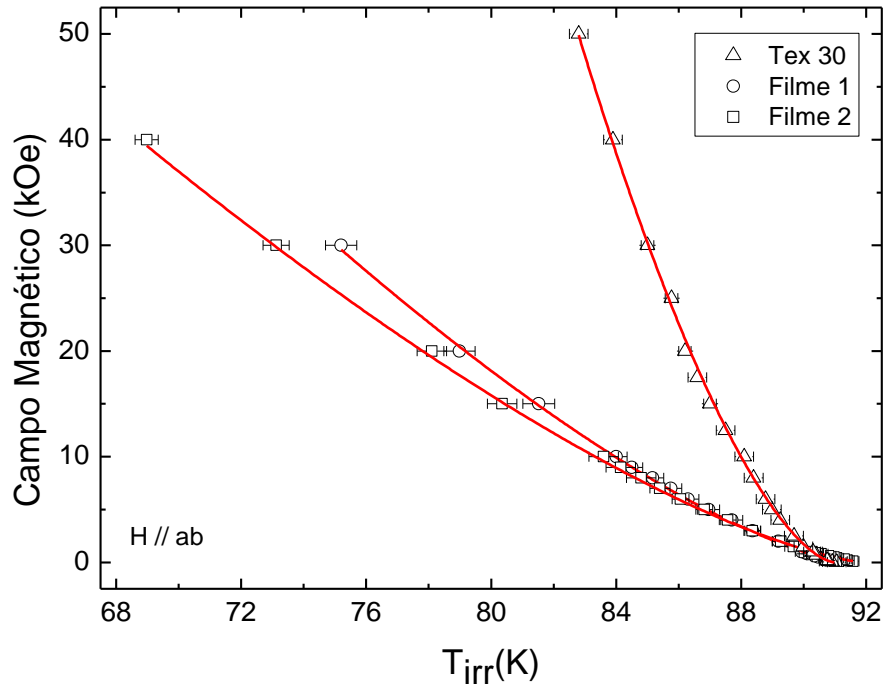


Figura 5.11 – Linha de irreversibilidade magnética para o Filme 1, Filme 2 e para a amostra Tex 30 com campo magnético na orientação H // ab. A linha contínua representa o ajuste matemático segundo a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

5.4 – Discussão dos Resultados

Os resultados experimentais apresentados nas seções 5.3.1, 5.3.2 e 5.3.3 revelaram que a linha de irreversibilidade magnética, tanto para H // ab quanto para H // c, seguem a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante [38], cuja funcionalidade matemática é dada por

$$H(T) = H_0 \left[1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right]^\gamma, \quad (5.1)$$

onde $\gamma = 3/2$, H_0 é uma constante com dimensão de campo magnético, $T_{irr}(0)$ é a temperatura de irreversibilidade extrapolada para campo nulo. H_0 , $T_{irr}(0)$ e γ são tomados como parâmetros de ajuste.

Os ajustes obtidos com a equação (5.1), representados pela linha contínua presente nas figuras 5.2 a 5.10, resultaram nos seguintes valores para H_0 , $T_{irr}(0)$ e γ , os quais estão dispostos na tabela 5.7.

Amostra	H // ab			H // c		
	γ	H(kOe)	$T_{irr}(0)$ (K)	γ	H(kOe)	$T_{irr}(0)$ (K)
Filme 1	$1,40 \pm 0,02$	332 ± 13	$91,45 \pm 0,12$	$1,60 \pm 0,19$	1047 ± 642	$91 \pm 0,14$
Filme 2	$1,40 \pm 0,02$	274 ± 7	$91,95 \pm 0,13$	$1,45 \pm 0,03$	369 ± 32	$91,36 \pm 0,04$
Tex 30	$1,60 \pm 0,04$	2346 ± 226	$91 \pm 0,10$	$1,57 \pm 0,02$	577 ± 15	$91 \pm 0,11$

Tabela 5.7 – Valores para os parâmetros de ajuste γ , H_0 e $T_{irr}(0)$ para as três amostras investigadas neste trabalho nas orientações de campo H // ab e H // c.

É especialmente relevante comentar que o expoente γ encontrado se aproxima do valor previsto teoricamente pelo modelo de *flux creep* gigante [38].

O estudo da linha de irreversibilidade magnética nos HTSC fornece o limite da existência de corrente crítica. Além disso, a LIM é uma importante ferramenta para a compreensão da dinâmica do fluxo magnético nestes sistemas.

Nos HTSC homogêneos, ou seja, supercondutores com reduzida granularidade, o fluxo de Abrikosov é o único fator relevante na dinâmica de fluxo [68]. A linha de irreversibilidade magnética em tais supercondutores é bem descrita em toda a sua extensão pela lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante. Nossos resultados para a LIM nos filmes finos de YBCO e na amostra texturizada de YBCO seguem em todos os intervalos de campo a lei de potência proposta por este modelo. Este não é um resultado isolado, pois diversos trabalhos na literatura relatam um regime único para a lei de potência da LIM [42, 70, 71, 72, 73, 74].

O fato das nossas três amostras seguirem o padrão previsto pelo modelo de *flux creep* gigante é um indicativo acerca da boa qualidade das mesmas. Isto nos leva a crer que as amostras investigadas são compostas de regiões supercondutoras bem conectadas entre si, embora a utilização de outras técnicas experimentais, não previstas neste trabalho, poderiam fornecer mais informações a respeito.

De acordo com o modelo de *flux creep* gigante o fluxo magnético é aprisionado nas imperfeições da rede cristalina e o movimento do fluxo pode ser ativado termicamente, vencendo a barreira de aprisionamento. Desta forma, a linha de irreversibilidade magnética é interpretada como uma linha de “*depinning*” no diagrama $H \times T$. Acima desta linha os vórtices podem se movimentar livremente, acarretando numa densidade de corrente crítica nula ou próxima disto. Por outro lado, abaixo da linha de irreversibilidade magnética os vórtices têm seu movimento fortemente reduzido pelos centros de aprisionamento, o que leva o sistema a apresentar um valor finito para a densidade de corrente.

Em relação aos filmes finos, os nossos resultados mostraram um fraco caráter anisotrópico na linha de irreversibilidade magnética. A comparação da LIM de acordo com a orientação de campo magnético só pode ser feita para campos de reduzida intensidade (abaixo de 5 kOe) em virtude do intervalo de campo aplicado paralelamente ao eixo-*c* dos filmes. As figuras 5.4 e 5.7, referentes ao Filme 1 e ao Filme 2, respectivamente, mostram que a linha de irreversibilidade obtida para $H // ab$ praticamente coincide, dentro do erro experimental, com a LIM relativa ao eixo-*c*, denotando um fraco comportamento anisotrópico no intervalo de campo magnético considerado. Esta reduzida anisotropia da LIM pode ser um indicativo de uma possível desorientação cristalográfica na qual o eixo-*c* cristalográfico pode estar parcialmente orientado.

Por outro lado, a amostra Tex 30 mostrou uma acentuada anisotropia na LIM, como mostra a figura 5.10. Este acentuado caráter anisotrópico conduz a uma possível boa orientação cristalográfica da mesma, o que é típico de boas amostras texturizadas [9, 10, 11].

Outra importante conclusão obtida com a análise da linha de irreversibilidade magnética para as três amostras investigadas está presente na figura 5.11, a qual apresenta em um único gráfico as três linhas de irreversibilidade na orientação de campo $H // ab$. Pode-se concluir que a amostra Tex 30 apresenta os maiores valores para a temperatura de irreversibilidade, ou seja, a amostra Tex 30 é capaz de manter a rede de vórtices aprisionada em temperaturas mais elevadas do que o Filme 1 e o Filme 2. Desta forma esta amostra presumivelmente é mais eficaz que os

filmes finos investigados no que se refere ao aprisionamento de vórtices, embora os filmes sejam de alta qualidade. Este é um resultado curioso pois se espera que bons filmes finos apresentem corrente crítica e limite de irreversibilidade superiores aos encontrados em monodomínios texturizados. Convém salientar que durante a etapa de crescimento a amostra texturizada teve adicionada em sua composição 30% em peso da fase Y211, o que não ocorreu no crescimento dos filmes finos. A adição desta fase tem como principal consequência a melhoria do potencial de aprisionamento da amostra, uma vez que introduz na matriz supercondutora centros eficazes de aprisionamento de vórtices. Por outro lado nos filmes investigados não houve adição de nenhuma fase secundária ou precipitado que pudesse atuar como centro de aprisionamento de fluxo magnético. Este resultado também tem implicações na densidade de corrente crítica dos filmes, cujos valores estão uma ordem de grandeza abaixo do que é tipicamente reportado na literatura [24, 25, 67].

Conclusões

Esta dissertação trata de um estudo experimental de propriedades magnéticas do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Para este trabalho foram utilizados dois filmes finos crescidos via solução química, chamados de Filme 1 e Filme 2, e uma amostra texturizada crescida pela técnica da semente, chamada de Tex 30. Em relação às propriedades magnéticas investigadas, foi dada ênfase no efeito Meissner paramagnético e na linha de irreversibilidade magnética.

As principais conclusões estão listadas a seguir:

I – Magnetização ZFC

(a) Através do estudo do comportamento da magnetização ZFC em função da temperatura analisamos o efeito de blindagem diamagnética apresentado pelas amostras. Todas as amostras apresentaram um enfraquecimento do efeito de blindagem em temperaturas e campos elevados conforme o esperado.

(b) O Filme 1 mostrou uma blindagem mais eficaz que o Filme 2 e a amostra Tex 30 na configuração $H // ab$.

II – Magnetização FCC

(a) O efeito Meissner paramagnético (PME), observado nas medidas de magnetização FCC, apresenta características que dependem da intensidade e da orientação do campo magnético. No regime de baixos campos o Filme 2 exibiu o PME em ambas orientações de campo ($H // ab$ e $H // c$) e a amostra Tex 30 apresentou o mesmo efeito com $H // ab$. Neste caso, a magnetização positiva é suprimida com o aumento do campo magnético aplicado. No regime de médios e altos campos o PME está representado pelos resultados encontrados para o Filme 1 em ambas orientações de campo.

(b) No regime de baixos campos a magnetização paramagnética na amostra Tex 30 e no Filme 2, com o campo magnético na orientação $H // ab$, pode ser explicada pela blindagem magnética devida às correntes Josephson, as quais podem fluir através de defeitos superficiais nas amostras.

(c) Os resultados referentes ao Filme 2 no regime de baixos campos aplicados paralelamente ao eixo-c leva-nos a crer numa possível desorientação cristalográfica do filme, na qual o eixo-c cristalográfico pode estar parcialmente orientado. Os resultados encontrados para a irreversibilidade magnética, os quais denotam uma fraca anisotropia na linha de irreversibilidade para o Filme 2 nesta orientação de campo, corroboram para a possibilidade de desorientação cristalográfica.

(d) No regime de médios e altos campos o PME contrasta com as observações em campos baixos. Para campos desta magnitude o efeito se reforça à medida que o campo é aplicado, diferindo do efeito que ocorre em baixos campos.

(e) O PME para o regime de médios e altos campos magnéticos está representado pelos resultados das medidas de magnetização FCC do Filme 1 na configuração $H // ab$ e $H // c$. A ocorrência do PME no Filme 1 em ambas orientações de campo pode ser um indicativo de uma possível desorientação cristalográfica do filme. Resultados referentes à densidade de corrente crítica do Filme 1 também apontam neste sentido, pois a densidade de corrente crítica medida é uma ordem de grandeza abaixo do que é reportado na literatura para estes sistemas.

(f) O Filme 2 e a amostra Tex 30 exibiram uma acentuada tendência ao efeito Meissner paramagnético quando submetidos a altos campos magnéticos, entretanto, o efeito Meissner usual prevaleceu sobre o PME no intervalo de temperaturas investigado, resultando numa magnetização negativa.

(g) O PME evidenciado no Filme 1 em altos campos pode ser explicado em termos da compressão de fluxo magnético no interior do supercondutor. Tal cenário de compressão de fluxo surge em virtude do possível resfriamento inhomogêneo da amostra decorrente de suas dimensões.

(h) A tendência ao efeito Meissner paramagnético no regime de médios e altos campos magnéticos evidenciada na amostra Tex 30 pode ser compreendida com base no aprisionamento de fluxo magnético no interior da amostra, em virtude da dispersão de partículas Y211 na matriz Y123. Neste caso também é sugerido o efeito de compressão do fluxo magnético, porém, com a ação eficaz dos centros de aprisionamento, de forma que o fluxo seja

comprimido e estabilizado quando a supercondutividade se estabelece em toda a amostra.

(i) Comparando os resultados para a magnetização FCC em alto campo para a amostra Tex 30, em ambas as orientações de campo, pode-se concluir que a tendência ao PME é mais forte na configuração de campo $H // ab$ do que na orientação $H // c$. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para a amostra Tex 30 mostram que as partículas de fase Y211 estão embebidas na matriz supercondutora na forma de finas estruturas. Podemos compreender tal resultado tendo em vista que a adição de CeO_2 durante a preparação da amostra produz inclusões de Y211 com um formato semelhante a uma agulha, dispersos na matriz Y123. Assumindo que estas partículas estejam localizadas preferencialmente ao longo do plano ab , a área da interface Y211/Y123 será maior para esta orientação, aumentando o aprisionamento de fluxo magnético para $H // ab$ e, conseqüentemente, reduzindo a resposta diamagnética nesta orientação.

III – Irreversibilidade Magnética

(a) Os resultados experimentais obtidos para a linha de irreversibilidade magnética (LIM) nas duas orientações de campo ($H // ab$ e $H // c$) mostraram que as três amostras investigadas neste trabalho seguem a lei de potência prevista pelo modelo de *flux creep* gigante.

(b) Em relação aos filmes finos, os resultados mostraram um fraco caráter anisotrópico na linha de irreversibilidade magnética. A LIM obtida para $H // ab$ praticamente coincide, dentro do erro experimental, com a LIM relativa à configuração $H // c$, denotando um fraco comportamento anisotrópico no intervalo de campo magnético considerado. Esta reduzida anisotropia da LIM pode ser um indicativo de uma possível desorientação cristalográfica na qual o eixo- c cristalográfico pode estar parcialmente orientado. Este comportamento foi verificado tanto no Filme 1 quanto no Filme 2.

(c) A amostra Tex 30, por sua vez, mostrou uma acentuada anisotropia na LIM. Este acentuado caráter anisotrópico conduz a uma possível boa orientação cristalográfica da mesma, o que é típico de boas amostras texturizadas

(d) Tendo em vista a comparação entre as linhas de irreversibilidade magnética das três amostras na orientação de campo $H \parallel ab$ podemos concluir que a amostra Tex 30 apresenta os maiores valores para a temperatura de irreversibilidade, ou seja, a amostra Tex 30 é capaz de manter a rede de vórtices aprisionada em temperaturas mais elevadas do que o Filme 1 e o Filme 2. Desta forma esta amostra presumivelmente é mais eficaz que os filmes finos investigados no que se refere ao aprisionamento de vórtices. Este é um resultado curioso pois espera-se que bons filmes finos apresentem corrente crítica e limite de irreversibilidade superiores aos encontrados em monodomínios texturizados. Convém salientar que durante a etapa de crescimento a amostra texturizada teve adicionada em sua composição 30% em peso da fase Y211, o que não ocorreu no crescimento dos filmes finos. A adição desta fase tem como principal consequência a melhoria do potencial de aprisionamento da amostra, uma vez que introduz na matriz supercondutora centros eficazes de aprisionamento de vórtices. Por outro lado nos filmes investigados não houve adição de nenhuma fase secundária ou precipitado que pudesse atuar como centro de aprisionamento de fluxo magnético.

Referências

- [1] GAVALER, J. R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 23, n. 08, p. 480-482, Oct 1973.
- [2] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, Berlin, v. 64, n. 2, p. 189-193, Sept. 1986.
- [3] WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 9, p. 908-910, Mar. 1987.
- [4] CAVA, R. J. et al. Bulk superconductivity at 91K in single phase oxygen deficient perovskite Ba₂YCu₃O_{9-δ}. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 16, p. 1676-1679, Apr. 1987.
- [5] BENO, M. A., SODERHOLM, L., CAPONE, D. W. et al. Structure of the single-phase high temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 51, n. 01, p. 57-59, July 1987.
- [6] JORGENSEN, J. D. Defects and superconductivity in the cooper oxides. *Physics Today*, Woodbury, v. 44, n. 6, p. 34-40, June 1991.
- [7] JORGENSEN, J. D. et al. Structural properties of oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Physical Review B*, Woodbury, v. 41, n. 4, p. 1863-1877, Feb. 1990.
- [8] FRIEDMANN, T. A. et al. Direct measurements of the anisotropy of the resistivity in a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Physical Review B*, Woodbury, v. 42, n. 10, p. 6217-6221, Oct 1990.
- [9] MURAKAMI, M. *Melt processed high-temperature superconductors*. Singapore: World Scientific, 1992.
- [10] JIN, S. *Processing and properties of high-TC superconductors*. Singapore: World Scientific, 1993.
- [11] JIN, S. et al. Melt-textured growth of polycrystalline YBa₂Cu₃O_{7-δ} with high transport J_c at 77K. *Physical Review B*, Woodbury, v. 37, n. 13, p. 7850-7853, May 1988.
- [12] DESGARDIN, G.; MONOT, I.; RAVEAU, B. Texturing of high-T_c superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 12, n. 7, p. R115-R133, July 1999.
- [13] KIM, C. J.; HONG, G. W. Defect formation, distribution and size reduction of Y₂BaCuO₅ in melt-processed YBCO superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 12, n. 3, p. R27-R41, Mar. 1999.

- [14] SANDIUMENGE, F. et al. Microstructure of directionally solidified high-critical current $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - Y_2BaCuO_5 composites. *Physical Review B*, Woodbury, v. 50, n. 10, p. 7032-7045, Sept. 1994.
- [15] BARBUT, J. M. et al. Courant critique continu supérieur à 1000 A dans un supraconducteur texturé par fusion de zone sous champ magnétique. *Journal de Physique III*, Paris, v. 4, n. 11, p. 2149-2157, nov. 1994.
- [16] SALAMA, K; LEE, D. Progress in melt texturing of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 7, p. 177-193, Apr. 1994.
- [17] CARDWELL, D. Processing and properties of large grain (RE)BCO. *Materials Science and Engineering B*, Amsterdam, v. 53, n. 1/2, p. 1-10, May 1998.
- [18] WANG, J. et al. Fabrication and characterization of large-grain $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors by seeded melt texturing. *Physica C*, Amsterdam, v. 304, n. 3/4, p. 191-201, Aug. 1998.
- [19] JIN, S. Texturing and flux pinning in high T_c superconductors. In: WHANG, S. H.; DasGUPTA, A.; COLLINGS, E. (Ed.). *High temperature superconducting compounds III: processing and microstructure property relationships*. Warrendale: The Minerals, Metals & Materials Society. 1991, p. 67-77.
- [20] OBRADORS, X. et al. Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 17, n. 8, p. 1055-1064, Aug 2004.
- [21] PUIG, T. et al. The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of TFA-MOD $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 18, n.8, p. 1141-1150, Aug 2005.
- [22] YIMSIRI, P; MACKLEY, M. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modeling. *Chemical Engineering Science*, v.61, n.11, p. 3496-3505, Jun 2006.
- [23] ARAKI, T; HIRABAYASHI, I. Review of a chemical approach to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated superconductors – metalorganic deposition using trifluoroacetates. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 16, n.11, p. R71-R94, Nov 2003.
- [24] ROMA, N. et al. Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 19, n.6, p. 521-527, Jun 2006.

- [25] OBRADORS, X. et al. Progress towards all-chemical superconducting YBa₂Cu₃O₇-coated conductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 19, n.3, p. S13-S26, Mar 2006.
- [26] VERMEIR, P. et al. Fluorine-free water-based sol-gel deposition of highly epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-δ} films. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 22, n.7, p. 075009 (5pp), July 2009.
- [27] KECHIK, M. et al. Artificial pinning centres in YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films by Gd₂Ba₄CuWO_y nanophase inclusions. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 22, n.3, p. 034020 (5pp), Mar 2009.
- [28] SAFONCHIK, M. et al. Magnetic field dependence of the optimal BaZrO₃ concentration in nanostructured YBa₂Cu₃O_{7-δ} films. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 22, n.6, p. 065006 (5pp), Jun 2009.
- [29] WIMBUSH, S. et al. Enhanced critical current in YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films through pinning by ferromagnetic YFeO₃ nanoparticles. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 23, n.4, p. 045019 (5pp), Apr 2010.
- [30] MURAKAMI, M. Progress in applications of bulk high temperature superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 13, n. 5, p. 448-450, May 2000.
- [31] CYROT, M; PAVUNA, D. *Introduction to superconductivity and high-Tc materials*. Singapore: World Scientific, 1992.
- [32] OSTERMANN, F; PUREUR, P. *Supercondutividade*. São Paulo: Livraria da Física, 2005.
- [33] VIEIRA, V. N. *Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-x}*. 2004. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- [34] ROSE-INNES, A. C; RHODERICK, E.H. *Introduction to superconductivity*. Grã-Betanha: Pergamon Press, 1988.
- [35] TINKHAM, M. *Introduction to superconductivity*. New York: Dover Publications, 1996.
- [36] BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors. *Physical Review Letters*, New York, v. 8, n. 6, p. 250-253, Mar. 1962.
- [37] ANDERSON, P. W.; KIM, Y. B. Hard superconductivity: theory of the motion of Abrikosov flux lines. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 36, n. 1, p.39-43, Jan. 1964.
- [38] YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P. Giant flux creep and irreversibility in

an Y-Ba-Cu-O crystal: an alternative to the superconducting-glass model. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 60, n. 21, p. 2202-2205, May 1988.

[39] EBNER C.; STROUD, D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: spin-glass behavior. *Physical Review B*, Woodbury, v. 31, n. 1, p. 165-171, Jan. 1985.

[40] MULLER, K. A.; TAKASHIGE, M.; BEDNORZ, J. G. Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}\text{:Ba}$. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 11, p. 1143-1146, Mar. 1987.

[41] ALMEIDA, J. R. L. de; THOULESS, D. J. Stability of the Scherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. *Journal of Physics A*, Bristol, v. 11, n. 5, p. 983-990, May 1978.

[42] DIAS, F. T. et al. Correlation between the magnetic irreversibility limit and the zero resistance point in different granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 77, n. 13, p. 134503-1-134503-8, Apr. 2008.

[43] GABAY, M.; TOULOUSE, G. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 47, n. 3, p. 201-204, July 1981.

[44] FISHER, M. P. A. Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk high- T_c oxides. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 62, n. 12, p. 1415-1418, Mar. 1989.

[45] NELSON, D. R.; SEUNG, H. S. Theory of melted flux liquids. *Physical Review B*, Woodbury, v. 39, n. 13, p. 9153-9174, May 1989.

[46] HOUGHTON, R. A.; PELCOVITS, R. A.; SUDBO, A. Flux lattice melting in high- T_c superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 40, n. 10, p. 6763-6770, Oct. 1989.

[47] LINDEMANN, F. A. Molecular frequencies. *Phys. Zeitschr.*, Leipzig, v.11, p. 609-612, July 1910.

[48] FARRELL, D. E.; RICE, J. P.; GINSBERG, D. M. Experimental evidence for flux-lattice melting. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 67, n. 9, p. 1165-1168, Aug. 1991.

[49] RIEDLING, S. et al. Observation of the Wohleben effect in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Physical Review B*, Woodbury, v. 49, n. 18, p. 13283-13286, May 1994.

[50] TARENTIEV, A. et al. Paramagnetic relaxation and Wohleben effect in field-cooled Nb thin films. *Physical Review B*, Woodbury, v. 60, n. 2, p. R761-R764, July 1999.

- [51] SVENDLINDH, P. et al. Anti-Meissner effect in the BiSrCaCuO-system. *Physica C*, Amsterdam, v. 162/164, p. 1365-1366, Dec. 1989. pt. 2.
- [52] RYKOV, A. I.; TAJIMA, S.; KUSMARTSEV, F. V. High-field paramagnetic effect in large crystals of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 13, p. 8557- 8563, Apr. 1997.
- [53] BRAUNISCH, W. et al. Paramagnetic Meissner effect in Bi high-temperature superconductors. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 68, n. 12, p. 1908-1911, Mar. 1992.
- [54] THOMPSON, D. J.; WENGER, L. E.; CHEN, J. T. Paramagnetic Meissner effect in conventional Nb superconductors. *Journal of Low Temperature Physics*, Bristol, v. 105, n. 3/4, p. 509-514, Nov. 1996.
- [55] KUSMARTSEV, F. V. Orbital glass. *Physics Letters A*, Amsterdam, v. 169, n. 1/2, p. 108-114, Sept. 1992.
- [56] DIAS, F. T. *Efeito Meissner paramagnético e magnetocondutividade em supercondutores de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado*. 2003. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- [57] KOSHELEV, A. E.; LARKIN, A. I. Paramagnetic moment in field-cooled superconducting plates: paramagnetic Meissner effect. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 18, p. 13559-13562, Nov. 1995.
- [58] OBUKHOV, Y. V. The “Paramagnetic” Meissner effect in superconductors. *Journal of Superconductivity*, New York, v. 11, n. 6, p. 733-736, Dec. 1998.
- [59] MOSHCHALOV, V. V.; QIU, X. G.; BRUYNDONCX, V. Paramagnetic Meissner effect from the self-consistent solution of the Ginzburg-Landau equations. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 17, p. 11793-11801, May 1997.
- [60] MOSHCHALOV, V. V.; QIU, X. G.; BRUYNDONCX, V. The paramagnetic Meissner of the giant vortex state. *Journal of Low Temperature Physics*, Bristol, v. 105, n. 3/4, p. 515-520, Nov. 1996.
- [61] PUST, L.; WENGER, L. E.; KOBLISCHKA, M. R. Detailed investigation of the superconducting transition of niobium disks exhibiting the paramagnetic Meissner effect. *Physical Review B*, Woodbury, v. 58, n. 21, p. 14191-14194, Dec. 1998.
- [62] GEIM, A. K. et al. Paramagnetic Meissner effect in small superconductors. *Nature*, London, v. 396, n. 6707, p. 144-146, Nov. 1998.
- [63] NIELSEN, A. P. et al. Paramagnetic Meissner effect in multiply-connected superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 62, n. 21, p. 14380-14383, Dec. 2000.

- [64] McALISTER, S. P. et al. Magnetism in some Y-Ba-Cu oxides. *Journal de Physique: Colloque*, Les Ulis, v. 49, n. C8, p. 2159-2160, déc. 1988.
- [65] DIAS, F. T. et al. Paramagnetic Meissner effect in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 341/348, p. 1377-1378, Nov. 2000. pt 2.
- [66] DIAS, F. T. et al. Paramagnetic effect at low and high magnetic fields in melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 70, n. 22, p. 224519-1-224519-9, Dez. 2004.
- [67] GUTIÉRREZ, J. et al. Strong isotropic flux pinning in solution-derived $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nanocomposite superconductor films. *Nature Materials*, London, v. 6, n. 5, p. 367-373, May. 2007.
- [68] DIAS, F. T.; VIEIRA, V. N.; DE ALMEIDA, M. L., FALCK, A. L.; PIMENTEL JR., J.; OBRADORS, X. Paramagnetic Meissner effect at high fields in YCaBaCuO single crystal and melt-textured YBaCuO . *Physica C*, Amsterdam, v. 470, p. S111-S112, Dez. 2010.
- [69] DIAS, F. T. et al. Paramagnetic Meissner effect at high fields in melt-textured YBaCuO . *Physica C*, Amsterdam, v. 354, p.219-222, May. 2001.
- [70] VIEIRA, V. N. et al. Irreversibility limits of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in homogeneous and granular high- T_c superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 64, n. 9, p. 094516-1-094516-7, Sep. 2001.
- [71] VIEIRA, V.N.; SCHAF, J. Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: Bose-glass and vortex-glass features. *Physical Review B*, Woodbury, v. 65, n. 14, p. 144531-1-144531-9, Apr. 2002.
- [72] VIEIRA, V. N. et al. Irreversibility limits of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in high- T_c superconductors. *Physica C*, Amsterdam, v. 341/348, p. 1165-1566, Nov. 2000. pt. 2.
- [73] VIEIRA, V. N. et. al Granular superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals by divalent impurities doping: Possible role of valence and orbital symmetry. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 320, n.14, p. e-500-e-503, Jul 2008.
- [74] CARDWELL, D. A. et al. Processing, microstructure and irreversibility of larg-grain in Nd-Ba-Cu-O. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 13, n. 6, p. 646-654, Jun 2000.