

INFLUÊNCIA DA SUPERFÍCIE NA CORRENTE CRÍTICA DE  
SUPERCONDUTORES TIPO-II (MONOCRISTAIS DE NIÓBIO)

ALBERTO DE SOUSA BRITO

TESE APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"  
PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS

MARÇO DE 1977

## AGRADECIMENTOS

Devo profundos agradecimentos ao Prof. Günter Zerweck, pela orientação segura e eficaz; ao Prof. Daltro Garcia Pinatti, por sua importante ajuda, interesse pelo trabalho e orientação dispensada como Chefe do Grupo de Baixas Temperaturas; ao colega Oscar Ferreira de Lima, cuja tese foi desenvolvida paralela a esta, pela sua inestimável ajuda nas montagens e obtenção dos dados, processamentos no computador e pelas valiosas discussões.

Agradecimentos especiais ao técnico Eugênio F. Dainesi, por sua dedicação na montagem experimental; a Maria Helena Ferrari Fantaccini, pelo incentivo e pela leitura crítica do manuscrito; - aos colegas João Bosco de Carvalho L. Freitas e Sérgio Moeblecke, pela orientação nas técnicas de vácuo e criogenia no início do trabalho; a Célia Maria D'Alvia Pereira por sua inestimável colaboração, como secretária do Grupo e amiga; a Maria Luiza A. Freitas por sua ajuda na datilografia.

E quero expressar agradecimentos profundos a todos os membros do Grupo de Baixas Temperaturas, amigos de todas as horas.

Trabalho realizado com o apoio financeiro da FAPESP.

## ÍNDICE:

INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO I .....	3
I - ENERGIA DE SUPERFÍCIE .....	6
II- PROPRIEDADE DAS LINHAS DE FLUXO .....	8
CAPÍTULO II .....	10
I - ESTADO CRÍTICO .....	11
II- MÉTODO DE MEDIR GRADIENTE CRÍTICO - EXTENSÃO DO MÉTODOS DE ZERWECK .....	14
II.1 - PERFIL DO CAMPO .....	19
II.2 - GRADIENTES CRÍTICOS .....	20
CAPÍTULO III .....	24
I - MECANISMOS DE INTERAÇÃO .....	24
I.1 - BARREIRA SUPERFICIAL .....	24
I.2 - SUPERCONDUTIVIDADE SUPERFICIAL .....	25
I.3 - APRISIONAMENTO POR IRREGULARIDADE NA SUPER FÍCIE .....	26
CAPÍTULO IV .....	29
I - ARRANJO EXPERIMENTAL .....	29
I.1 - CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO .....	30
I.2 - PEQUENOS "LOOPS" DE HISTERESE .....	33
CAPÍTULO V .....	35
I - AMOSTRAS .....	35
II- TRATAMENTOS .....	35
CAPÍTULO VI .....	40
I - CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO .....	40
II- PEQUENOS "LOOPS" DE HISTERESE .....	43

CAPÍTULO VII .....	51
I - RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS .....	52
II- ANÁLISE .....	55
III- ESQUEMA DE UM MODELO .....	57
IV - CONCLUSÃO .....	60
APÊNDICE - GASES EM NIÓBIO .....	61
REFERÊNCIAS .....	63

RESUMO:

Foram realizadas medidas de curva de magnetização e de pequenos "loops" de histerese em amostras cilíndricas de monocristais de nióbio, em diversos tratamentos: polimento químico superficial e tratamento térmico, deformação plástica, corrosão química superficial, e outros tratamentos superficiais, em temperaturas entre 3K e 6K, com o objetivo de determinar a influência do estado da superfície na corrente crítica de supercondutores tipo-II no estado misto.

Para a análise dos resultados foi necessário entender o método original de Zerweck, no qual não era suposto uma variação espacial do gradiente da densidade de fluxo magnético na amostra.

Observamos que o principal fator de influência da superfície em si, na corrente crítica, são as rugosidades superficiais. Observamos também um grande aumento da corrente crítica na proximidade da superfície, que atribuímos a uma maior efetividade dos centros de aprisionamento das linhas de fluxo nessa região. Foi elaborado o esquema de um modelo para explicar esses resultados.

## INTRODUÇÃO:

Os supercondutores de alto campo crítico apresentam em um intervalo de campo magnético, que se estende de um certo  $H_{c1}$  (da ordem centenas de Oersteds) até o campo  $H_{c2}$ , onde a supercondutividade é destruída ( $H_{c2}$  em alguns materiais é maior que 300 K Oe), um estado em que existe fluxo magnético interior do material na forma de uma rede triangular de vórtices de corrente, com fluxo magnético quantizado (estado misto).

Uma corrente de transporte interage com esses vórtices, movimentando-os, gerando assim dissipação de energia.

Anderson (12), em 1962, estabeleceu que para transportar corrente sem resistência deve-se impedir o movimento dos vórtices. Isso é conseguido com a introdução de defeitos macroscópicos no material. Os mecanismos de interação dos vórtices com defeitos gerando o aprisionamento destes, tem sido bastante estudado (11, 64). A intensidade das interações e número e distribuição dos defeitos determinam a corrente máxima que o supercondutor pode transportar sem perdas (corrente crítica).

Diversos autores apontaram que grande parte da corrente crítica determinada experimentalmente é devido a superfície da amostra, sendo sugerido diversos mecanismos para explicar a influência da superfície na corrente crítica:

a) Correntes induzidas na supercondutividade superficial (39) suportado principalmente pelos experimentos de Barnes e Fink (22) e Ullmaier e Gauster (23).

b) Aprisionamento dos vórtices pela superfície, devido ao vórtice imagem (38). Suportado principalmente pelos experimentos de De Blois e De Sorbo (65), e usado por diversos autores para explicar seus resultados experimentais (35).

c) Aprisionamento por rugosidades superficiais, su-

portado principalmente pelos experimentos de Hart e Swartz (33), Flippen (28), Furtado (29) e Zerweck (21).

Esses mecanismos são em grande parte contraditórios em si, por exemplo, as rugosidades decrescem a efetividade do vórtice imagem. Se esse for o principal mecanismo as rugosidades decrescem a corrente crítica, como observado pelos autores apontados em (b). Mas os autores apontados em (c) observam justamente o contrário.

Para testar a influência separada de cada efeito realizamos medidas da corrente crítica superficial através do método de Zerweck (21); medida da voltagem induzida em uma bobina montada sobre a amostra cilíndrica, compensada por outra bobina semelhante axial, mas fora da amostra, quando o campo externo após um acréscimo até  $H_0$  ( $H_{c1} < H_0 < H_{c2}$ ) é decrescido com uma taxa constante,  $\Delta H = S \Delta t$ , em monocristais de nióbio, com vários tratamentos superficiais.

Encontramos que o principal fator de contribuição da superfície na corrente crítica são as rugosidades superficiais não sendo importante os dois primeiros efeitos.

Além da influência intrínseca da superfície, observamos que existe um grande aumento da corrente crítica na proximidade da superfície. O perfil da densidade de fluxo na amostra apresenta um gradiente muito grande na proximidade da superfície decaindo exponencialmente ao valor de equilíbrio no interior da amostra.

Atribuímos esse fato a uma maior efetividade dos centros de aprisionamento devido a proximidade da superfície. Essa observação levou-nos a estender o método original de Zerweck, que supunha um gradiente da densidade de fluxo constante na amostra. Devem, também, serem revisados os modelos de estado crítico

CAPÍTULO I:

SUPERCONDUTIVIDADE - DESCRIÇÃO FENOMENOLÓGICA

A supercondutividade pode ser caracterizada pela resistência elétrica de nula e pelo diamagnetismo perfeito, cuja consequência experimental é a exclusão do campo magnético do interior do material, mesmo quando a transição para o estado supercondutor é realizada por decréscimo de temperatura, na presença de campo magnético. - efeito Meissner(1).

A exclusão do campo magnético fornece um aumento na energia dada por  $H^2/8\pi$  por unidade de volume. Se  $H_c$  for o campo no qual a supercondutividade é destruída, a diferença na energia livre entre o estado normal e o estado supercondutor a campo nulo é dada por:

$$F_s - F_n = \frac{-H_c^2}{8\pi} \quad \text{Eq. I. 1}$$

Essa é a energia de estabilização do supercondutor - decréscimo na energia do sistema devido a "condensação" que levou o material ao estado supercondutor.

As equações de Maxwell não são suficientes para eletrodinâmica dos supercondutores. Segundo London(2), duas equações devem se acrescentadas:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\lambda \vec{J}_s) = \vec{E} \quad L_1$$

$$\nabla \times (\lambda \vec{J}_s) = - \frac{\vec{H}}{C} \quad L_2$$



A primeira descreve a ausência de resistência a corrente contínua; a segunda, junto com as equações de Maxwell, descreve o efeito Meissner; e através dela pode-se mostrar - que o fluxo magnético, em um anel supercondutor ou em uma região normal inclusa em uma matriz supercondutora é conservado e também quantizado, com o quantum dado por  $\phi_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2$ . ( $\lambda$  é a distância de penetração do campo magnético - é observado experimentalmente que o campo não é completamente excluído do supercondutor, existe uma penetração na superfície com o campo decaindo exponencialmente para o interior).

Introduzindo o momentum médio dos eletrons, definido por:

$$\vec{p}_s = \frac{m_s}{n_s e} \vec{j}_s + \frac{e \vec{A}}{c}, \quad \frac{m_s}{n_s e^2} = \lambda \quad \text{Eq. I. 2}$$

(onde  $m_s$  e  $n_s$  são respectivamente a massa efetiva e a densidade dos supereletrons), a equação  $L_2$  e as equações de Maxwell, com transformações adequadas (3) nos dão:

$$\vec{p}_s = 0 \quad \rightarrow \quad \vec{j}_s = \frac{\vec{A}_s}{\lambda c} \quad \text{Eq. I. 3}$$

Isto significa que existe somente um valor definido de corrente em um dado campo magnético. Em um metal normal isolado, num campo magnético externo temos:

$$\vec{j}_n = 0 \quad \rightarrow \quad \vec{p}_n = \frac{e \vec{A}}{c} \quad \text{Eq. I. 4}$$

Portanto, o supercondutor distingue-se do metal normal pelo fato de existir uma correlação de longo alcance nos supereletrons com respeito ao vetor momentum  $\vec{p}$ , evitando que tenha valores locais, como no estado normal.

Essa correlação de longo alcance, implícita na eletrodinâmica macroscópica, oferece a possibilidade do supercondutor ser reduzido a um modelo quanta-mecânico simples(4), caso a distribuição dos momenta dos superelétrons seja aguda (fato que é mostrado pela teoria microscópica da supercondutividade(5)). Um pico na distribuição dos momenta significa que a função de onda é espalhada. Como só existe uma distribuição de corrente para cada campo magnético, o estado quântico é inteiramente determinado pelas condições de contorno macroscópicas, que são mesmas da eletrodinâmica. Podemos então caracterizar o supercondutor como um mecanismo quântico puro em escala macroscópica. Daí, podemos associar ao supercondutor uma função de onda  $\psi$ , normalizada de tal forma que  $|\psi|^2$  seja a densidade de superelétrons, tendo como condição de contorno a superfície supercondutor-vácuo, e tendo um valor constante no interior.

Pippard(6) apontou com base em resultados experimentais que a relação entre  $\vec{J}$  e  $\vec{A}$  não pode ser local nas equações de London;  $\vec{J}$  deve estar relacionada com uma média de  $\vec{A}$  tomada em uma região de raio  $\xi$  - o comprimento de coerência. Isto resulta que a função de onda não pode variar bruscamente em uma região menor que  $\xi$ . Portanto na interface N-S a função de onda é nula, e só atinge o valor de equilíbrio a uma distância  $\xi$  da superfície (assim como o campo magnético tem um valor na superfície e só a uma distância  $\lambda$  da interface o valor pode ser considerado nulo).

Ginzburg e Landau(7) usando inicialmente a teoria de transição de fase de segunda ordem de Landau(8) e a seguir, considerando o efeito de um campo magnético independente do tempo, acrescentaram na energia livre o aumento devido a exclusão do campo e a possíveis modificações na função de onda

introduzidas pelo campo, obtiveram duas equações que relacionam o vetor potencial e a função de onda supercondutora:

$$\begin{cases} -\psi + |\psi|^2 \psi + \left(\frac{1}{K} \vec{\nabla} - \vec{A}\right)^2 \psi = 0 & \text{GL1} \\ \nabla \times \nabla \times \vec{A} + \frac{1}{2K} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \Lambda |\psi|^2 = 0 & \text{GL2} \end{cases}$$

As grandezas acima são adimensionais - são normalizadas dividindo-se cada grandeza por valores característicos destas (por ex.  $\lambda$ ,  $H_c$  e  $\psi_\infty$  - função de onda no equilíbrio, longe da superfície).  $k$  é o parâmetro de GL e é dado aproximadamente por:  $k = \lambda/\xi$ , característico para cada supercondutor.

As equações de Ginzburg e Landau formam a base para a descrição da supercondutividade quando não se interessa pelos efeitos em escala eletrônica.

I - ENERGIA DE SUPERFÍCIE:

Podemos chegar a conclusões importantes sem resolver explicitamente as equações de Ginzburg e Landau.

Para um supercondutor em um campo magnético temos a contribuição para a energia livre devido a "condensação" dos superelétrons (decréscimo), e devido a exclusão do campo magnético (aumento).

Plotando essas duas contribuições temos um diagrama energia x distância a superfície conforme a figura I.1:

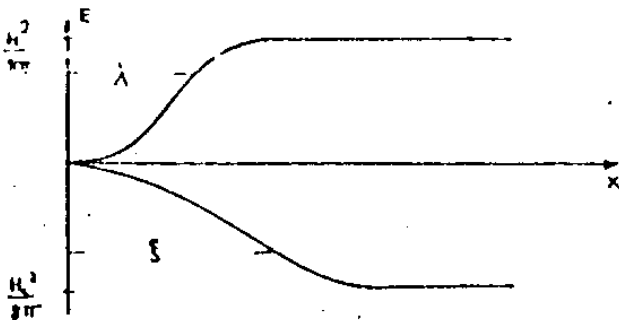


FIGURA I.1- Contribuições a energia livre do supercondutor em campo magnético.

Somando as contribuições e subtraindo do valor  $(H^2 - H_{C2}^2/8\pi)$ , longe da interface, temos dois casos:

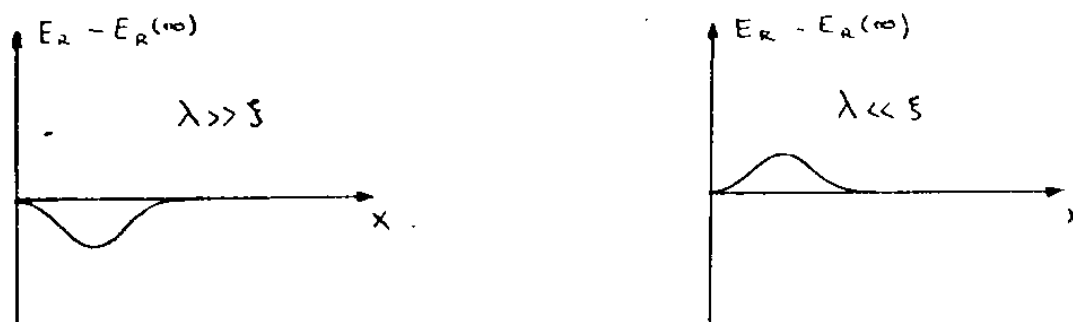


FIGURA I.2- Energia de superfície dos supercondutores em dois casos extremos.

E, desta forma, dois tipos de supercondutores:

Tipo I - energia de superfície positiva -  $k \leq 1/\sqrt{2}$

Tipo II- energia de superfície negativa -  $k \geq 1/\sqrt{2}$

No tipo I a transição para o estado normal é brusca, sendo a sua curva de magnetização dada pela figura I.3:

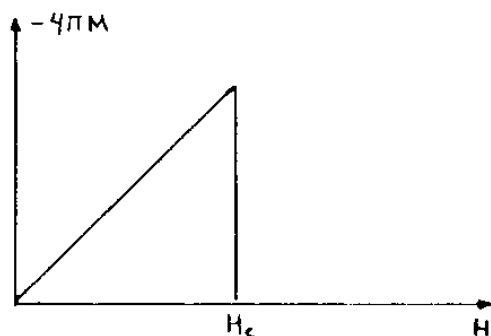


FIGURA I.3- Curva de magnetização do supercondutor tipo-I.

Na região de 0 a  $H_c$  o campo no interior da amostra é nulo, desta forma temos  $H = -4\pi M$  nessa região. Acima de  $H_c$  temos  $M = 0$ .

Devido ao fato da energia de superfície ser negativa no tipo II, a formação de novas interfaces N-S para decrescer a energia interna do sistema, é favorável termodinamicamente.

Desta forma, é de se esperar que acima de um certo campo,  $H_{C1}$ , comece a penetrar fluxo magnético no interior do supercondutor, sob a forma de domínios normais, até um campo  $H_{C2}$  onde a supercon

atividade é destruída. O campo crítico termodinâmico,  $H_c$  que satisfaz a equação I.1 é dado por:

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{H_{c2}} H \cdot 4\pi M \, dH = \frac{H_c^2}{8\pi} \quad \text{Eq. I.5}$$

e a curva de magnetização para este tipo de supercondutor é dada pela figura I.4:

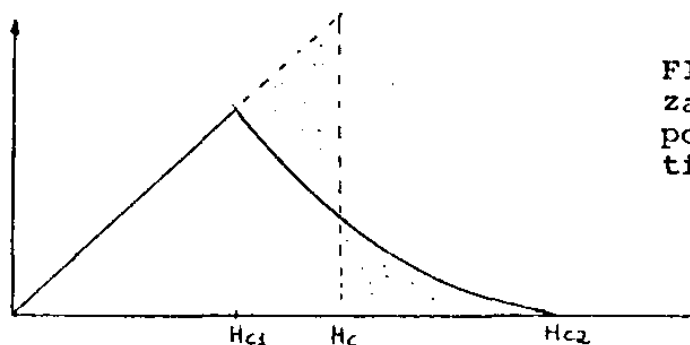


FIGURA I.4- Curva de magnetização dos supercondutores tipo-II, mostrando o campo crítico termodinâmico.

II - PROPRIEDADE DA LINHAS DE FLUXO:

A solução de Abrikosov(9) para as equações de G.L. mostra que as regiões normais, em um supercondutor infinito formam uma rede quadrangular de vórtices de corrente, (cálculos da energia livre mostram que um arranjo triangular é mais favorável), com a função de onda nula no centro, tendo ali também um campo magnético. A função de onda e o campo variam como na figura abaixo:

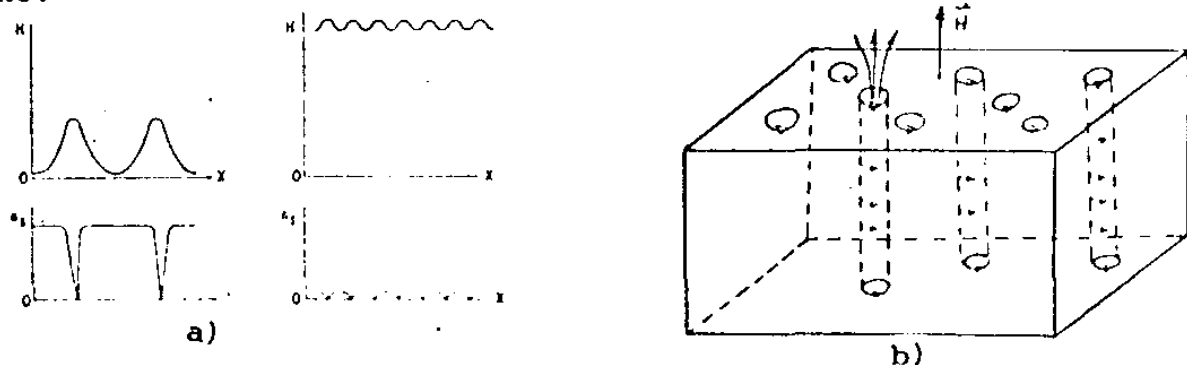


FIGURA I.5- a) Variação do campo (H) e da densidade dos superelétrons ( $n_s$ ) na amostra, b) Representação esquemática das linhas de fluxo no supercondutor.

O fluxo magnético, através de cada área mínima tomada de forma tal que seu perímetro corresponda a  $I = 0$ , é quantizado. Cada

vórtice tem um quantum de fluxo ( $\sim 2 \times 10^{-7}$  G cm<sup>2</sup>). O vórtice que é também chamado de linhas de fluxo tem as seguintes propriedades gerais (10):

- 1 - Existe um núcleo no qual a função de onda é pequena (zero no centro).
- 2 - Próximo ao centro a função de onda aumenta linearmente com o raio.
- 3 - Se os vórtices estiverem bem separados, o parâmetro de ordem atinge o valor de equilíbrio,  $|\psi_\infty|$ , a um raio de aproximadamente  $\xi$ .
- 4 - O fluxo total transportado por um vórtice é um quantum de fluxo,  $\phi_0$ .
- 5 - O campo magnético é máximo no centro. Se as linhas de fluxo estiverem bem separadas o campo decresce com  $e^{-r/\lambda}$  para  $r \gg \lambda$ .
- 6 - Um vórtice nunca termina no material, ou termina em ambos lados da superfície ou forma caminhos fechados no material.
- 7 - A linha de fluxo tem uma certa energia por unidade de comprimento constante para cada supercondutor, dependendo de  $\lambda$  e  $\xi$ .
- 8 - As linhas de fluxo têm um arranjo triangular no plano (com campo magnético perpendicular a este plano), formando no supercondutor uma rede bidimensional de linhas de fluxo, a qual se pode associar constantes elásticas, em comparação à rede cristalina de sólidos.

As linhas de fluxo no supercondutor podem ser visualizadas na figura I.5.b. Para efeito de nomenclatura, na curva de magnetização dos supercondutores tipo II (figura I.4), a região de campo 0 a  $H_{C1}$  é chamada estado Meissner (diamagnetismo perfeito), e de  $H_{C1}$  a  $H_{C2}$  (onde existem os vórtices) tem-se o estado misto.

## CAPÍTULO II:

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MÉTODO EXPERIMENTAL

Como foi visto no capítulo anterior, o fluxo magnético nos supercondutores tipo II, existe, no estado misto, sob a forma de uma rede de linhas de fluxo com as propriedades descritas.

Uma corrente de transporte interage com as linhas de fluxo forçando-as a se moverem no supercondutor; esse movimento de fluxo gera dissipação de energia, fato incômodo quando se deseja usar os supercondutores para o transporte de energia em larga escala, ou na produção de altos campos magnéticos.

Interações das linhas de fluxo com defeitos volumétricos (deslocações, precipitados com raio médio da ordem de  $\xi$  ou  $\lambda$ , contornos de grão, etc) (11) e com a superfície do cristal (12) reduzem a mobilidade das linhas de fluxo. Essas interações são devidas a variações espaciais na energia da linha de fluxo, ou da matriz supercondutora, introduzidas por esses defeitos. Cada defeito tem uma força de interação máxima  $f_{\text{máx.}}$ , com uma linha de fluxo. O efeito de uma densidade de defeitos  $N$ , idênticos, em uma rede de linhas de fluxo é dado pela soma estatística (13, 14) das forças elementares agindo sobre as linhas de fluxo que interagem entre si. Uma soma estatística deve ser feita, pois nem todas as linhas de fluxo ocuparão posições nos defeitos, onde a força de aprisionamento é máxima, existindo ainda interações mútuas entre as linhas de fluxo. Uma das expressões mais usadas para a força total por unidade de volume, resultante da soma estatística das interações de  $N$  defeitos idênticos com força elementar máxima,  $f_{\text{máx.}}$ , é a derivada por Labusch (13).

$$F_{V_{m\acute{a}x.}} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{B}{\phi_0}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\sqrt{C_{44} C_{66}}} + \frac{1}{\sqrt{C_{44} C_{11}}}\right) f_{m\acute{a}x}^2 N$$

Eq.II.1

onde  $C_{11}$ ,  $C_{44}$  e  $C_{66}$  são as constantes elásticas da rede de linhas de fluxo.

I - ESTADO CRÍTICO:

O aprisionamento das linhas de fluxo permite a existência de um gradiente de densidade de fluxo,  $\partial B/\partial r$ , na amostra, e conseqüentemente suportar uma corrente sem resistência. Portanto, a capacidade de transporte de um supercondutor é baseada na interação das linhas de fluxo, com defeitos(15).

É mostrado que um gradiente de fluxo age em um volume da rede de linhas de fluxo com uma força volumétrica dada por (16):

$$P_v = \frac{B}{4\pi} \left( \frac{\partial H}{\partial B} \Big|_{\text{rev.}} \right) \frac{\partial B}{\partial r} \quad \text{Eq.II.2}$$

$P_v$  é a chamada força de Friedel. O subscrito "rev" significa que as quantidades entre parenteses são obtidas através da curva de magnetização reversível, isto é, com a amostra sem defeitos.

Em geral temos(17):

$$\frac{\partial B}{\partial r} \leq \frac{\partial B}{\partial r} \Big|_{\text{crit}} \quad \text{Eq.II.3}$$

onde  $\partial B/\partial r|_{\text{crit}}$  é determinada pela força elementar e distribuição dos centros de aprisionamento.



Como o fluxo magnético no interior de um superconductor (Capítulo I) é conservado, as linhas de fluxo criadas ou destruídas para ajustar a magnetização do superconductor após uma variação no campo externo, não podem ser diretamente criadas ou destruídas no interior do superconductor, ou são nucleadas na superfície e movem-se para o interior (campo crescente), ou do interior movem-se para superfície, onde saem do superconductor (campo decrescente). Contra esse movimento atuam os centros de aprisionamento, que impendem o movimento das linhas de fluxo até o gradiente da densidade de fluxo igualar-se ao gradiente crítico. Uma vez estabelecido o estado crítico, as linhas de fluxo movem-se, entrando (ou saindo) do superconductor, com o perfil de campo apresentando o gradiente crítico.

Desta forma, nos processos de magnetização e demagnetização o gradiente da densidade de fluxo ajusta-se automaticamente a  $\left. \frac{\partial B}{\partial r} \right|_{\text{crit}}$ , estabelecendo o estado crítico da equação II.3, igualando a força de Friedel com a de aprisionamento.

De medidas experimentais sabe-se que além disso existe a possibilidade de variar o campo externo no sentido oposto ao anterior até um certo limite,  $\Delta_0 H$ , sem entrada ou saída de fluxo. Esse fato tem que ser interpretado como descontinuidade crítica do fluxo na superfície (em analogia ao gradiente crítico). Na equação de Friedel (equação II.2), passando ao limite do gradiente infinito:

$$P_v = \frac{B}{4\pi} \left. \frac{\partial H}{\partial B} \right|_{\text{rev.}} \frac{\Delta_0 B}{\delta r} \quad \text{ou}$$

$$P_v \delta r = \frac{B}{4\pi} \left. \frac{\partial H}{\partial B} \right|_{\text{rev.}} \Delta_0 B = F_s \text{ (din/cm)} \quad \text{Eq. II.4}$$

$$\lim_{\delta r \rightarrow 0}$$

Vemos que essa descontinuidade corresponde a uma força superficial que representa a interação da rede de linhas de fluxo com a superfície da amostra. Essas interações no volume e na superfície introduzem uma histerese na curva de magnetização (campo externo variando de 0 a  $H_{C2}$ , e de  $H_{C2}$  a zero), bem como introduzem remanência de fluxo, quando o campo magnético externo, após aumentar até um certo  $H_m$  ( $H_{C1} < H_m$ ), é decrescido a zero; ou seja, a magnetização não se anula quando o campo magnético externo retorna a zero.

Existe uma relação termodinâmica  $B_{rev}(H)$  (para cada  $B$  é definido um certo  $H$  por esta relação). Chama-se  $B_{rev}$  porque é uma quantidade que só pode ser medida quando a curva de magnetização (do mesmo material) é reversível. Por isso, cada gradiente de fluxo corresponde a um gradiente de campo magnético na amostra, dado pela equação II.5.

$$\frac{\partial H}{\partial r} = \frac{\partial B}{\partial r} \frac{1}{\partial B / \partial H} \Big|_{rev} \quad \text{Eq. II.5}$$

$\frac{\partial H}{\partial r}$  está relacionado com a densidade de corrente pela equação de Maxwell:

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{4\pi \vec{J}}{c} \quad \text{EM}$$

Então o gradiente crítico,  $\partial B / \partial r \Big|_{crit}$  relaciona-se com uma densidade de corrente crítica  $J_c$ :

$$J_c = \frac{c \partial H}{4\pi \partial r} \Big|_{crit} = \frac{c}{4\pi} \frac{1}{\frac{\partial B}{\partial H} \Big|_{rev}} \frac{\partial B}{\partial r} \Big|_{crit} \quad \text{Eq. II.6}$$

O mesmo argumento mostra que uma descontinuidade,  $\Delta B$ , da densidade de fluxo,  $B$ , na superfície, corresponde a uma corrente crítica superficial,  $I_s$ , dada por:

$$I_s = \frac{c}{4\pi} \left. \frac{1}{\frac{\partial B}{\partial H}} \right|_{\text{rev.}} \quad \Delta B = \frac{c}{4\pi} \Delta \frac{H}{2} \quad \text{Eq. II.7}$$

A corrente crítica total, por unidade de comprimento da amostra será então dada pela soma das contribuições no volume e na superfície:

$$I_T = I_s + \int J_c(r) d_r \quad \text{Eq. II.8}$$

## II - MÉTODO PARA MEDIR O GRADIENTE CRÍTICO - EXTENSÃO DO MÉTODO DE ZERWECK:

As equações do estado crítico permitem relacionar as correntes críticas (da superfície e de volume) e as forças magnéticas de aprisionamento da rede de linhas de fluxo pelos defeitos do material.

Como o fluxo se distribui no supercondutor nos processos de magnetização e demagnetização sempre com o perfil apresentando o gradiente crítico, existe a possibilidade de determinar este último efetuando pequenas oscilações no campo externo e medindo a voltagem induzida em uma bobina de prova circundando a amostra (18, 19, 20).

Seja a amostra um cilindro longo com campo magnético externo,  $H_0$ , aplicado paralelo ao seu eixo, sem efeitos de superfície. A densidade de fluxo na superfície é igual a indução que uma amostra ideal do mesmo material teria no mesmo campo  $H_0$ . Os efeitos da superfície são manifestados pela descontinuidade do campo na mesma,  $\Delta H$ . Incluindo estes efeitos, a densidade

de fluxo na superfície será dada por:

$$B(0) = \begin{cases} B_{\text{rev}} \left( H - \frac{\Delta_0 H}{2} \right) & \text{- campo aumentando monotonicamente} \\ B_{\text{rev}} \left( H + \frac{\Delta_0 H}{2} \right) & \text{- campo decrescendo monotonicamente} \end{cases}$$

Eq.II.9

Seja  $x$  a variável que descreve a distância de um ponto na amostra à superfície, se  $x \ll R$  ( $R$  é o raio da amostra), o gradiente pode ser escrito como  $\partial B / \partial x$ .

Nos modelos de estado crítico é suposto que o gradiente crítico é independente de  $x$ . Os nossos resultados mostraram que isso é apenas uma aproximação, válida para distâncias a superfície maiores que algumas dezenas de micrometros. Assim, estenderemos o modelo de Zerweck (21), introduzindo um gradiente crítico com variação espacial:

$$\left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_{\text{crit}} = \begin{cases} + \alpha(x) & \text{para campo decrescente} \\ - \alpha(x) & \text{para campo crescente} \end{cases}$$

Eq.II.10

Efetando um aumento monotônico do campo externo até  $H_0$ , a densidade de fluxo na amostra será:

$$B(x) = B_{\text{rev}} \left( H_0 - \frac{\Delta_0 H}{2} \right) - \int_0^x \alpha(x') dx'$$

Um decréscimo no campo externo de até  $\Delta_0 H$  mantém essa distribuição inalterada devido as interações da rede de linhas de fluxo com a superfície; efetuando um decréscimo maior que  $\Delta_0 H$  a distribuição  $B(x)$  fica:

$$B(x) = \begin{cases} B_{rev}(H_0 - \Delta H + \frac{\Delta_0 H}{2}) + \int_0^{x_0} \alpha(x') dx' & \text{para } x \leq x_0 \\ B_{rev}(H_0 - \frac{\Delta_0 H}{2}) - \int_0^x \alpha(x') dx' & \text{para } x > x_0 \end{cases} \quad \text{Eq. II.12}$$

Esse processo pode ser visualizado na figura II.1

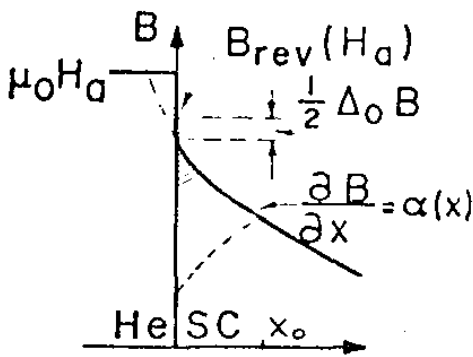


FIGURA II.1- Distribuição da densidade de fluxo na amostra, linha cheia- após crescimento do campo externo até  $H_0$ , linha pontilhada- nova distribuição após decréscimo  $\Delta H > \Delta_0 H$ .  $x_0$  é o ponto até onde houve mudança na distribuição do fluxo na amostra.

A linha cheia mostra a distribuição da densidade de fluxo após aumento monotônico do campo até  $H_0$ , a nova distribuição; após decréscimo  $\Delta H > \Delta_0 H$  é mostrada pela linha pontilhada.

$x_0$  é determinado pela igualdade das duas soluções (eq. II.12)

$$B_{rev}(H_0 - \Delta H + \frac{\Delta_0 H}{2}) + \int_0^{x_0} \alpha(x') dx' = B_{rev}(H_0 - \frac{\Delta_0 H}{2}) - \int_0^{x_0} \alpha(x') dx'$$

obtem-se:

$$\int_0^{x_0} \alpha(x') dx' = \frac{1}{2} \left[ B_{\text{rev}} \left( H_0 - \frac{\Delta_0 H}{2} \right) - B_{\text{rev}} \left( H_0 - \Delta H + \frac{\Delta_0 H}{2} \right) \right]$$

Usando o fato de que  $\Delta H \ll H_0$  teremos:

$$\int_0^{x_0} \alpha(x') dx' = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} (\Delta H - \Delta_0 H) \quad \text{eq. II.13}$$

O decréscimo da indução em cada ponto  $x$ , devido a esse decréscimo no campo externo é dado por:

$$\Delta B(x) = B_{H_0}(x) - H_0 - \Delta H(x) = \begin{cases} (\Delta H - \Delta_0 H) \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} - 2 \int_0^x \alpha(x') dx' & \text{para } x < x_0 \\ 0 & \text{para } x > x_0 \end{cases}$$

Eq. II.14

O decréscimo do fluxo na amostra será então:

$$\Delta \phi = \int_0^{x_0} \Delta B(x) dx dc$$

$c$  representa em nossa aproximação,  $x_0 \ll R$  (raio da amostra), o contorno da seção transversal da amostra.

Seja  $C$  o perímetro deste contorno. Podemos então escrever:

$$\Delta \phi = C \int_0^{x_0} \Delta B(x) dx = C x_0 (\Delta H - \Delta_0 H) \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} - 2C \int_0^{x_0} dx \int_0^x dx' \alpha(x') \quad \text{Eq. II.15}$$

O decréscimo da indução média será:

$$\overline{\Delta B} = \frac{\Delta \phi}{\lambda} = \frac{c}{\lambda} x_0 (\Delta H - \Lambda_0 H) \left. \frac{\partial n}{\partial H} \right|_{\text{rev}} - \frac{\partial c}{\lambda} \int_0^{x_0} dx \int_0^x dx' a(x') \quad \text{Eq. II.16}$$

onde  $\lambda$  é a área da seção transversal da amostra.

Seja o decréscimo do campo aplicado, linear no tempo:

$$\frac{d \Delta H}{dt} = s \quad \text{Eq. II.17}$$

A voltagem induzida em uma bobina de prova montada sobre a amostra subtraída da voltagem induzida em uma bobina - idêntica (de compensação) montada colinearmente à primeira, mas distante da amostra será dada por:

$$\mu = \gamma \frac{d(\overline{B} - H)}{dt} = \gamma \frac{d\overline{B}}{dt} - \gamma \frac{dH}{dt}$$

onde  $\gamma$  representa as propriedades geométricas da bobina.

Em nosso caso:

$$\begin{aligned} \mu &= -\gamma \frac{d\overline{\Delta B}}{dt} + \frac{d\Delta H}{dt} \\ &= -\gamma s \frac{d\overline{\Delta B}}{d\Delta H} + \gamma s \end{aligned}$$

Sendo  $\gamma s \equiv \beta$ , a voltagem resultante nas duas bobinas será

$$\mu = \beta \left( 1 - \frac{d\overline{\Delta B}}{d\Delta H} \right) \quad \text{Eq. II.18}$$

A equação II.16 nos dá:

$$\frac{d\overline{\Delta B}}{d\Delta H} = \frac{c}{\lambda} x_0 \left. \frac{\partial n}{\partial H} \right|_{\text{rev}} + \frac{c}{\lambda} (\Delta H - \Lambda_0 H) \left. \frac{\partial n}{\partial H} \right|_{\text{rev}} \frac{dx_0}{d\Delta H} - \frac{\partial c}{\lambda} \int_0^{x_0} dx' a(x') \frac{dx_0}{d\Delta H}$$

usando a equação II.13:

$$\frac{d \bar{\Delta B}}{d \Delta H} = \frac{c}{\bar{\Lambda}} x_0 \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev.}}$$

A voltagem(eq.II.18) será então:

$$\mu = \beta \left[ 1 - \frac{c}{\bar{\Lambda}} \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} x_0 (\Delta H) \right] \quad \text{Eq.II.19}$$

Temos que:

$$B(x_0(\Delta H)) = \frac{B_{\text{rev}}(H_0) - B_{\text{rev}}(H_0 - \Delta H)}{2}$$

Linearizando a equação acima teremos:

$$B(x_0) = B_{\text{rev}} - \frac{1}{2} \Delta H \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} \quad \text{Eq.II.20}$$

### II.1 - Perfil do Campo:

As equações II.19 e II.20 permitem a transformação direta do gráfico  $\mu \times \Delta H$  em  $B \times X$ , dado assim o perfil do campo. Plotando no eixo  $y$  a voltagem(amplificada) resultante nas duas bobinas, e no eixo  $X$  a variação do campo externo,  $\Delta H$ , as transformações de escala, II.19 e II.20, nos dão diretamente o perfil de campo na amostra.

A validade deste método está condicionada principalmente a validade da equação 10. Curvas experimentais( $\mu \times \Delta H$ ) obtidas para campos crescentes e decrescentes após as transformações de escala são vistas na figura II.2.



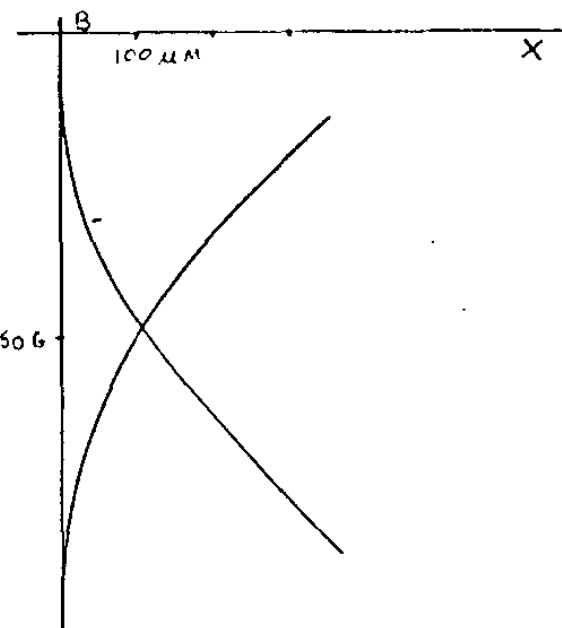


FIGURA II.2- Perfil da densidade de fluxo na amostra, em campos externo crescente e decrescente. Mostrando uma região de alto gradiente na proximidade da superfícies. As curvas são bem simétricas-

Como pode se ver, as curvas são aproximadamente simétricas, o que justifica a equação II.10.

II.2 - Gradientes Críticos:

A figura II.2 mostra que há uma variação da densidade de de fluxo bem maior na proximidade da superfície. Interpretamos isso como sendo devido a uma maior efetividade dos centros de aprisionamento na proximidade da superfície, em relação aos mesmos centros longe desta; que pode ser atribuída a uma variação especial da constante elástica efetiva da rede de linhas de fluxo, próximo à superfície. A variação mais simples que se pode inferir dos resultados experimentais é a exponencial:

$$C_{ef}(x) = C_{ef}(\infty) (1 - C_0 e^{-x/\lambda}) \quad \text{Eq. II.21}$$

Como o gradiente crítico, pela fórmula de Labusch (equação II.1), é inversamente proporcional a constante elástica efetiva, podemos supor, na equação II.10, uma variação espacial do gradiente crítico dada por:

$$\left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_{\text{crit}} = \alpha(x) = \frac{\alpha_{\infty}}{1 - c_0 e^{-x/\lambda}} \quad \text{Eq. II.22}$$

Calculemos agora  $x_0(H)$  (equação II.13) usando a relação acima:

$$\int_0^{x_0} \frac{\alpha_{\infty}}{1 - c_0 e^{-x/\lambda}} dx = \alpha_{\infty} x_0 + \lambda c_0 \ln \left( \frac{1 - c_0 e^{-x_0/\lambda}}{1 - c_0} \right) = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} (\Delta H - \Lambda_0 H) \quad \text{Eq. II.23}$$

Desta forma:

$$\frac{dx_0}{d\Delta H} = \frac{1}{2\alpha_{\infty}} \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} (1 - c_0 e^{-x_0/\lambda}) \quad \text{Eq. II.24}$$

Para calcular as três constantes da equação II.22 que permitem estabelecer a variação espacial do gradiente crítico, três resultados obtidos da curva  $\mu \times \Delta H$  são suficientes:

- a)  $\left. \frac{d\mu}{d\Delta H} \right|_{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\Lambda_0 H + \epsilon)} (x_0 = 0)$
- b)  $\left. \frac{d\mu}{d\Delta H} \right|_{\Delta H \gg \Lambda_0 H} (x_0 \gg \lambda)$
- c)  $\mu(\Delta H) \text{ para } \Delta H_1 \gg \Lambda_0 H (x_0 \gg \lambda)$

a) e b) são obtidos derivando a equação II.19 com respeito a  $\Delta H$  e usando a equação II.24:

$$\left. \frac{d\mu}{d\Delta H} \right|_{\lim_{\epsilon \rightarrow 0} (\Lambda_0 H + \epsilon)} = -\beta \frac{c_0}{\lambda} \left( \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} \right)^2 \frac{1}{2\alpha_{\infty}} (1 - c_0)^{-m_1} \quad \text{Eq. II.25}$$

$$\left. \frac{d\mu}{d\Delta H} \right|_{\Delta H \gg \Lambda_0 H} = -\beta \frac{c_0}{\lambda} \left( \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} \right)^2 \frac{1}{2\alpha_{\infty}} = m_2 \quad \text{Eq. II.26}$$

Essas duas inclinações nos dão as grandezas  $C_0$  e  $\alpha_\infty$ .

Usando a equação II.23 no limite  $x_c \gg \lambda$  obtemos a relação entre  $x_0$  e  $\Delta H$  para  $\Delta H > \Delta_0 H$ :

$$x_0^f = \frac{(\Delta H - \Delta_0 H)}{2\alpha_\infty} \left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}} + \lambda \ln(1 - C_0)$$

Seja  $\Delta_{1H} = \Delta H - \Delta_0 H$  no ponto onde a reta descrita pela equação II.26, e extrapolada, cruza a reta horizontal  $\mu = \beta$  (isto é,  $x_0^f = 0$ ).

Desta forma teremos:

$$\Delta_{1H} = \frac{2\lambda}{\left. \frac{\partial B}{\partial H} \right|_{\text{rev}}} \frac{\alpha_\infty}{1 - C_0} \ln \frac{1}{1 - C_0} \quad \text{Eq. II.27}$$

que serve para determinar .

Com a resolução simultanea das equações II.25, II.26 e II.27, determina-se os parâmetros que descrevem a variação espacial do gradiente crítico ( $C_0, \alpha_\infty, \lambda$ ).

A fig. II.3, mostra uma curva experimental, indicando como são obtidos os resultados a), b) e c).

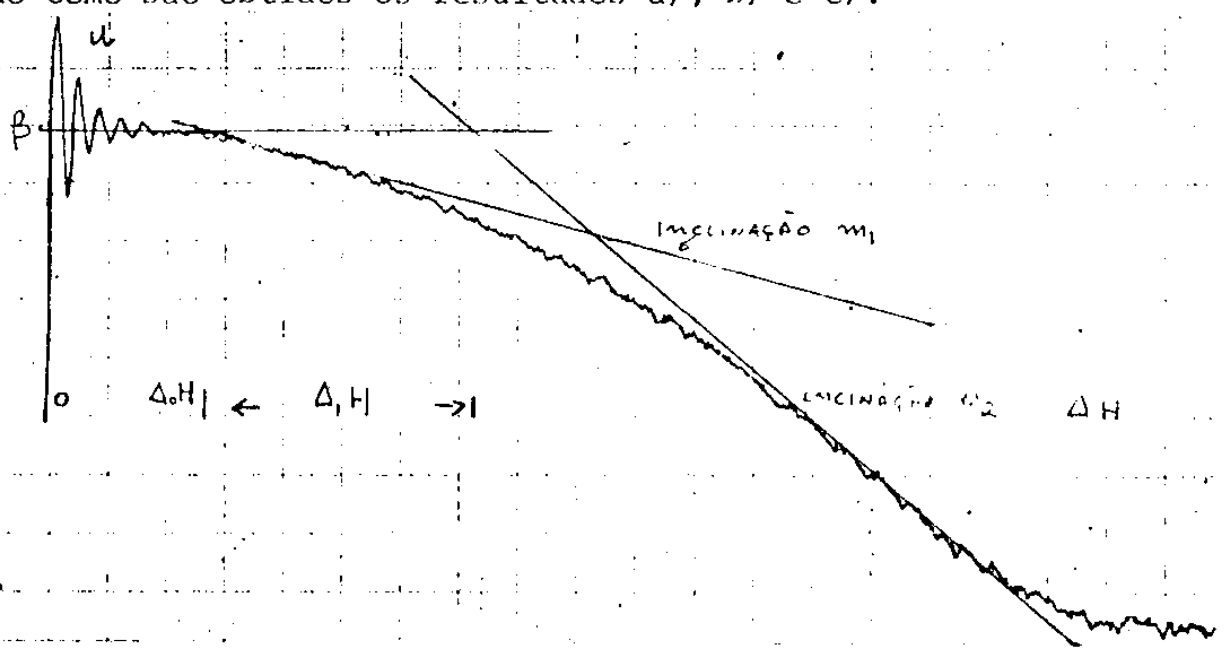


Fig. II.3

Poderemos distinguir então 3 regiões distintas do gradiente crítico:

- 1 - Gradiente infinito na superfície, ou seja, descontinuidade da função na superfície. Pelos resultados experimentais pode-se dizer que esse gradiente é maior que  $10^5$  G/cm.
- 2 - Região de alto gradiente crítico - próximo a superfície ( $x \sim \lambda$ ), decaindo exponencialmente.
- 3 - Região de gradiente constante.

Com as equações do estado crítico pode-se determinar as correntes críticas, como função de  $x$ , e as forças de aprisionamento.

### CAPÍTULO III:

É extensivamente mostrado que a superfície de um supercondutor pode suportar uma corrente de transporte, tanto em experimentos onde é medida a voltagem induzida quando o campo externo é variável(22-30), quanto em medidas diretas de corrente e voltagem, com a amostra em campo magnético(31-37). Não existe na literatura um acordo quanto aos mecanismos que geram essa capacidade de transporte. Três tipos principais de mecanismos são apontados:

- a) Existência de uma barreira superficial para a penetração ou - saída das linhas de fluxo, devido às condições de contornos na interface supercondutor-normal(38).
- b) Existência da supercondutividade superficial, mesmo para campo entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  que pode transportar uma corrente sem perda, podendo ocorrer junto com o efeito anterior(39).
- c) Aprisionamento das linhas de fluxo por defeitos e irregularidades na superfície(33-40).

#### I - MECANISMOS DE INTERAÇÃO:

##### I.1 - Barreira Superficial:

Consideremos um supercondutor semi-infinito com uma linha de fluxo paralela a superfície. Esta linha de fluxo sente duas forças distintas na proximidade da superfície(38):

- a) Força Imagem - a condição de contorno de não existir corrente normal a superfície é satisfeita adicionando uma linha de fluxo de sinal oposto do outro lado da superfície. Portanto há uma atração de LF pela superfície que pode ser calculada em função da distância daquela à superfície sabendo-se a estrutu

ra da mesma (Capítulo I).

b) Campo Externo - um campo externo penetra no supercondutor como  $H_0 e^{-x/\lambda}$ . Este campo tem o mesmo sinal que a LF, produzindo então uma força repulsiva superficial.

A adição dessas contribuições a energia de interação,  $E(x)$ , é plotada para alguns valores de campo aplicado,  $H$ , para o caso de  $\lambda = 10 \xi$ , na figura III.1.

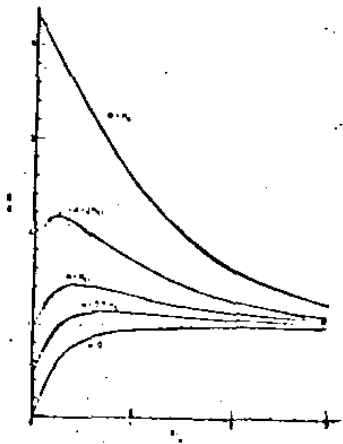


FIGURA III.1- Dependência da energia da linha de fluxo com a distância à superfície, para vários campos aplicados, em (38).

Uma barreira para entrada de fluxo desaparece em  $H = H_0$  ( $H_s \sim H_c/\sqrt{2}$ ) ao passo que existe sempre uma barreira para a saída da mesma.

As curvas da figura III.1 foram obtidas para altos valores de  $K$ , contudo nossa amostra apresenta um baixo  $K$  e cálculos mostram que para pequeno  $K$  as curvas são idênticas, havendo apenas um aumento na razão  $H_s/H_c$  (41).

Irregularidades na superfície podem fornecer campos localmente altos facilitando a entrada e dificultando a saída do fluxo.

## I.2 - Supercondutividade Superficial:

Da teoria (39) tem-se que na superfície o parâmetro de ordem é bem superior ao valor do volume, mesmo para campo aplicado menor que  $H_{c2}$ . A variação do parâmetro de ordem com a

distância à superfície pode ser vista na figura III.2

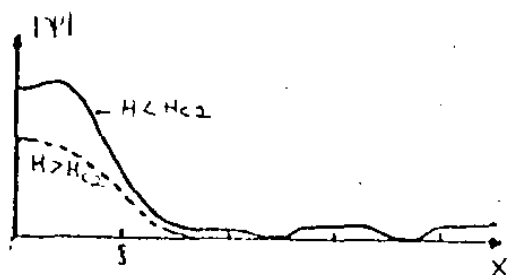


FIGURA III.2- Variação do parâmetro de ordem na proximidade da superfície, em linha pontilhada para campo externo maior que  $H_{c2}$ .

Essa supercondutividade superficial pode transportar corrente sem resistência até um valor em que ela se torna instável, e também blindaria o interior contra pequenas variações do campo externo, através de corrente nele induzida. Se o campo não for exatamente paralelo a superfície, cálculos mostram(42) que a supercondutividade superficial também apresenta um estado misto (manchas normais). Se o fluxo for quantizado pode haver aprisionamento (variação espacial da energia livre) dessas regiões de fluxo, havendo então um estado crítico para a superfície também.

### I.3 - Aprisionamento por Irregularidades na Superfície:

#### a) Rugosidades Superficiais:

Em geral o campo magnético externo não é bem paralelo a superfície, devido ao fator de demagnetização não nulo, rugosidades superficiais e não alinhamento do eixo da amostra com o campo externo. De acordo com o modelo de Hart e Swartz(33), essa componente perpendicular intercepta a supercondutividade superficial como um arranjo de "manchas de fluxo" quantizadas.

Como o fluxo é quantizado na supercondutividade superficial, então pode se estabelecer aprisionamento de fluxo, se houver variações espaciais na energia livre da "mancha de fluxo".

Considerando o vórtice de corrente (que gera a "mancha de fluxo") movendo na superfície, se associarmos a ele um momento magnético,  $\vec{\mu}$ , normal à superfície plana local, haverá uma variação espacial na energia livre, dado por  $\vec{\mu} \cdot \vec{H}$ , devido as variações do campo magnético nas rugosidades superficiais. A "mancha de fluxo" será aprisionada onde  $\vec{\mu} \cdot \vec{H}$  é um mínimo-

A variação espacial na energia livre das "manchas de fluxo" devida as rugosidades é mostrada na figura III.3.

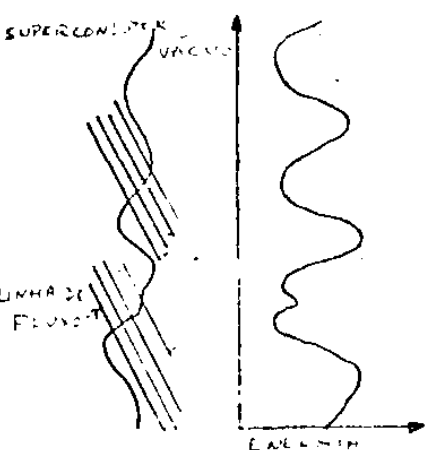


FIGURA III.3- a) Linhas de fluxo cruzando a superfície do supercondutor, b) energia livre da linha devido a interação do seu momento magnético com o campo externo (33).

No estado misto, a "mancha de fluxo" é o local da saída da linha de fluxo na superfície.

#### b) Defeitos Próximos a Superfície

Kramer e Das Gupta(40) apontaram que há um aumento da distância de interação entre as linhas de fluxo devido a corrente Meissner (a corrente, cujo campo gerado por ela, dá a diferença entre a indução média na amostra e fora, estendendo-se até uma distância  $\lambda$  ( $\approx 1000 \text{ \AA}$ ) da superfície). Isso implica em um decréscimo na constante elástica efetiva da rede de linhas de fluxo quando o campo não é paralelo a superfície, gerando uma maior efetividade dos defeitos em aprisionar as linhas de fluxo nessa



região, aumentado a corrente crítica.

Esses são os principais mecanismos de interação da rede de linhas de fluxo com a superfície apresentados na literatura.

O método descrito no capítulo anterior permite separar as contribuições do volume e da superfície na corrente crítica. Realizando então, medidas da corrente crítica em vários estados da superfície, pode-se determinar a variação da corrente crítica com o tratamento superficial. Se o estado da superfície for bem caracterizado em cada tratamento pode-se julgar a validade e intensidade dos mecanismos de interação apresentados na literatura.

CAPÍTULO IV:I - ARRANJO EXPERIMENTAL:

De acordo com a teoria do método de medida do gradiente crítico, desenvolvida no Capítulo II, o procedimento experimental para se obter as curvas  $\mu \times \Delta H$ , de onde são determinados os gradientes críticos, deve ser realizado da seguinte forma:

- 1 - Deve-se aumentar o campo externo, monotonicamente até  $H_0$ ,  $H_{C1} < H_0 < H_{C2}$ . O valor do campo é determinado experimentalmente, medindo a voltagem através de um resistor padrão colocado na saída da fonte de alimentação do magneto que gera o campo externo - sabe-se a conversão corrente no magneto para o campo fornecido.
- 2 - Com um supressor de zero, a voltagem correspondente ao campo  $H_0$  é levada ao zero do eixo X de um registrador X-Y.
- 3 - É efetuado um pequeno decréscimo  $\Delta H$  no campo externo com um gerador de varredura conectado à fonte de alimentação do magneto. No eixo X é plotada essa variação.
- 4 - No eixo Y é plotada a voltagem resultante das bobinas de prova (montadas ao redor da amostra) e de compensação (montada coaxial a primeira, mas longe da amostra, após amplificação).

O processo é repetido para outros campos iniciais,  $H_0$ , maiores, até  $H_0 \sim H_{C2}$ . Desta forma, obtêm-se as curvas  $\mu \times \Delta H$  em vários campos magnéticos.

Para o cálculo das grandezas de interesse a partir destas curvas é necessário determinar a curva de magnetização da amostra reversível. As curvas de magnetização são obtidas através da integração eletrônica(43) do sinal proveniente das bobinas, plotado no eixo Y; quando o campo externo varia de 0 a  $H_f$  ( $H_f > H_{C2}$ )

e de  $H_f$  a 0 plotando a voltagem correspondente no eixo X.

I.1 - Curvas de Magnetização:

A figura IV.1 mostra a montagem experimental para a medida das curvas de magnetização, as partes em linha pontilhada são acrescentadas para medir as curvas  $\mu \times \Delta H$  (pequenos "loops" de histerese).

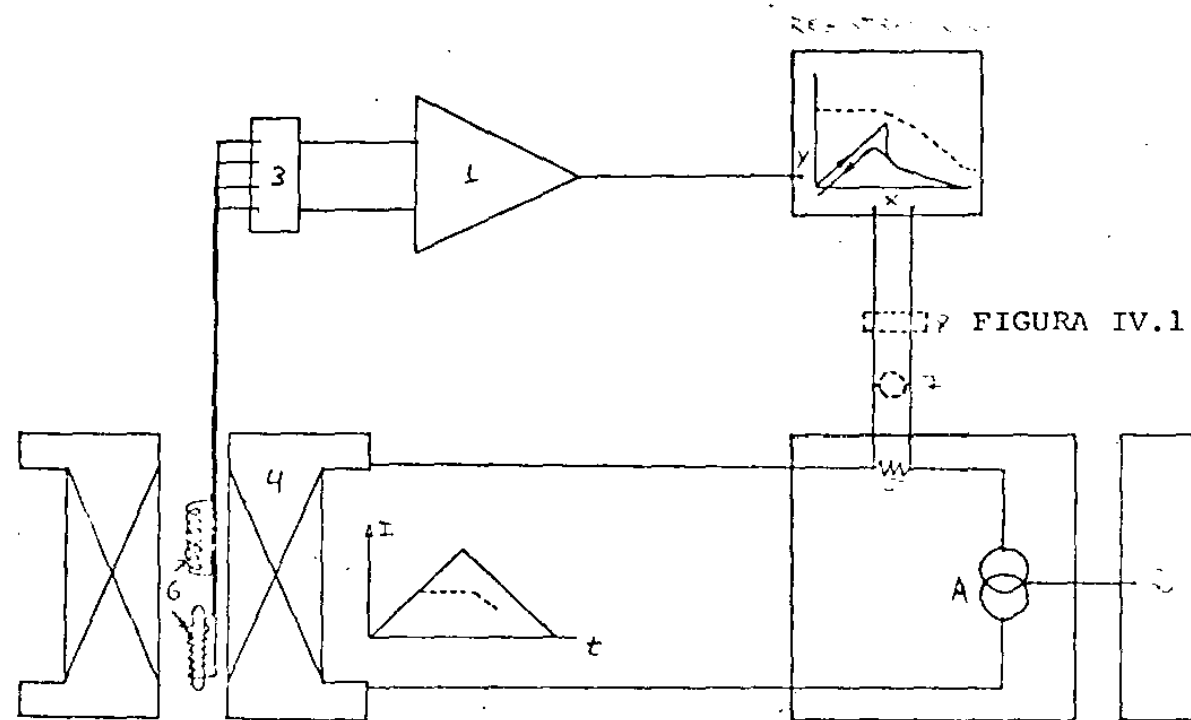


FIGURA IV.1

II.1.a) Descrição das Partes:

- 1 - Integrador eletrônico - construído no laboratório(44).
- 2 - Gerador de varredura - construído no laboratório(44).
- 3 - Compensador das bobinas - construído no laboratório(44), sua função é zerar a voltagem resultante nas bobinas quando não existe amostra, para compensar as pequenas variações geométricas impossíveis de se evitar ao construí-las, e as variações de campo de uma bobina para a outra.
- 4 - Magneto - 5KG - construído com fio de cobre, apresenta uma região de 12cm de campo homogêneo, no centro, com diâmetro da secção transversal de cerca de 3cm. Apresenta uma relação

campo-corrente de 127 Oe. O magneto fica imerso em nitrogênio líquido.

- 5 - Resistor Padrão - para medir a corrente na saída da fonte de alimentação - resistência de  $0,01\Omega$ .
- 6 - Bobinas de Prova e Compensação - construída sobre um suporte de PVC de 3cm de altura, com fio de cobre esmaltado nº 40 e cerca de 4100 espiras.

I.1.b) Suporte de Amostra e Criostato:

Detalhes do suporte de amostra e do criostato são mostrados na figura IV.2.

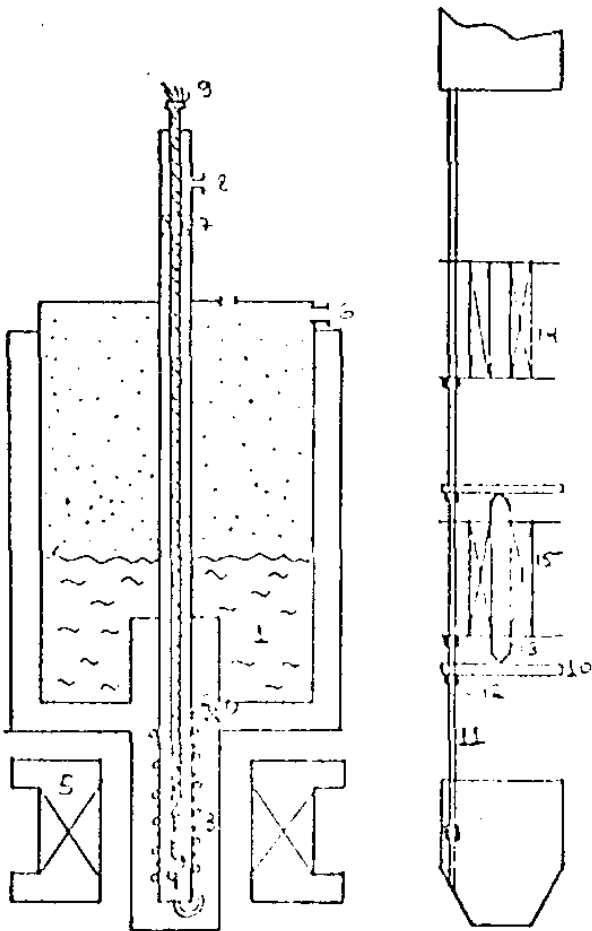


FIGURA IV.2- Criostato e suporte de amostra:

- 1 câmara de hélio líquido
- 2 válvula agulha e capilar
- 3 resistência de manganin
- 4 suporte de amostra
- 5 bobina do campo externo
- 6 recuperação do hélio
- 7 escotilha
- 8 saída para bombeamento
- 9 conexões elétricas externas
- 10 disco de PVC
- 11 parafuso de latão
- 12 porca de latão
- 13 amostra
- 14 bobina de compensação
- 15 bobina de prova

O criostato, nas atuais condições, sem controlador automático de temperatura, permite uma variação de temperatura de cerca de 1.5K a 4.14K com precisão de centésimo de Kelvin e de 4.14K a 15K com precisão de décimo. A temperatura é determinada por dois resistores de carbono(Allen-Bradley 1/8W, 50Ω a temperatura ambiente) calibrados contra a pressão de vapor de hélio líquido, até 4.14K e acima de 4.14K através de um resistor pré-calibrado com termopar de ouro-ferro, após vários banhos em hélio e aquecimento posterior a temperatura ambiente.

Esse sistema experimental apresenta grandes vantagens para um laboratório onde são produzidos materiais que se tornam supercondutores, pois permite uma medida rápida de curvas de magnetização. Um sistema de escotilha permite a troca da amostra sem ter que aquecer o criostato, numa mesma transferência de hélio, pode ser medida a curva de magnetização completa (e corrente crítica) de várias amostras, permitindo um controle dos materiais produzidos.

### I.1.C - Processamento das Curvas Obtidas:

A voltagem induzida nas bobinas quando o campo externo varia a uma taxa de varredura constante,  $H(t) = St$ , é dada por:

a) Bobina de compensação:

$$v = a \frac{d\phi}{dt} \text{ mas } \phi = \pi \bar{R}^2 a B(t)$$

onde  $\bar{R}$  é o raio médio da amostra,  $a$  é a constante do sistema de unidade. Na bobina de compensação temos:  $B = \mu_0 H$ .

Desta forma:

$$\mu = \pi \bar{R}^2 a \frac{dH}{dt}(t) = \pi \bar{R}^2 a S = C \quad \text{Eq.IV.1}$$

b) Bobina de prova:

$$\mu = a \frac{d\phi}{dt} \stackrel{*}{=} \pi \bar{R}^2 a B, \text{ mas } B = H + 4\pi M \quad \text{seja } 4\pi M = I$$

$$\mu = \pi \bar{R}^2 a \left( \frac{dH}{dT} + \frac{dI}{dt} \right)$$

$$\text{Portanto, } \mu = C + D \frac{dI}{dT}$$

Subtraindo a voltagem das duas bobinas:

$$\mu_R = -D \frac{dI}{dt}$$

Integrando:

$$\int \mu_R dt = -DI$$

Plotando no eixo X do registrador o campo externo (voltagem no resistor padrão) e o sinal  $\mu_R$  integrado no eixo Y teremos um gráfico - DI x H. A constante D é determinada pelo trecho diamagnético da curva onde devemos ter  $H = -I$ .

Para determinar  $\partial B / \partial H$  toma-se vários pontos na curva de magnetismo e faz-se um ajustamento polinormal, tendo então:

$$I(H) = a + bH + cH^2 + \dots$$

sabendo-se que  $B = H + I$ , pode-se determinar  $\partial B / \partial H$

## I.2 - Pequenos "Loops" de Histerese:

Essencialmente, a montagem para obter as curvas  $\mu \times \Delta H$  é a mesma para obter as curvas de magnetização. O suporte de amostra e o criostato são os mesmos. A montagem descrita para a curva de magnetização são acrescentadas as partes em linha pontilhada e em vez do integrador temos um amplificador.

I.2.a) Descrição das Partes, - ver figura IV.1:

- 1 - Amplificador - Keithley 140 DC Precision Nanovoltmeter.
- 7 - Supressor de Zero - construído no Laboratório(44).
- 9 - Micro-voltímetro, para determinar o campo,  $H_0$ , onde é realizado o decréscimo  $\Delta H$ , para obter a curva experimental.

I.2.b) Processamento das Curvas:

De cada curva de pequeno "loop" de histerese, são retiradas quatro grandezas, da forma mostrada na figura II.3, tendo como parâmetro a temperatura e o campo externo,  $H_0$ ; onde foi iniciada a curva. Essas grandezas, juntamente com as equações II.25 e II.27, são suficientes para determinar as constantes da equação II.22, que descreve a variação espacial do gradiente crítico,  $e$ , conseqüentemente da corrente crítica.

Esses dados são armazenados no computador, e juntamente com o resultado das curvas de magnetização (Polinômio  $I(H)$ ), são processados, através de um programa especialmente elaborado para esse fim, por O.F.de Lima(45). Na saída do programa são dados os resultados: corrente crítica, gradiente crítico, força de aprisionamento e perfil da indução na amostra.

## CAPÍTULO V:

### AMOSTRAS

As amostras usadas no experimento, em número de 3, são cilindros de nióbio com 5cm de comprimento por 3mm de diâmetro. Foram cortadas de um único cilindro de 17cm de comprimento / de um monocristal crescido por fusão zonal, em 4 passagens. Com raio-X, através do método de Laue, foi determinado que o eixo do cilindro tem a direção [110]. A pureza nominal é de 99.99%. As primeiras medidas foram obtidas cerca de dois anos após o crescimento do monocristal. Mesmo assim os valores de  $H_{C2}$  concordam com os apresentados na literatura para nióbio de alta pureza (46,47). As pontas das amostras foram arredondadas com lima e polidas com pó de alumina (0.1 $\mu$ m), para diminuir o fator de demagnetização (47,48).

### I - TRATAMENTOS

#### I.1 POLIMENTO QUÍMICO

Polimento químico da amostra foi realizado com uma solução de uma parte de 85% $H_3PO_4$ , uma parte de 55%HF e uma parte de 65% $HNO_3$ , misturados nesta ordem, durante 7 minutos (49), agitando continuamente a amostra. A seguir a amostra era lavada com água destilada e álcool. Esse polimento retira da superfície uma camada de 15 $\mu$ m por minuto (50). O efeito desse polimento pode ser visto comparando as fotos 1 e 2 (superfície sem polimento e superfície polida com solução acima descrita, respectivamente).

#### I.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Para degaseficar a amostra e obter uma curva de / magnetização mais reversível possível, foi realizado tratamento térmico



mico em forno de indução a 2000°C com vácuo melhor que  $10^{-6}$  TORR durante 8 horas (49).

### I.3 - OXIDAÇÃO SUPERFICIAL A TEMPERATURA MODERADA

Aquecimento da amostra a cerca de 200°C, na atmosfera, por cerca de 15 minutos.

### I.4 - DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Duas amostras foram deformadas plasticamente em 6 e 12% com tensão uniaxial, aplicada por uma máquina Instron. Na saída das deslocações na superfície, são formados degraus (51), introduzindo então, irregularidades na superfície.

Na amostra deformada em 12%, as extremidades foram cortadas e novamente arredondadas e polidas, para retirar a região deformada pela fixação da amostra à máquina Instron.

### I.5 - CORROSÃO SUPERFICIAL

A corrosão química da superfície foi feita usando uma solução com partes iguais de 96%  $H_2SO_4$ , 55%  $HF$ ,  $H_2O$  destilada e 4 gotas de 30%  $H_2O_2$ . O efeito desta corrosão após banho de 30 minutos é mostrado na foto 3.

### I.6 - ELETRÓLISE-COBERTURA DA AMOSTRA COM COBRE

A solução usada na eletrólise foi preparada diluindo cobre puro até a saturação em 50ml de 65%  $HNO_3$ , foi acrescentado 5ml de  $H_2SO_4$  e toda a solução foi diluída em 600ml de água destilada. O anodo foi uma placa de cobre de cerca de 2cm de largura colocado em um bequer de 50ml. Foi usada uma corrente de cerca de 200mA e tempo de 3 segundos aproximadamente, a temperatura ambiente. O resultado foi uma cobertura uniforme e bem aderente. A camada de cobre pode ser facilmente retirada com  $HNO_3$ .

## I.7 - COBERTURA DA AMOSTRA COM NIQUEL

A solução foi preparada da mesma forma, porém não foi bem sucedida, mesmo variando a corrente e o tempo de eletrólise (até 5mA e cerca de 24 horas).

## II - CONDIÇÕES DA AMOSTRA NAS MEDIDAS

Nb<sub>1</sub> - Amostra 1 como recebida

Nb<sub>1</sub>T - Amostra 1 após polimento químico, tratamento térmico e oxidação superficial.

O estado da superfície antes e após polimento químico é mostrado respectivamente nas fotos 1 e 2.



Foto 1 (100X)



Foto 2 (100X)

Nb<sub>1</sub>T<sub>2</sub> - Amostra 1 após novo tratamento térmico.

Nb<sub>1</sub>T<sub>D</sub> - Amostra 1 após deformação plástica (5%).

Nb<sub>2</sub> - Amostra 2 como recebida - superfície essencialmente com o mesmo estado da foto 1.

Nb<sub>2</sub>T - Amostra 2 após polimento químico e tratamento térmico.

Nb<sub>2</sub>T<sub>2</sub> - Amostra 2 após polimento químico de 4 minutos (não se pode assegurar realmente se houve polimento, pois não

houve agitação da amostra).

$Nb_2T_3$  - Amostra 2 após corrosão química (30 minutos)  
o estado da superfície pode ser visto nas fotos 3 e 4.



Foto 3 (100x)



Foto 4 (25x)

$Nb_2TC$  - Amostra 2 após eletrólise com cobre-solução/  
como descrita, mas outra combinação corrente-tempo, havendo duran-  
te a eletrólise uma inversão na polaridade, e, desta forma, uma o-  
xidação anódica da superfície, formando substâncias estranhas na  
mesma, provavelmente  $Nb_xO_y$ ,  $Nb_x(OH)_y$ ,  $Nb_xN_y$ ,  $Nb_x(NO)_y$ , etc. Sabe-  
se apenas que as possíveis substâncias formadas são inertes do áci-  
do nítrico ( $HNO_3$ ) - A cobertura de cobre não foi homogênea.

$Nb_2TCT$  - Amostra 2 após retirar a camada de cobre da  
superfície com ácido nítrico.

$Nb_2TC_2$  - Amostra 2 coberta com cobre - com a eletrô-  
lise descrita no item 6 de "Tratamentos", após rápida corrosão su-  
perficial, para retirar as substâncias introduzidas na oxidação a-  
nódica.

$Nb_2TC_2T$  - Amostra 2 após retirar a camada de cobre /  
da superfície com ácido nítrico.

$Nb_2TB$  - Após tentativa de depositar níquel.

$Nb_2TBP$  - Amostra como descrita acima após polimento

químico.

$Nb_3$  - Amostra 3 como recebida.

$Nb_3T$  - Amostra 3 após polimento químico e tratamento térmico - A superfície é a mesma daquela mostrada na foto 2.

$Nb_3TDC$  - Amostra 3 após deformação plástica de 12%. A rugosidade da superfície é determinada pelos degraus de saída de deslocações (linhas de deslizamento).

$Nb_3TDP$  - Amostra 3 após deformação plástica com polimento químico.

Com medidas de gradiente crítico pelo método dos pequenos "loops", com tratamentos acima, podemos testar a influência das rugosidades superficiais na corrente crítica, e das irregularidades próximas a superfície, e assim testar os mecanismos propostos pela literatura apresentados no capítulo 3, para explicar a corrente crítica superficial.

CAPÍTULO VI:

I - CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO

Para o cálculo das forças de aprisionamento ou da corrente crítica, a partir da curva  $\mu \times \Delta H$  (cap. II), devemos ter relações que dependam da curva de magnetização reversível da amostra.

Curvas de magnetização quase reversível foram obtidas nas amostras polidas quimicamente e a seguir foi realizado um tratamento térmico (2000°C, 8 horas, vácuo melhor que  $10^{-6}$  torr). A curva de magnetização completa mais reversível é mostrada na figura VI.1, foi obtida a temperatura de 4.14K.

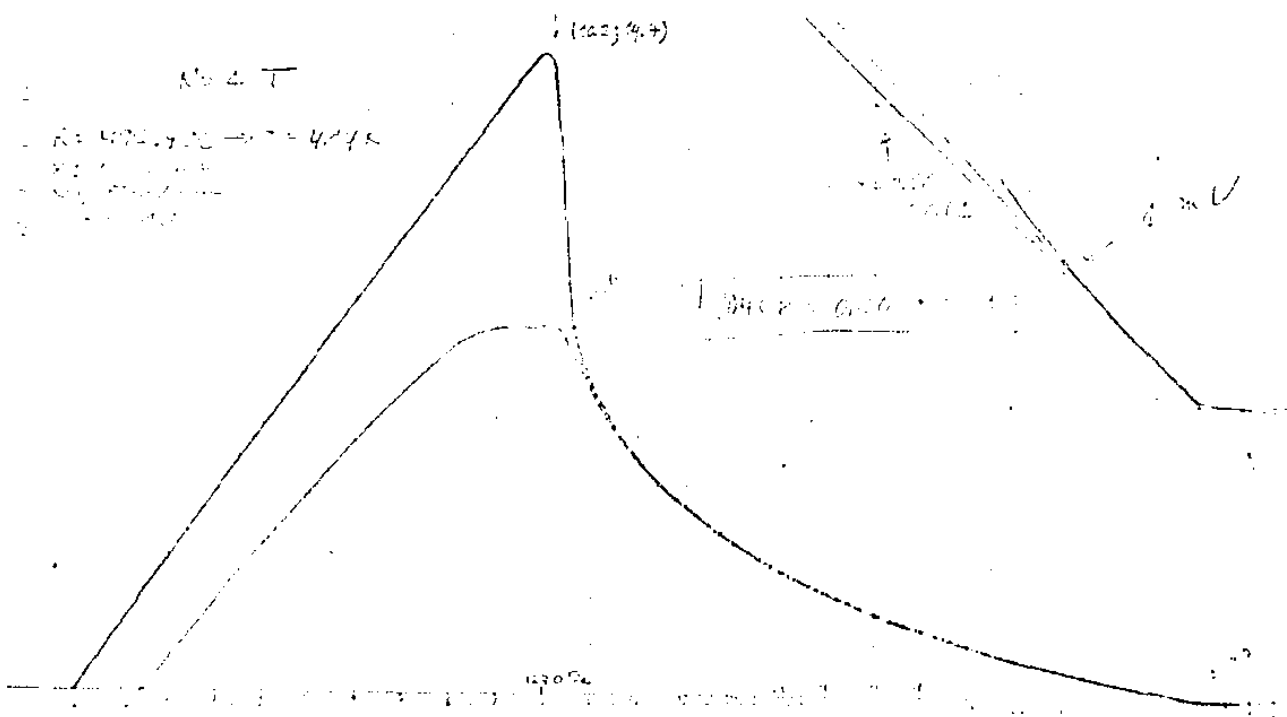
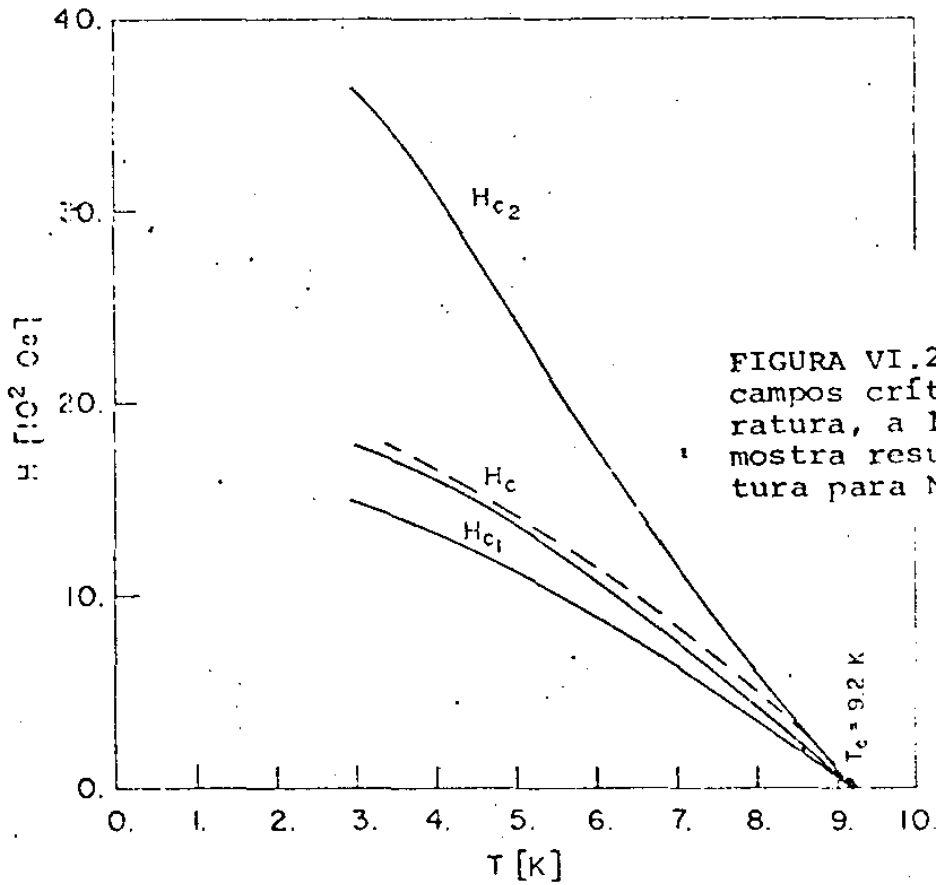


FIGURA VI.1- Curva de magnetização experimental, após polimento superficial e tratamento térmico da amostra.

A variação dos campos críticos  $H_{C1}$ ,  $H_C$  e  $H_{C2}$  com a temperatura é mostrada na figura VI.2. Desta figura podemos concluir que a temperatura crítica do Nb é  $T_C = 9.2K$

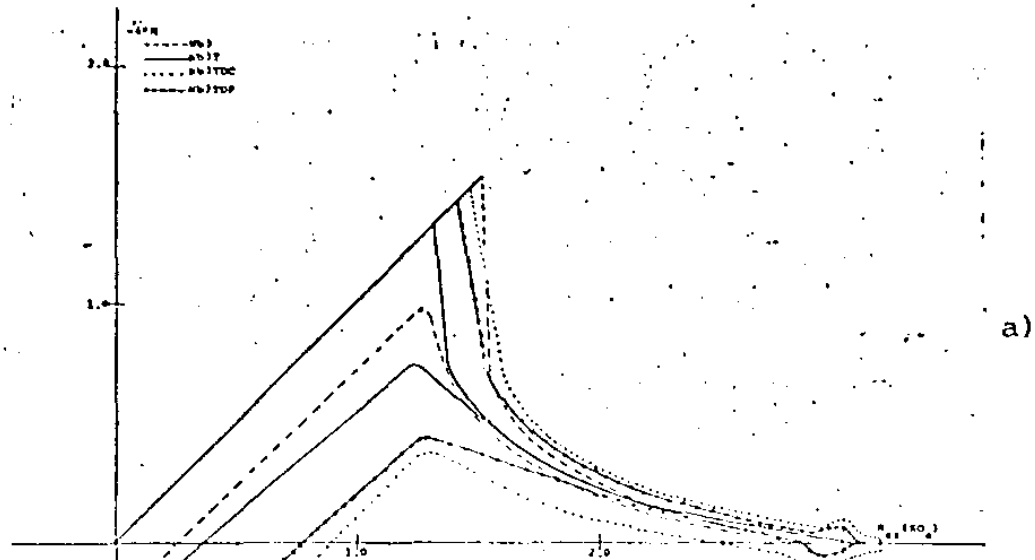


As curvas de magnetização foram também determinadas em todos os tratamentos descritos no capítulo anterior.

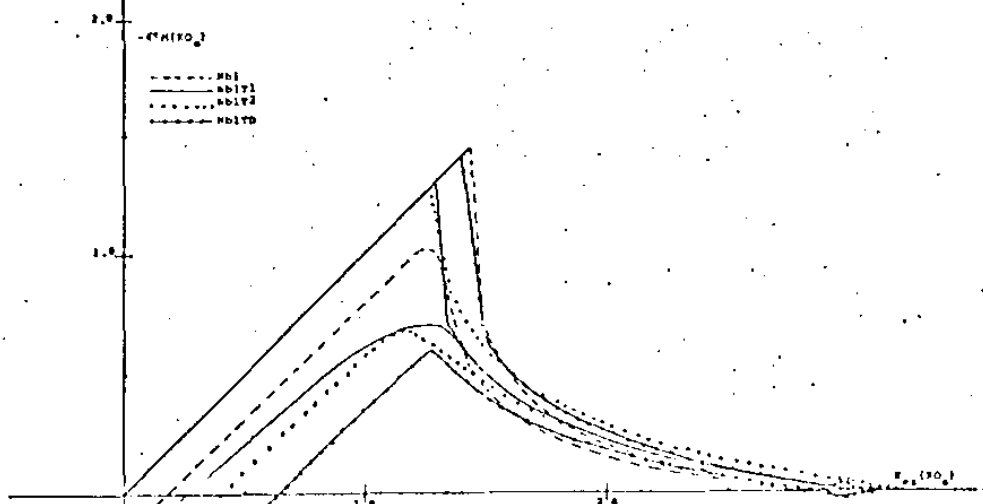
Nas figuras VI.3 a, b e c, são mostradas as curvas de magnetização nos diversos tratamentos das 3 amostras para a temperatura de 4.14K.

O pequeno máximo próximo a  $H_{c2}$  é o chamado efeito de pico (peak effect) e observado apenas nas amostras deformadas. É associado (52, 53) a mudanças nas constantes elásticas da rede de linhas de fluxo na proximidade de  $H_{c2}$ . Observamos que o pico decresce com a temperatura, praticamente não existe a  $T = 7K$  e desaparece por completo em  $T = 8.3K$ .

Os valores de  $H_{c1}$  nos diversos tratamentos não estão de acordo com o que se poderia esperar pela barreira superficial de Bean Livingston (38). Pois como pode ser visto, os valores de  $H_{c1}$  são menores para a amostra após polimento superficial, que é contrário ao que se poderia esperar por uma barreira desse tipo (Cap. III).

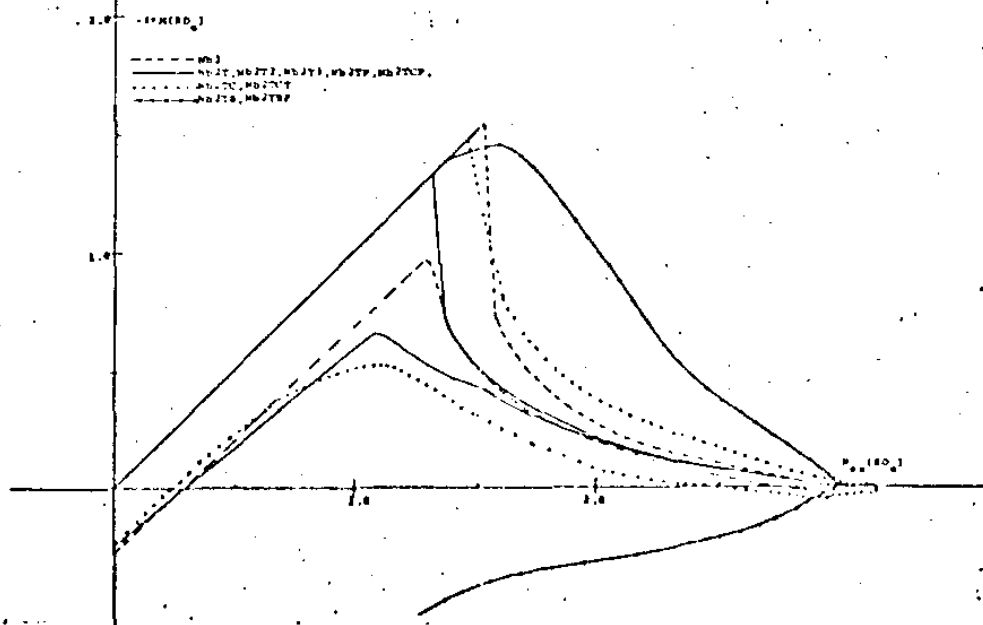


a)



b)

FIGURA VI.3



c)

Merece destaque a grande histerese apresentada pelas curvas  $Nb_2TC$  e  $Nb_2TCT$ , onde houve inversão na polaridade durante a eletrólise, havendo uma oxidação anódica. Retirando uma camada superficial, onde estariam as substâncias formadas na oxidação a curva voltou a ser quase reversível, como da amostra após tratamento térmico ( $Nb_2T$ ).

Na tentativa de depositar níquel na superfície, a amostra ficou bastante tempo na solução da eletrólise como cátodo (cerca de 24 horas), a curva de magnetização foi medida cerca de 1 mês após a tentativa, apresentando uma grande histerese ( $Nb_2TB$ ). Essa grande histerese é atribuída à difusão de íons da solução e a formação de precipitados no interior. Polimento químico em 7 minutos não modificou a curva, isso significa que os íons penetraram na amostra em uma distância bem maior que  $100\mu m$ .

As mudanças de  $H_{c1}$  nos diversos tratamentos sugere a existência de uma barreira superficial à penetração das linhas de fluxo, mas diferente da de Bean e Livingston(38) cujas previsões para  $H_{c1}$  são contrárias as variações observadas.

## II - PEQUENOS "LOOPS" DE HISTERESE:

As curvas  $\mu \times \Delta H$  obtidas experimentalmente, seguem a forma do modelo de Zerweck por nós ampliado. Com as curvas obtidas e com as equações do capítulo II, pode-se determinar a variação espacial da corrente crítica  $J(x)$ :

$$J_c(x) = \frac{4\pi}{10} \left. \frac{\partial H}{\partial B} \right|_{V_0} \left. \frac{\partial B}{\partial x} \right|_{cut} = \frac{4\pi}{10} \left. \frac{\partial H}{\partial B} \right|_{rev} \frac{\alpha_0}{1 + C_0} \frac{1}{e^{-x/\Lambda}}$$

O trecho diamagnético ( $\Lambda_0 H$ ) corresponde a uma corrente superficial,  $I_s$ .



Os resultados obtidos são apresentados da seguinte forma:

As correntes críticas nas três regiões distintas; superfície, proximidade da superfície e interior, são plotadas contra o fluxo (reduzido)  $B/B_{c2}$ , em torno do qual foi obtido o pequeno "loop" de histerese correspondente. São calculadas como abaixo:

$$I_s \text{ (A/cm)} = \frac{4\pi}{10} \Delta_0 H(O_e) - \text{corrente crítica superficial}$$

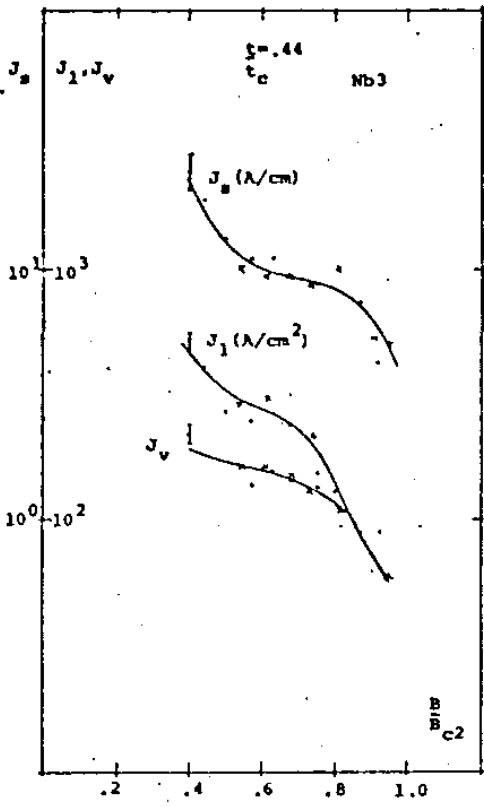
$$J_L \text{ (A/cm}^2\text{)} = \frac{1}{\lambda} \int_0^{\lambda} J(x) dx - \text{densidade de corrente crítica média na proximidade da superfície.}$$

$$J_v \text{ (A/cm}^2\text{)} = \lim_{x \gg \lambda} J(x) - \text{Densidade de corrente crítica no interior.}$$

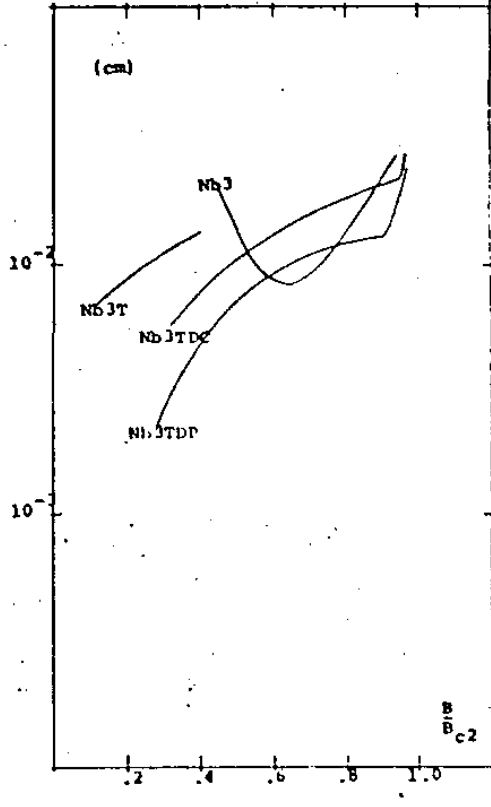
Poderíamos apresentar diretamente o perfil do campo  $B \times X$  na amostra, o que traria mais informações. Mas devido a quantidade de dados, e ao nosso propósito, a apresentação como descrita acima é mais objetiva.

Preferimos apresentar os resultados com corrente crítica do que com gradiente crítico ou forças de aprisionamento, porque assim torna mais fácil comparar os resultados com a literatura. Na figura VI.1d são plotadas forças de aprisionamento,  $P_f$ , na superfície versus campo magnético em várias temperaturas, a forma da curva, como se pode ver, é diferente das apresentadas pela corrente crítica.

As curvas,  $\mu \times \Delta H$ , foram tomadas em diversas temperaturas, os resultados são apresentados aqui em  $t = T/T_c = .44$  que representa a média dos dados obtidos em  $t = .45$  ( $T = 4.14K$ ) e  $t = .43$  ( $T = 3.95K$ ). O comportamento geral das correntes críticas com a temperatura é como  $I_s$  na figura VI.4c. A figura VI.1a mostra o afastamento típico dos pontos experimentais as curvas traçadas.

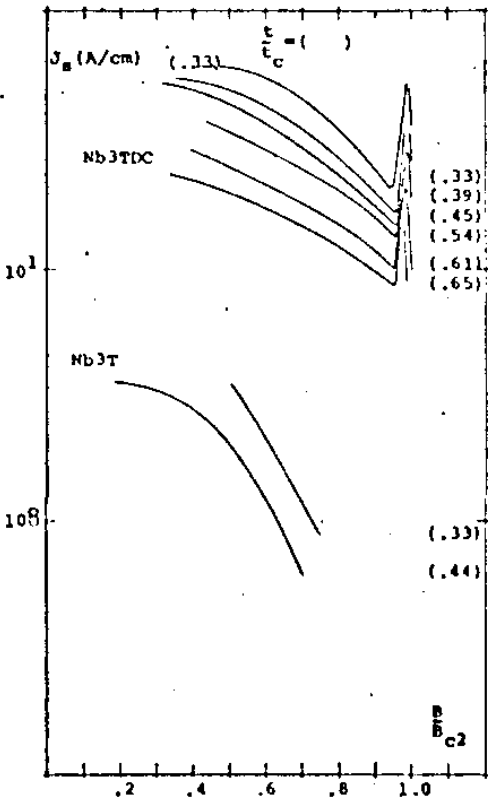


a)

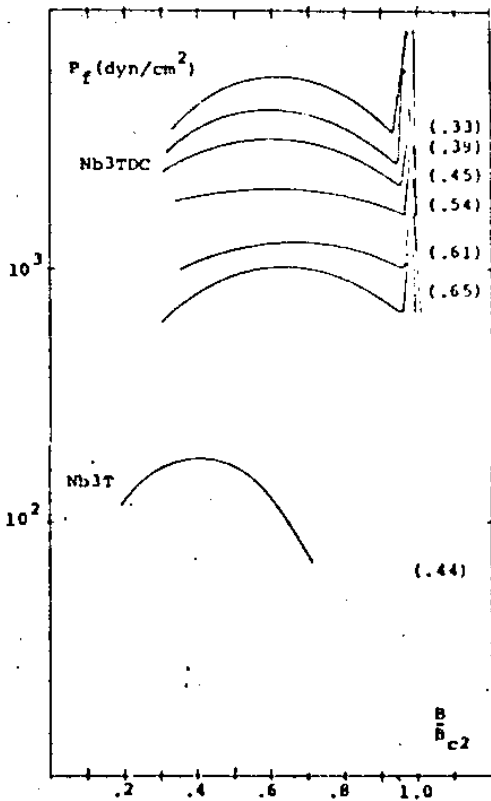


b)

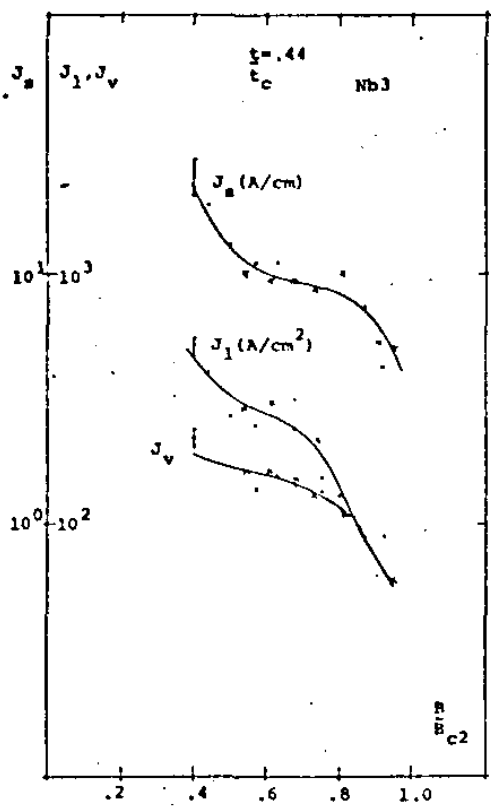
FIGURA VI.4



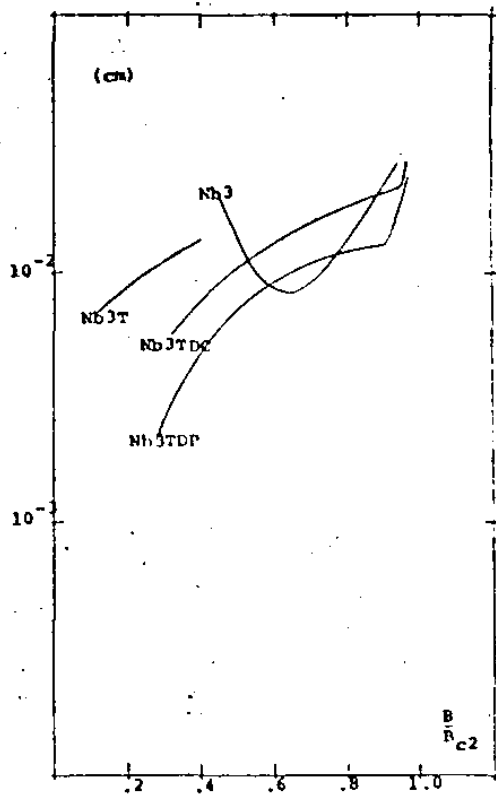
c)



d)

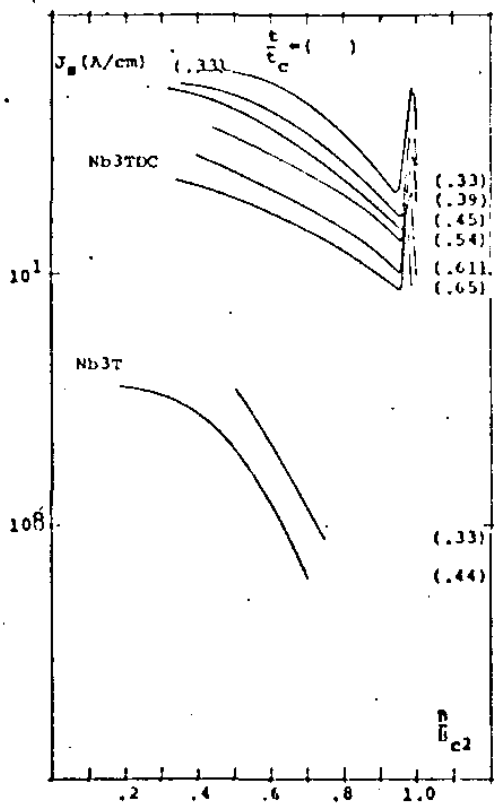


a)

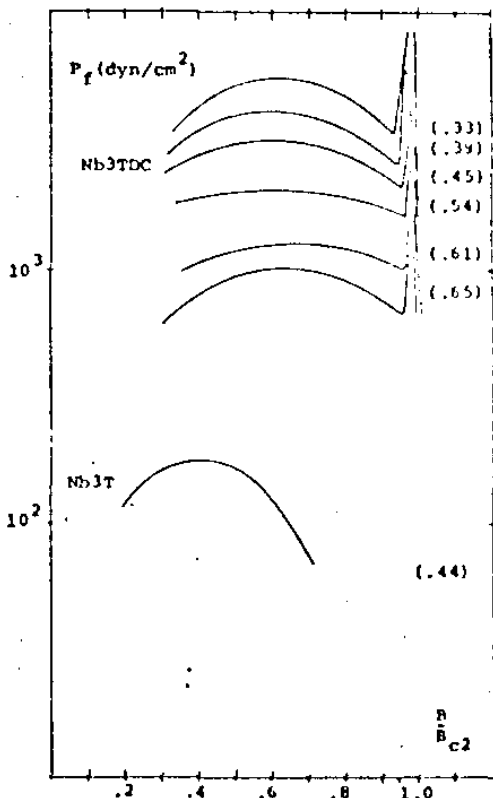


b)

FIGURA VI.4



c)



d)

Alguns valores típicos de  $\Lambda$  (profundidade efetiva da região de maior gradiente crítico na proximidade da superfície) são plotados na fig. VI.4b.

### II.1 - AMOSTRA 3:

As correntes críticas para a amostra 3 estão plotadas na figura VI.5, em todos os estados da amostra.

O efeito de pico observado nas curvas de magnetização, também é observado aqui, nos estados deformados da amostra.

Houve um grande aumento na corrente crítica superficial, após a deformação da amostra (comparar amostra após tratamento térmico,  $Nb_3T$  e após a deformação,  $Nb_3TDC$ ). Posterior polimento químico da superfície decresceu significativamente  $I_s$ . Podemos interpretar esse fato como sendo causado pelo aprisionamento das linhas de fluxo nos degraus da superfície introduzidos pela deformação.

Houve também (ver fig. VI.5b), com esse polimento, um decréscimo nas correntes críticas da proximidade da superfície ( $J_L$ ) e do volume ( $J_V$ ), porém bem menos que em  $I_s$ , o que a influência da superfície em nosso experimento estende-se até cerca de algumas centenas de micrometros de distância, o que corresponde a alguns milhares de parâmetros da rede de linhas de fluxo.

Para  $B/B_{c2} \approx 1$ , há uma descontinuidade na corrente crítica superficial, como é visto na figura VI.5c. Acima de  $H_{c2}$ , o valor de  $I_s$  é apenas sobre-estimado, pois o sinal é pequeno, da ordem das limitações dos aparelhos. Essa corrente pode ser devida a: 1 - supercondutividade superficial; 2 - sub-

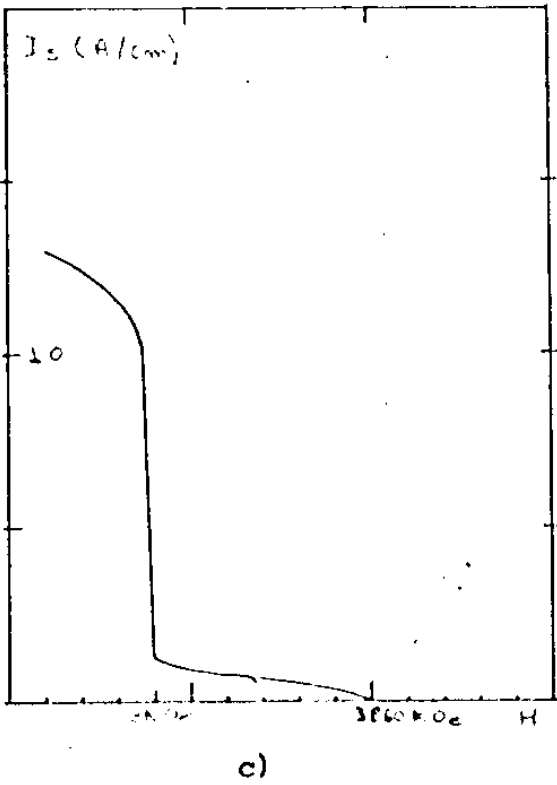
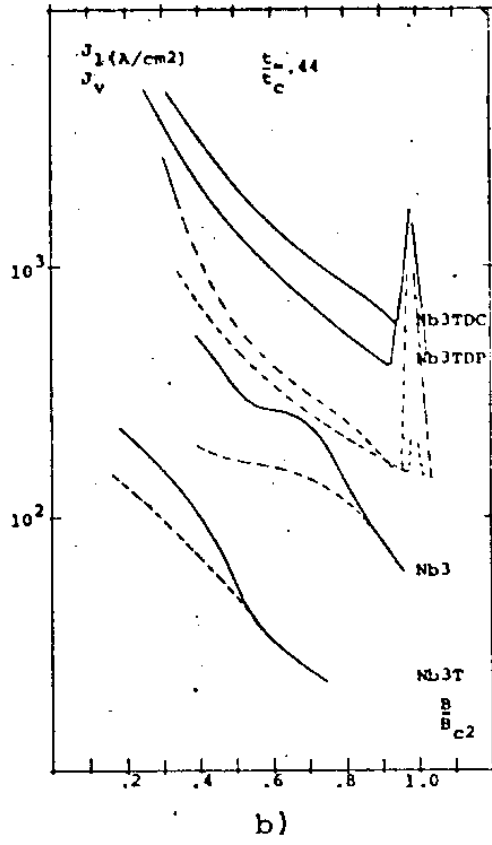
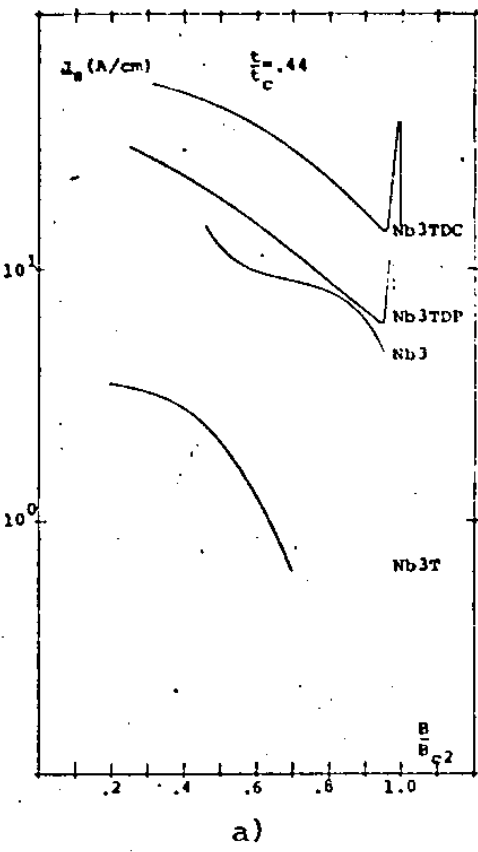


FIGURA VI.5

tâncias na superfície com campo crítico maior que o do nióbio pu  
ro(54).

### II.2 - AMOSTRA 1:

Nas figuras VI.6 a e b são apresentadas as corren  
tes críticas para a amostra 1, em seus diversos tratamentos.

Observa-se um sensível decréscimo nas correntes  
críticas após o segundo tratamento térmico( $Nb_1T_2$ ), onde também  
foram obtidas as curvas de magnetização mais reversíveis. A oxi-  
dação da amostra a temperatura de  $200^{\circ}C$  em ar causou correntes  
críticas(na superfície e no volume) bem maiores do que se espe-  
raria para a amostra após tratamento térmico a vácuo a  $2000^{\circ}C$ .  
Pode ser atribuído que esse tratamento em cerca de 15 minutos  
foi suficiente para difundir gases na amostra, fato também supor  
tado pelo aumento de  $H_{c2}$  na curva de magnetização.

A deformação(6%) levou a um aumento na corrente -  
superficial, bem como em todas as outras correntes. Aqui também  
o aumento de  $I_S$  é atribuído, em grande parte, ao aprisionamento  
das linhas de fluxo nas irregularidades superficiais, introduzi  
das pela deformação.

### II.3 - AMOSTRA 2:

Nas figuras VI.6 c e d são apresentados os resulta  
dos para a amostra 2 nos diversos tratamentos.

Pode-se observar o grande decréscimo nas correntes  
críticas após polimento químico e tratamento térmico( $Nb_2T$ ). Ha-  
vendo a seguir um grande aumento nas correntes críticas, princi-  
palmente na da superfície, quando foi feita corrosão química na

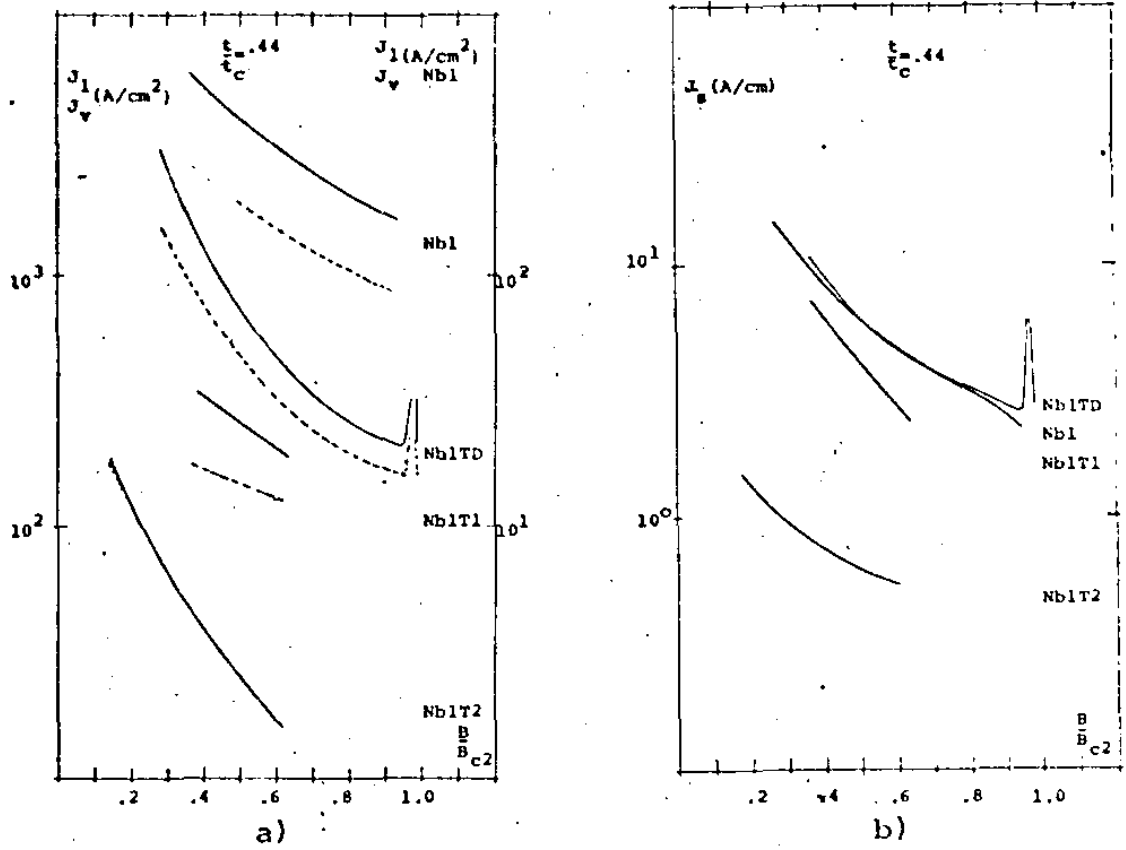
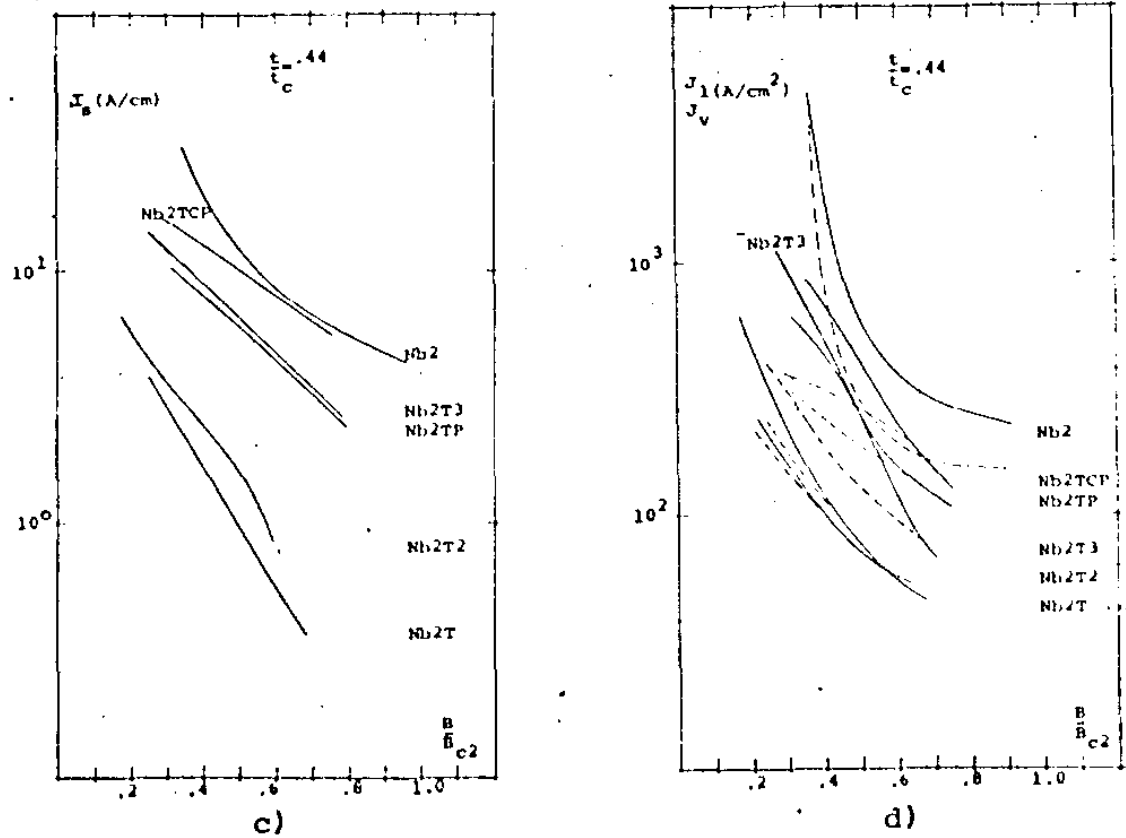


FIGURA VI.6



superfície  $Nb_2T_2$  (4 min.),  $Nb_2T_3$  (30 min.) , reforçando o fato de que a rugosidade da superfície é um forte mecanismo de aprisionamento das linhas de fluxo. O aumento das correntes críticas no volume, embora menos do que na superfície, também sugere, como na amostra 3, que a superfície exerce influência a grandes distâncias.

Os resultados das curvas do tratamento onde houve oxidação anódica ( $Nb_2Tc$  e  $Nb_2TcT$ ) não foram apresentados, pois as curvas experimentais não tinham a forma predita pelo modelo teórico- as substâncias formadas na oxidação anódica introduziram variação na simetria cilíndrica requerida pelo modelo.

Posterior corrosão superficial retirou as substâncias, a amostra foi coberta com cobre ( $Nb_2Tc_2$ ), as curvas voltaram a ter a forma predita pelo modelo, com pequeno aumento nas correntes críticas, em relação a  $Nb_2T_3$ . Retirando a camada de cobre com  $HNO_3$  ( $Nb_2Tc_2T$ ) houve um decréscimo nas correntes críticas. Isso não pode ser atribuído simplesmente ao fato de haver sido retirada a camada de cobre, porque também houve polimento da superfície do nióbio. Não foi possível determinar se havia realmente contato do nióbio com o cobre. Estes resultados não servem para a análise, pois esses estados não estão bem definidos.

Não foi também possível apresentar resultados para  $Nb_2TB$  e  $Nb_2TBP$  (amostras após tentativa de depositar níquel), pois as curvas obtidas foram trincadas, devido ao grande aumento no gradiente (maior do que 10 vezes o maior observado em todos os outros tratamentos).



CAPÍTULO VII:

CONCLUSÕES

Estudamos a influência da superfície na corrente crítica supercondutora, através dos pequenos 'loops' de histerese, que nos dá o perfil do campo magnético na amostra,  $B(x)$ , até uma distância de cerca de 700 m da superfície.

Varios autores tem recentemente realizado estudos de propriedades de aprisionamento de linhas de fluxo através do perfil do campo. A razão disto é que com o perfil do campo podem ser melhor analisados os modelos de estado crítico(55), e o perfil revela detalhes, como a distribuição espacial da corrente crítica, permitindo estudar efeitos que ocorrem em uma fina camada superficial (54), como também fornece maior resolução no estudo da histerese causada por defeitos no material, por exemplo, deslocações(56). O perfil do campo mostra também ser de bastante utilidade para estudar efeitos da história magnética(45,57).

Esse método foi escolhido, em nosso caso, por fornecer maior resolução e rapidez de análise da corrente crítica superficial, revelando na curva de magnetização a parte da histerese de terminada pela superfície, como mostrado na figura VII.1.

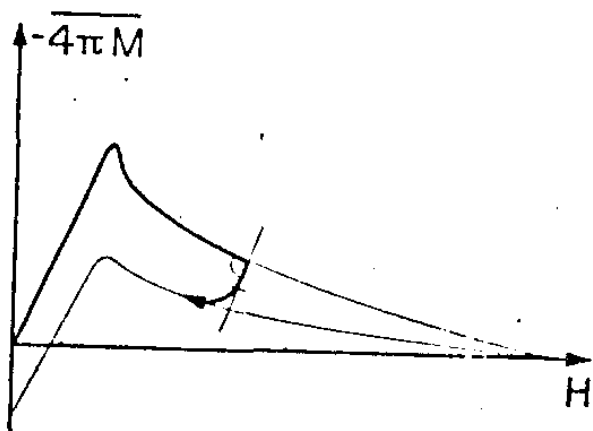


FIGURA VII.1- Curva de magnetização esquemática, mostrando histerese. O caminho apontado por linha escura é o realizado para obtenção dos pequenos 'loops'.

O trecho de inclinação  $-1C/Oe$ , mostrado em linha pontilhada, representa a contribuição da superfície. O pequeno 'loop' nada mais é do que a derivada dessa região amplificada.

## I. RESUMO DOS RESULTADOS OBTIDOS

### I.1 EFEITO DO POLIMENTO QUÍMICO E TRATAMENTO TÉRMICO

Um grande decréscimo nas correntes críticas, bem acentuado na corrente crítica superficial, ocorreu após polimento químico seguido de tratamento térmico, o que pode ser visto comparando as curvas  $I_c \times B/B_c$  das amostras Nb3 e Nb3T ou Nb2 e Nb2T. As curvas de magnetização, após esse tratamento combinado, mostraram-se bastante reversíveis. O polimento químico resultou em uma superfície bem polida, como se pode ver nas fotos 1 e 2.

Esse resultado não pode ser compreendido com a barreira superficial de Bean e Livingston(38), pois, mesmo com o interior livre de defeitos era de se esperar um aumento na corrente crítica superficial, causada pela maior efetividade da linha de fluxo imagem devido ao polimento da superfície. Foi também observado um decréscimo de  $H_c$ , fato contrário ao que se poderia esperar pela barreira de Bean e Livingston.

### I.2 EFEITO DA DEFORMAÇÃO PLÁSTICA

Além da corrente crítica no volume, a corrente crítica superficial foi bastante aumentada após deformação plástica (compare  $I_3$  em Nb3TDC e Nb3T). Havendo posteriormente um decréscimo nas correntes críticas, principalmente superficial, com polimento químico realizado na amostra deformada (Nb3TDP). Esse decréscimo não pode ser atribuído ao fato do polimento remover irregularidades químicas em uma camada superficial(54), introduzidas devido ao longo tempo entre as medidas em Nb3 e Nb3TDC. Pois exposto novamente a amostra

na atmosfera por um período superior, não houve mudanças nas correntes críticas.

Só podemos concluir que um forte mecanismo para o aumento da corrente crítica superficial são as rugosidades da superfície, neste caso foram introduzidas pela deformação ('slip lines') (51). O polimento retirou essas rugosidades, decrescendo a corrente crítica.

Na amostra deformada, foi evidenciada a região próxima a superfície com densidade de corrente bem superior que no volume, decaindo exponencialmente até o valor de equilíbrio. Nós atribuímos a existência dessa região a uma maior efetividade dos centros de aprisionamentos (deslocações geradas na deformação) na proximidade da superfície, e também à influência da superfície em si nesta região, confirmado pelo fato de ter havido um decréscimo na corrente crítica dessa região após o polimento químico.

### I.3 EFEITO DE CORROSÃO QUÍMICA DA SUPERFÍCIE

A corrosão química descrita no cap. V, resultou em uma superfície com rugosidades, como pode ser visto nas fotos 3 e 4. Foi observado um grande aumento na corrente crítica superficial após a corrosão, (compare  $I_s$  em Nb2T e Nb2T3). Esse grande aumento não pode ser explicado devido simplesmente a gases absorvidos durante a corrosão, que podem formar precipitados em uma camada superficial de algumas centenas de Ångstrons (ver apêndice), pois houve decréscimo em posterior polimento químico, que também envolve a absorção dos mesmos gases.

Esses resultados apontam mais uma vez, a grande influência das rugosidades superficiais no aprisionamento das linhas de fluxo.

### I.4 EFEITOS DE OUTROS TRATAMENTOS-GASES

Na figura VI.6 c e d são apresentados os resultados para a amostra coberta com cobre e sem cobre, respectivamente Nb2TC2 e Nb2TC2T. A retirada do cobre com ácido nítrico resultou em um decréscimo na corrente crítica-, que não pode ser associado simplesmente ao fato de ter sido retirada a camada de cobre, pois na retirada deve ter havido polimento da superfície do nióbio. O fato de não podermos assegurar que havia contato do nióbio com o cobre, impede de se fazer análise, da influência de uma cobertura de metal normal sobre a amostra. Na figura VI.6a e b vemos o resultado de aquecer a amostra a 200°C na atmosfera(Nb1T1), por cerca de 15 minutos, após ter sido feito tratamento térmico. Esse aquecimento gerou um aumento nas correntes críticas em relação ao estado anterior, sendo, portanto, esse tempo suficiente para que houvesse difusão de gases na amostra, formando precipitados que aumentam a histerese da curva de magnetização.

Oxidação anódica gerou também grande histerese na curva de magnetização(figura VI.3c), retirada com rápida corrosão superficial. Merece destaque o grande aumento na histerese observada na amostra onde foi feita tentativa de depositar níquel, as medidas foram tomadas cerca de dois meses depois(ver Nb2TB). Polimento superficial de sete minutos não afetou a grande histerese da curva de magnetização(Nb2TBP). As correntes críticas são maiores que uma ordem de grandeza da maior observada em outros tratamentos.

### I.5 CORRENTE CRÍTICA NA PROXIMIDADE DA SUPERFÍCIE

A existência da região de profundidade efetiva com maior corrente crítica que no volume é bem evidenciada nas amostras deformadas. Na figura VII.2 pode ser vista a variação da corrente crítica média nessa região com os diversos tratamentos. Temos nessa figura gráficos de  $(J_L - J_V) / J_V$ .

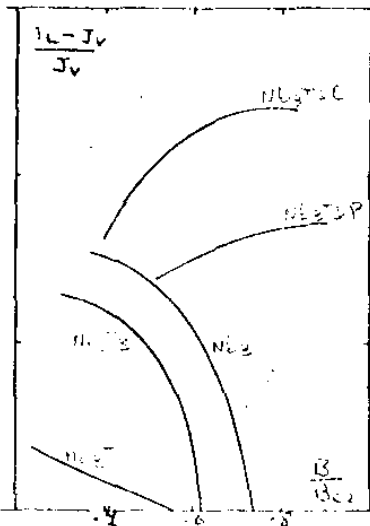


FIGURA VII.2- Aumento da corrente crítica média na proximidade da superfície, em diversos estados da amostra.

A variação de  $(J_L - J_V) / J_V$  com o polimento na amostra deformada (Nb3TDP) sugere uma influência da superfície na corrente  $J_L$ , também reforçado pelo fato de que na amostra Nb2T3 onde só houve introdução de defeitos superficiais, foi também observado um aumento considerável em  $J_L$ . Pode-se concluir ainda, que existe um grande aumento na corrente crítica causado não propriamente pela superfície, mas por uma maior efetividade dos centros de aprisionamento na proximidade da superfície, fato também observado por das Gupta e Kramer(36) em experimentos com medidas diretas de corrente crítica.

## II. ANÁLISE

Com os diversos tratamentos realizados, pudemos estudar a influência do estado da superfície na corrente crítica.

Dos resultados obtidos podemos concluir que o principal efeito de aprisionamento superficial são as rugosidades, e estabelecer uma região na proximidade da superfície de alto gradiente de campo devido a superfície em si e a um aumento na efetividade dos centros de aprisionamento das linhas de fluxo nessa região, causado por uma variação espacial da constante elástica efetiva da rede de linha de fluxo devido a proximidade da superfície.

De fato, 'loops' de histerese completos, nas amos

tras com superfície polida e com rugosidades mostraram que as curvas correspondentes a campo crescente e decrescente são simétricas como pode ser visto na figura VII.3. Portanto, os resultados apresentados não podem ser explicados com a barreira superficial de Bean e Livingston(38), que prevê uma assimetria em ambos casos.

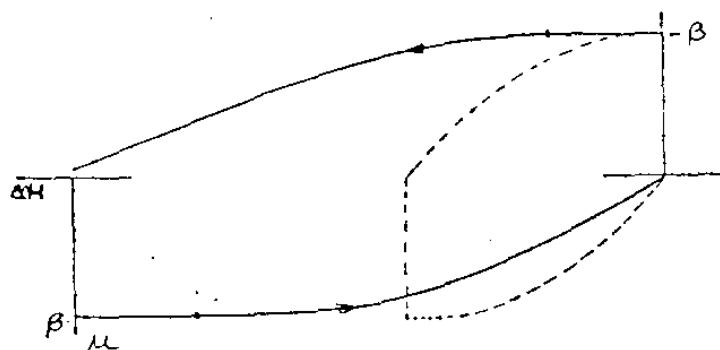


FIGURA VII.3- PEQUENOS

FIGURA VII.3- Pequenos loops de histerese- linha pontilhada: amostra com superfície polida- linha cheia: amostra de formada, com superfície rugosa.

Essa barreira também não se manifestou nas curvas de magnetização, ao contrário, os valores de  $H_c$  foram menores nas amostras polidas que nas outras condições de superfície. As variações de  $H_c$   $\gamma$  relativamente grandes, nos diversos tratamentos (fig. VI.3) sugerem a existência de uma barreira superficial à entrada de linhas de fluxo, porém, de natureza bem diferente da de Bean e Livingston. Os resultados mostram também que a corrente crítica superficial não é determinada por correntes induzidas na supercondutividade superficial, como já apontado por outros autores (34,35) e reforçado pelo fato de haver uma grande descontinuidade na corrente crítica da superfície em  $H=H_{c2}$ , como é mostrado na fig. VI.5c.

Não existe na literatura um modelo satisfatório para explicar nossos resultados.

Um modelo a ser proposto deve principalmente explicar: 1) o aprisionamento superficial das linhas de fluxo, manifestado pela descontinuidade  $\Delta H'$  do campo magnético (ou pelo menos, um gradiente maior que  $10^5$  G/cm em uma região de alguns micrometros), 2) a influência da superfície em si a grandes distâncias e 3) a ma

ior efetividade dos centros de aprisionamento na proximidade da superfície.

### III. ESQUEMA DE UM MODELO

#### III.1 APRISIONAMENTO POR IRREGULARIDADES NA SUPERFÍCIE

Sugerimos dois efeitos para explicar o aprisionamento superficial das linhas de fluxo. Ambos estão baseados no fato de que as linhas de fluxo não são exatamente paralelas a superfície da amostra, devido a possível desalinhamento de seu eixo com o campo externo, ao fator de demagnetização não nulo e às próprias irregularidades superficiais. Um efeito é o apontado por Hart e Swartz (33) e descrito no cap. III. O outro efeito é causado pela mudança da estrutura da linha de fluxo ao cruzar uma rugosidade, pois como é mostrado na figura VII.4, a linha de fluxo não pode cruzar uma superfície inclinada com a mesma estrutura do interior, pois haveria corrente dos vórtices fora da amostra.

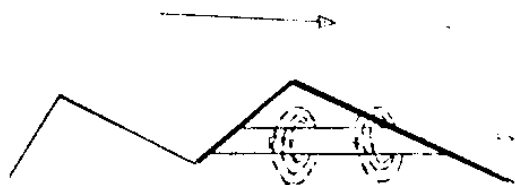


FIGURA VII.4- Linha de fluxo cruzando uma rugosidade superficial, mostrando as supercorrentes fora do supercondutor, caso não houvesse mudança na estrutura da linha.

Deve haver um certo 'entortamento' na linha para que ela cruze a superfície perpendicularmente. Isso gera dissipação de energia, conseqüentemente deve ser um mecanismo de aprisionamento.

As linhas de fluxo 'sentem' essas interações pelo fato de serem nucleadas preferencialmente em torno das rugosidades, ou nas extremidades da amostra, onde há um acréscimo local no campo magnético, e como não podem terminar no interior do material, elas

devem crescer sempre com a extremidade na superfície, sentindo assim os efeitos das rugosidades, até penetrar completamente no material. Esse mecanismo é esquematizado na figura VII.5.

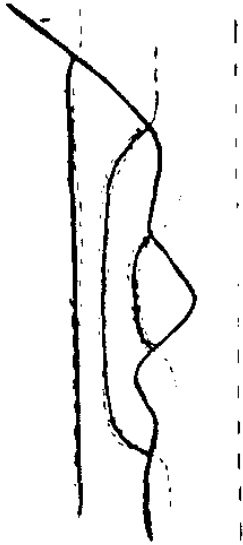


FIGURA VII.5- Curvatura nas linhas de fluxo nas rugosidades superficiais, para evitar que supercorrentes cruzem a interface. Linhas de fluxo que já penetraram ainda sentem a influência da superfície.

Como as linhas de fluxo são inclinadas, algumas ainda tem uma parte presa à superfície e o resto 'sentindo' os centros de aprisionamento do volume. Isso explica a influência da superfície em grandes distâncias.

### III.2 INFLUÊNCIA DA PROXIMIDADE DA SUPERFÍCIE

Cálculos recentes(58) mostram uma variação brusca da constante elástica efetiva da rede de linhas de fluxo na proximidade da superfície (cerca de  $1\mu\text{m}$ ), quando é suposta a existência de uma rede de linhas de fluxo imagem. Esse cálculo foi realizado com as fórmulas de Brandt(59), o processo é esquematizado na figura VII.6: O cálculo é simplificado pelo fato de que para cada linha de fluxo, a uma distância  $x$  da superfície, existem linhas de fluxo a distâncias iguais, com sinal contrário.

O resultado desses cálculos é mostrado na fig. VII.7, em VII.7b vemos o decréscimo na constante elástica efetiva.



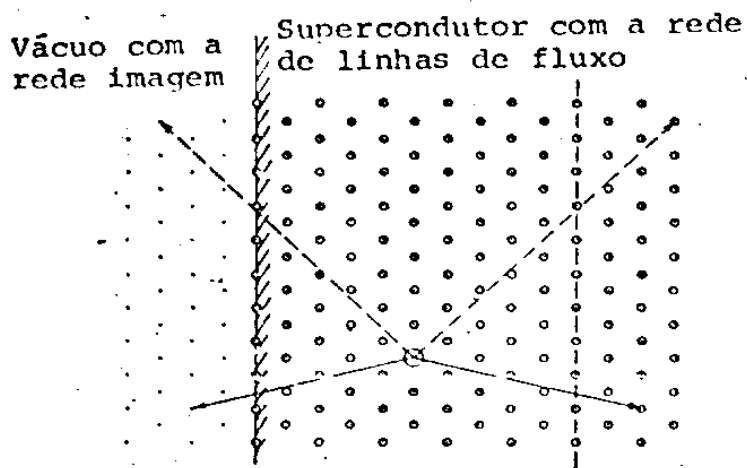


FIGURA VII.6- Supercondutor com rede de linhas de fluxo imagem. Esquema e fórmulas para cálculos das constantes elásticas (58).

E. H. Brandt (1969)

$$\begin{cases} C_{11} - C_{66} = K = \frac{n}{8} \sum_v \frac{d^2 V(r_v)}{dr_v^2} \cdot r_v^2 \\ C_{66} = \mu = \frac{n}{16} \sum_v \left[ \frac{d^2 V(r_v)}{dr_v^2} + \frac{3}{r_v} \frac{dV(r_v)}{dr_v} \right] \cdot r_v^2 \end{cases}$$

$$V_o(r) = -V_{o0}(r)$$

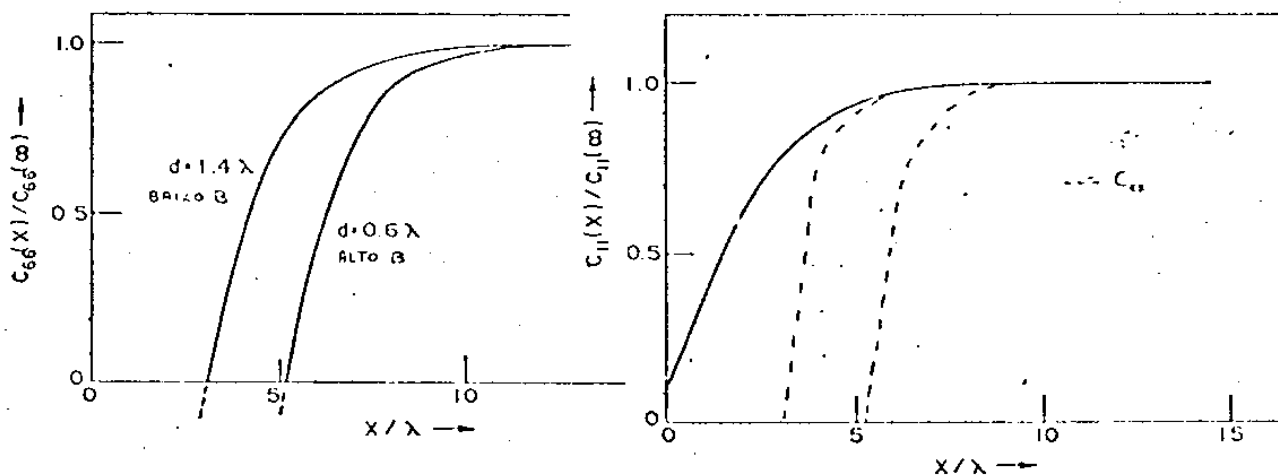


FIGURA VII.7- Variação espacial das constantes elásticas na proximidade da superfície, devido a rede de linhas de fluxo imagem(58).

Um outro mecanismo de decréscimo da constante elástica efetiva na proximidade da superfície é apontado por Brandt (60): Devido a variação brusca da tensão sobre as linhas de fluxo na superfície, as constantes elásticas só atingem o valor de equilíbrio a uma certa distância da superfície (da ordem de  $10^3 \lambda$ )

Alem desses dois mecanismos, existe ainda o apontado por Kramer e DasGupta(40), descrito no cap. 3. -Esses 3 mecanismos se somam; certamente de uma forma não linear, gerando um decréscimo bem acentuado da constante elástica efetiva.

Esse decréscimo na constante elástica efetiva da rede de linhas de fluxo gera uma maior efetividade dos centros de aprisionamento, segundo a fórmula de Labusch(13), mostrada no cap.II . O fato das linhas estarem inclinadas gera uma profundidade maior desse efeito. Em nossos resultados essa maior efetividade estende-se por uma região de até  $100\mu\text{m}$ , sugerindo alem dos mecanismos acima, um de maior profundidade, que não pudemos divisar.

#### IV. CONCLUSÃO

Os resultados aqui apresentados mostram que a corrente crítica, em alguns micrometros de distância da superfície, é determinada fundamentalmente pela interação das linhas de fluxo com as rugosidades superficiais e pelo grande aumento da efetividade de aprisionamento na sua proximidade.

O fato de supercondutores de alto campo poderem ser agora obtidos por técnica de difusão, poderá permitir brevemente a construção de cabos supercondutores microfilamentares, com filamentos de  $1\mu\text{m}$  de diâmetro; conferindo à superfície prioridade e importância absoluta na tecnologia dos cabos supercondutores.

APÊNDICE:

GASES EM NIÓBIO

1) TRATAMENTO TÉRMICO EM ALTO VÁCUO EM TEMPERATURA ELEVADA:

O principal gás residual em um ambiente em que foi feito vácuo por bomba de difusão é hidrogênio. Devido a falta da camada de óxido protetora, retirada no tratamento, nenhuma barreira se opõe a penetração do hidrogênio. O tipo de estrutura que o hidrogênio terá no nióbio dependerá da velocidade de resfriamento (61). Em nosso caso observamos que o hidrogênio difundiu sem formar precipitados, pois na curva de magnetização houve um aumento do campo crítico  $H_{C2}$  e apresentando-se bem reversível.

2) CONTAMINAÇÃO NA ATMOSFERA:

O nióbio oxida na atmosfera envolvendo oxigênio e nitrogênio, formando uma região de alta concentração de oxigênio e nitrogênio (com um aquecimento rápido de cerca de 400°C, essa região tem uma espessura de cerca de 1µm(47), difundidas uniformemente. Como observou Hoehlecke(49) essa camada aumenta a reversibilidade da curva de magnetização, implicando que não são formados compostos de alto campo crítico, como NbN e NbC. Aquecimento a 200°C por 15 minutos formou precipitados, pois houve um aumento na histerese magnética e nas correntes críticas.

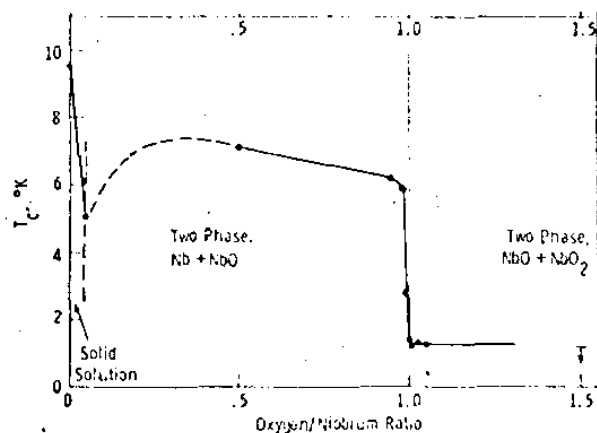
### 3) CONTAMINAÇÃO EM POLIMENTO QUÍMICO:

Hahn e Halama(1976) estudaram a contaminação superficial do nióbio após polimento químico semelhante ao nosso; eles encontraram que em uma camada mais externa de cerca de  $50 \text{ \AA}$  é formado o composto  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , não supercondutor. Em uma camada de  $50 \text{ \AA}$  mais interna coexistem  $\text{NbO}_2$  e  $\text{NbO}$ , que é supercondutor de temperatura crítica cerca de  $1,4\text{K}$ , e em outra camada de  $50 \text{ \AA}$  temos  $\text{NbO} + \text{Nb}$ , supercondutor com temperatura crítica de cerca de  $6$  a  $7 \text{ K}$ , e a seguir temos oxigênio intersticial, que pouco muda as propriedades supercondutoras do Nb.

Esses dados indicam que o aumento do gradiente crítico na proximidade da superfície não é devido só aos gases absorvidos, formando compostos de mais altas temperaturas e campo críticos do que o nióbio, como afirmou Das Gupta et al(54).

Isso foi observado quando a amostra sofreu oxidação anódica, ou serviu de catodo por um período muito grande(+ 36 horas) em eletrólise.

O diagrama de fase(63) supercondutor para o sistema Nb-O é mostrado abaixo.



## REFERÊNCIAS

- 1) W. Meissner e R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* 21 787(1933)
- 2) F. London e H. London, *Physica* 2 341(1935)
- 3) F. London(1950), *Superfluids*, Dover Publ. volII
- 4) F. London, *Phys. Rev.* 74 562(1948)
- 5) J. Bardeen, L. Cooper e J. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108 1175(1957)
- 6) A. B. Pippard, *Proc. Roy. Soc.* A203 210(1953)
- 7) V. L. Ginzburg e L. D. Landau, *JETP(USSR)* 20 1064(1950)
- 8) L. D. Landau e E. M. Lifshitz, *Physique Statistique*, Mir 1967
- 9) A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. JETP*, 5 1174(1957)
- 10) G. Zerweck, notas do curso 'Supercondutividade' Unicamp 1975
- 11) H. Kronmüller, *PIDMFPS\**
- 12) H. Strunk e U. Essmann, *Z. Metallk.* 60 367(1969)
- 13) R. Labusch, *Crys. Latt. Deffects* 1 1(1969)
- 14) A. M. Campbell, *PIDMFPS\**
- 15) P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* 9 309(1962)
- 16) J. Friedel, P. DeGennes e J. Matricon, *A. Phys. Lett.* 2 119(1963)
- 17) C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett.* 8 250(1962) e Y. B. Kim, C. F. Hempstead e A. R. Strnad, *Phys. Rev. Lett.* 9 306(1962)
- 18) H. Ullmaier, *Phys. Stat. Sol.* 17 631(1966)
- 19) H. Freyhardt, *Phil. Mag.* 23 345(1971)
- 20) A. M. Campbell, *J. Phys. C* 2 1492(1969)
- 21) G. Zerweck, *Phil. Mag.* 27 197(1973)
- 22) L. J. Barnes e H. J. Fink, *Phys. Lett.* 20 583(1966)
- 23) H. Ullmaier e W. Gauster, *J. App. Phys.* 37 4519(1966)
- 24) R. Easson e P. Hlawiczka, *J. Phys. D* 2 1477(1968)
- 25) D. Schweitzer e M. Garber, *Phys. Rev.* 160 348(1967)
- 26) K. Kwanitza e W. Winkler, *Z. Physik* 227 391(1969)
- 27) J. Evetts, *Phys. Rev.* B2 95(1970)
- 28) R. Flippen, *Phys Lett.* 24A 588(1967)
- 29) C. Furtado, *Cryogenics* 13 639(1973)
- 30) M. Ohmer e J. Heinrich, *J. Appl. Phys.* 44 1804(1973)
- 31) R. Bellau, *Phys. Lett.* 21 13(1966)
- 32) W. Joiner e G. Kuhl, *Phys. Rev.* 168 413(1968)
- 33) P. Swartz e H. Hart, *Phys. Rev.* 156 412,403(1967)
- 34) D. Morrison e R. Rose, *Phys. Rev. Lett.* 25 356(1970)
- 35) J. Lowell, *J. Phys. C* 2 372(1969)
- 36) A. DasGupta e E. Kramer, *Phil. Mag.* 26 779(1972)
- 37) J. Good e E. Kramer, *Phil. Mag.* 22 329(1970)
- 38) C. Bean e J. Livingston, *Phys. Rev. Lett.* 12 14(1964)

- 39) H. Fink, Phys. Rev. Lett. 14 309(1965)
- 40) E. Kramer e A. DasGupta, Phil. Mag. 26 769(1972)
- 41) J. Matricon e D. Saint-James, Phys. Lett. 24A 241(1967)
- 42) I. Kulik, Sov. Phys. JETP 28 461(1968)
- 43) W. Fietz, Rev. Scie. Instr. 36 1621(1965)
- 44) A. Brito, Relatorio a Fapesp, 1976(19)
- 45) O. Lima, Tese de mestrado, UNICAMP, 1977
- 46) D. Finnemore, T. Stromberg e C. Swenson, Phys. Rev. 149 231(1966)
- 47) J. Auer e H. Ullmaier, Phys. Rev. B7 136(1973)
- 48) J. B. Freitas, tese de mestrado, UNICAMP, 1975
- 49) S. Moelecke, tese de mestrado, UNICAMP, 1974
- 50) M. Kinter, I. Weissman e W. Stein, Appl. Phys. 41 828(1970)
- 51) A. Cottrell(1964), Theory of Crystal Dislocations
- 52) A. Pippard, Phil. Mag. 19 217(1969)
- 53) E. Brandt e U. Essmann, Phys. Lett. 51A 45(1975)
- 54) A. DasGupta et Al., J. Appl. Phys. 47 2146(1976)
- 55) D. Eckert e H. Handstein, Phys. Stat. Sol. a 37 171(1976)
- 56) A. Bodmer, Thesis, Stuttgart 1976
- 57) L. Schafe, P. Rossiter e W. Rachinger, Phys. Stat. Sol. b 74 785(1976)
- 58) G. Zerweck, A. Brito e O. Lima, Cong. Soc. Alemã de Física, 1977
- 59) E. Brandt, Phys. Stat. Sol. 35, 1027(1969)
- 60) E. Brandt, Phys. Stat. Sol. b 77 551(1976)
- 61) E. Sherwood, Rare Metals Handbook
- 62) H. Hahn e H. Halama, J. Appl. Phys. 47 4629(1976)
- 63) J. Hulm et al. J. Low Temp. Phys. 7 291(1972)
- 64) C. Herring, J. Phys. F 6 99(1976)
- 65) R. De Blois e W. DeSorbo, Phys. Rev. Lett., 12, 499(1964)

\* Proceedings of International Discussion Meeting on Flux Pinning  
in Superconductors, Alemanha 1974