

Efeitos da Superfície em Materiais Supercondutores

Marcos de Abreu Avila

*Este exemplar corresponde
à versão final da tese
de Mestrado defendida
pelo Sr. Marcos de Abreu Avila
e aprovada pela banca
examinadora.*

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" como pré-requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Unicamp, 30/05/96

Oscar Ferreira de Lima

Orientador:

Oscar Ferreira de Lima
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Campinas, fevereiro de 1996

UNIDADE IF
T/UNICAMP
Av55e
TOMBO BC/ 27912
PROC: 667/96
PREÇO R\$ 11,00
DATA 03/07/96
Nº PROC. M. 00089582-0 / M

IF/1026

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Av55e Avila, Marcos de Abreu
Efeitos da superfície em materiais super-
condutores / Marcos de Abreu Avila. -- Cam-
pinas, SP : [s.n.], 1996.

Orientador: Oscar Ferreira de Lima.
Dissertação (mestrado) - Universidade
Estadual de Campinas, Instituto de Física
"Gleb Wataghin".

1. Supercondutores - Propriedades magnéti-
cas. I. Lima, Oscar Ferreira de. II. Univer-
sidade Estadual de Campinas. Instituto de
Física "Gleb Wataghin". III. Título.



INSTITUTO DE FÍSICA
GLEB WATAGHIN

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE
MARCOS DE ABREU AVILA

DATA: 15 / 02 / 96

BANCA EXAMINADORA:

- Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima (Orientador)

- Prof. Dr. Wilson Airez Ortiz

- Prof. Dr. Sérgio Moehlecke

Aos meus pais,

pelo apoio incondicional

Sinceros agradecimentos

ao Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima, um orientador no sentido completo da palavra;

aos professores Sérgio Moehlecke, Yakov Kopelevich, Osvaldo Frederico Schilling e Said Salem Sugui Jr., pelas discussões, idéias e esclarecimentos fundamentais para este trabalho e para a minha formação profissional;

aos colegas do grupo de supercondutividade Rubens de Andrade Jr., Raquel de Almeida Ribeiro e Claudio Antonio Cardoso, pelo clima de amizade e companheirismo com que sempre desenvolvemos, em conjunto, os nossos trabalhos;

aos funcionários do LMBT Maria del Carmen Zulueta, Walter Antonio Valongo, Orival Florindo da Silva, Célia Maria Barbutti e Cleusa Barnabé, pelo apoio técnico e administrativo;

aos amigos do IFGW e de Campinas João Paulo e Elis, Manuel e Cristiane, Bajay, Pascoal, César, Cassius e todos aqueles que contribuíram para tornar estes anos no mestrado tão agradáveis.

Este trabalho foi parcialmente financiado pela FAPESP e CNPq.

Resumo

Apresentamos neste trabalho um estudo de alguns dos principais efeitos provocados pela presença de superfícies no comportamento magnético de materiais supercondutores. Detalhamos as mais importantes propriedades da supercondutividade superficial, um fenômeno básico primeiramente proposto em 1963 por Saint-James e de Gennes. Usando os cálculos de O. F. de Lima para a dependência com a temperatura da magnetização superficial e volumétrica, encontramos uma expressão que descreve o comportamento perto da transição da razão H_{C3}/H_{C2} entre os campos críticos superficial e volumétrico. Realizamos medidas de magnetização, com um magnetômetro SQUID de alta sensibilidade, em uma folha de tântalo com alta relação superfície/volume, e com suas superfícies principais orientadas paralelamente e perpendicularmente ao campo aplicado. Verificamos as principais características da supercondutividade superficial nestas medidas e determinamos a dependência com a temperatura da razão H_{C3}/H_{C2} para esta amostra. Fazendo um ajuste da expressão teórica a estes resultados, propusemos dois fatores que afetam o seu comportamento: a sensibilidade limitada do equipamento de medida e a recém proposta diferença entre as temperaturas críticas superficial e volumétrica a campo nulo $T_{C3}(0)$ e $T_{C2}(0)$. Estudamos também os efeitos da presença da superfície na dinâmica de fluxóides de supercondutores do tipo II devido à formação da barreira superficial de Bean-Livingston. Experiências de magnetização realizadas em amostras de nióbio com superfícies polidas e que tiveram esta superfície posteriormente lixada mostraram, através de uma análise comparativa, a influência desta barreira superficial que mostrou-se maior em baixas temperaturas e altos campos. Em curvas $M \times T$ e $M \times H$ aparece um comportamento irreversível, que diminui com o lixamento da superfície. Na linha de irreversibilidade aparece um comportamento reentrante, com esta linha seguindo o comportamento previsto por modelos volumétricos perto de $T_{C2}(0)$ e reencontrando-se com a linha $H_{C2}(T)$ em temperaturas mais baixas. O lixamento estende a região dominada pela resposta volumétrica. Em experiências de relaxação magnética, encontramos uma assimetria entre as curvas de entrada e saída de fluxo, que também diminui com o lixamento da superfície.

Abstract

We present in this work a study of some of the main effects caused by the presence of surfaces in the magnetic behavior of superconducting materials. We have detailed the most important properties of surface superconductivity, a basic phenomenon first proposed in 1963 by Saint-James and de Gennes. Using the calculations of O. F. de Lima for the temperature dependence of the surface and bulk magnetization, we derive an expression that describes the behavior near the transition of the ratio H_{C3}/H_{C2} , between the surface and bulk critical fields. Magnetization measurements were made, using a high sensitivity SQUID magnetometer, on a tantalum foil with high surface-to-volume ratio, and with the main surfaces set parallel and perpendicular to the applied field. The main characteristics of surface superconductivity were verified in these measurements and the dependence of the H_{C3}/H_{C2} ratio was determined for this sample. By fitting the theoretical expression to these results, we propose two factors which affect the behavior of this ratio: the limited sensitivity of the measuring system and the recently proposed difference between the surface and volume zero-field critical temperatures, $T_{C3}(0)$ and $T_{C2}(0)$. We have also studied the effects of surfaces on the vortex dynamics of type II superconductors, due to the formation of the Bean-Livingston surface barrier. Magnetization experiments were made on niobium samples with polished surfaces, which were later roughened with sandpaper, and showed by comparison the influence of this surface barrier. In $M \times T$ and $M \times H$ data an irreversible behavior appears, which decreases with the surface roughening. In the irreversibility line we found a reentrant behavior, since the line follows the behavior expected by bulk models near $T_{C2}(0)$, but returns to the $H_{C2}(T)$ line at lower temperatures. The surface roughening extends the region dominated by the bulk behavior. In magnetic relaxation experiments, we found an asymmetry between the curves for flux entry and exit, which also diminishes with the surface roughening.

Sumário

CAPÍTULO I - Introdução	1
CAPÍTULO II - Supercondutividade Superficial	3
1. Teoria de Ginzburg-Landau	4
1.1 O Campo Crítico Superior	8
2. Teoria de Saint-James e de Gennes	10
2.1 Campo Perpendicular	11
2.2 Campo Paralelo.....	12
2.3 Classificação dos Supercondutores.....	14
3. Dependência Angular de H_{C3}	16
4. Magnetização Superficial e Volumétrica	19
5. A Razão H_{C3}/H_{C2}	23
5.1 Desalinhamento do campo aplicado.....	23
5.2 Contato com outro material	23
5.3 Variação de $\kappa(T)$ perto da superfície	25
5.4 Irregularidades superficiais da ordem de $\xi(T)$	25
5.5 Comportamento na vizinhança da transição	26
5.6 Sensibilidade do equipamento de medida.....	27
CAPÍTULO III - Experimentos em Tântalo	29
1. Equipamento de Medida	30
1.1 Sistema de Detecção	31
1.2 Perfil do Campo Magnético.....	35
1.3 Remanência no Magneto	36
1.4 Controle de Temperatura	38
2. Procedimentos Experimentais	40
2.1 Magnetização \times Temperatura ($M \times T$)	40
2.2 Magnetização \times Campo Aplicado ($M \times H$).....	42
2.3 Suportes de Amostra.....	44

3. Caracterização das Amostras	46
3.1 Temperatura Crítica	49
3.2 Fator de Ginzburg-Landau	50
4. Resultados e Discussão	52
4.1 Curvas $M \times H$	52
4.2 Curvas $M \times T$	54
4.3 Diagrama $H \times T$	58
4.4 Razão H_{C3}/H_{C2}	60
CAPÍTULO IV - Barreira Superficial	63
1. Modelo de Bean-Livingston	63
2. Magnetização e Barreira Superficial	66
3. Linha de Irreversibilidade e Barreira Superficial	68
4. Relaxação Magnética e Barreira Superficial	70
4.1 Modelo de Bean	70
4.2 Escoamento Termicamente Ativado de Fluxóides	72
4.3 Influência da Barreira Superficial	74
CAPÍTULO V - Experimentos em Nióbio	78
1. Equipamento Experimental	78
1.1 Controle Alternativo de Temperatura no SQUID	79
2. Procedimentos Experimentais	82
2.1 Magnetização \times Campo e Temperatura	82
2.2 Relaxação Magnética	82
2.3 Suportes de Amostra	84
3. Caracterização das Amostras	84
4. Resultados e Discussão	86
4.1 Curvas $M \times T$	86
4.2 Linha de Irreversibilidade	88
4.3 Relaxação Magnética	89
CAPÍTULO VI - Conclusão	94

Introdução

Embora freqüentemente esquecidas, as superfícies de um material são uma característica sempre presente em qualquer tipo de investigação experimental na área de Física da Matéria Condensada. Mais do que isso, as superfícies são muitas vezes o objeto principal do estudo, sendo que existe um ramo específico da física dedicado a estas investigações, a Física de Superfícies. Em outras áreas, como na Ciência dos Materiais por exemplo, as superfícies ou interfaces têm em geral um papel de destaque, pois é através delas que ocorrem as interações químicas entre materiais, a difusão de gases em sólidos, a nucleação e o crescimento de diferentes fases, e outros fenômenos. Na área de Supercondutividade, a presença da superfície não recebeu grande destaque nas primeiras décadas após a descoberta do fenômeno no início do século. Com a clara perspectiva de diversas aplicações tecnológicas para o fenômeno, as atenções iniciais se voltaram principalmente para a descoberta de novos materiais, de temperaturas críticas e densidades de supercorrente mais altas, etc. Em paralelo, havia os que tentavam compreender os mecanismos da supercondutividade e descrever o comportamento supercondutor, mas também nestes casos as atenções eram principalmente voltadas para o volume do material, com exceção talvez da influência da forma das amostras. São exemplos destes estudos a teoria termodinâmica de Gorter e Casimir, a teoria eletrodinâmica de London, e uma das mais importantes teorias para a compreensão dos supercondutores do tipo II, a de Ginzburg e Landau de 1950. Tendo sido a primeira a contemplar a supercondutividade como um fenômeno quântico e a utilizar o conceito de “função de onda” para descrever o comportamento supercondutor, esta teoria estimulou a transferência para a área da supercondutividade de toda a herança conceitual e ferramental das áreas de Mecânica Quântica e Física do Estado Sólido. Já no início da década de 60 havia uma razoável compreensão das

principais características e propriedades de materiais supercondutores, principalmente devido à teoria BCS publicada em 1957 por Bardeen, Cooper e Schrieffer. Foi exatamente essa compreensão, somada ao fato de algumas amostras não seguirem o comportamento que se previa para elas, que levou alguns pesquisadores a voltarem sua atenção para a superfície dos materiais. Assim, a maneira pela qual a supercondutividade se manifestaria nas proximidades de uma superfície foi estudada em 1963 por Saint-James e de Gennes, e a maneira pela qual o fluxo magnético interagia com a superfície ao entrar ou sair da amostra foi estudada em 1964 por Bean e Livingston. Nos anos que se seguiram houve uma grande concentração de trabalhos baseados nestes dois modelos, e no início da década de 70 os efeitos básicos de superfície e interfaces em supercondutores estavam compreendidos. Houve uma diminuição do interesse na superfície a partir de meados da década, para o qual contribuiu também a atenção cada vez maior às aplicações tecnológicas dos materiais supercondutores. Quando em 1986 descobriu-se a nova classe das cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica (HTSC), a superfície dos supercondutores estava virtualmente esquecida, sufocada pela chamada “febre da supercondutividade” dos anos que se seguiram. Hoje, dez anos depois, podemos considerar que a febre baixou, acumulamos uma boa quantidade de conhecimento sobre estes materiais e novamente começaram a aparecer efeitos que não podem ser explicados pelas teorias volumétricas. Isto tem forçado muitos pesquisadores a fazerem quase que uma “redescoberta” da superfície dos materiais supercondutores e diversos trabalhos vêm sendo publicados nesta década sobre seus efeitos.

Motivados por este novo interesse na superfície de materiais supercondutores, vamos estudar neste trabalho os seus efeitos básicos à luz das teorias propostas na década de 60. Os capítulos II e III são dedicados à teoria de Supercondutividade Superficial de Saint-James e de Gennes, e os capítulos IV e V são dedicados à Barreira Superficial de Bean e Livingston. As principais propriedades destes fenômenos serão descritas e investigadas experimentalmente, e acrescentaremos também algumas contribuições inéditas referentes a comportamentos não reportados ou explicados anteriormente. No capítulo VI faremos uma conclusão com o resumo dos principais resultados do nosso trabalho.

Supercondutividade Superficial

O primeiro fenômeno de superfície que estudamos neste trabalho refere-se à nucleação da supercondutividade perto da superfície de um material. Como acontece freqüentemente na área da física de estado sólido, o desejo de se compreender um fenômeno dependente da rede cristalina leva à simplificação de se considerar as amostras como sendo infinitas, ou seja, desconsidera-se a existência de superfícies. Este tipo de simplificação certamente traz contribuições fundamentais para o entendimento dos fenômenos estudados, mas se os seus resultados são aplicados inapropriadamente a sistemas experimentais fora dos limites da simplificação, podem levar a erros na interpretação dos dados. Motivados pelo fato de que as amostras estudadas em supercondutividade não só têm dimensão finita, como em muitos casos possuem uma relação superfície/volume bastante elevada, queremos compreender de que maneira a presença das superfícies afeta a própria existência do estado supercondutor. A partir dessa compreensão, queremos verificar como as superfícies afetam as características supercondutoras mensuráveis da amostra, como os seus parâmetros críticos e a forma de suas curvas de magnetização. Neste capítulo, descrevemos brevemente as teorias fenomenológicas que levaram ao desenvolvimento do modelo de supercondutividade superficial (SS) de Saint-James e de Gennes, e em seguida discutimos algumas previsões resultantes deste modelo, a respeito do comportamento magnético de amostras supercondutoras.

1. Teoria de Ginzburg-Landau

Em 1937 Landau desenvolveu uma teoria para descrever transições de fase de 2ª ordem [Landau 37] baseada em três hipóteses fundamentais que, na linguagem da supercondutividade, podem ser resumidas no seguinte:

- a) existe um parâmetro de ordem Ψ complexo, característico de cada sistema, e que vai a zero ao se passar pela transição de fase;
- b) a energia livre do sistema pode ser descrita através de uma expansão em potências do parâmetro de ordem Ψ ;
- c) os coeficientes desta expansão são funções regulares da temperatura T , ou seja, podem ser expandidos em potências da temperatura T .

A partir destas três hipóteses, a energia livre por unidade de volume para o sistema pode ser escrita como:

$$F = F_N + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^4 + \dots \quad (\text{II.1})$$

Onde por questões de simetria só aparecem termos em potências pares de $|\Psi|$. Nesta equação F_N é a energia livre do estado normal, e os coeficientes $\alpha(T)$ e $\beta(T)$ apresentam as seguintes características:

- $\alpha(T)$ é sempre negativo abaixo da temperatura de transição T_0 , implicando que em primeira aproximação $F < F_N$, e se anula em $T = T_0$ ($F = F_N$ em T_0).

- a inclinação $d\alpha / dT$ permanece finita em T_0 e portanto na vizinhança da transição, onde α se torna pequeno, podemos assumir que o seu comportamento final é linear:

$$\alpha(T) = (T - T_0) \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_0} \quad (\text{II.2})$$

- $\beta(T)$ por outro lado é positivo e perto da transição pode ser considerado constante:

$$\beta(T) = \beta(T_0) \quad (\text{II.3})$$

Tomando-se os dois primeiros termos da expansão na equação (II.1), pode-se mostrar que existe um mínimo para a energia livre ($\delta F = 0$), abaixo da transição, para

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{II.4})$$

e nesta situação a energia livre toma a forma

$$F = F_N - \frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (\text{II.5})$$

Especificando agora a teoria de Landau para os supercondutores, a energia livre abaixo da transição é a do estado supercondutor F_S , que da teoria termodinâmica sabemos obedecer à relação

$$F_N - F_S = \frac{H_C^2(T)}{8\pi} \quad (\text{II.6})$$

que nos dá a energia necessária para levar o material do estado supercondutor para o estado normal à temperatura T . Comparando as equações (II.5) e (II.6) obtemos

$$H_C^2(T) = \frac{4\pi\alpha^2}{\beta} \quad (\text{II.7})$$

que nos dá a relação do campo crítico termodinâmico com os coeficientes da expansão (II.1). Note que pelas expressões (II.2) e (II.3), o comportamento final de $H_C(T)$ perto de T_0 é linear em T .

O desenvolvimento acima assume que o parâmetro de ordem Ψ é o mesmo ao longo de todo o material. Se Ψ tiver variação espacial dentro da amostra, então na expansão da energia livre temos que introduzir os termos com as derivadas espaciais de Ψ . O primeiro destes termos deve ser proporcional a $|\nabla\Psi|^2$, em associação com a mecânica quântica onde o termo de energia cinética é proporcional a ∇^2 . Neste contexto, a energia livre na vizinhança de uma transição de fase será uma integral da energia livre em cada ponto da amostra, e portanto dada por

$$f = \int_V F(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.8})$$

onde V é o volume da amostra e a energia livre por unidade de volume $F(\vec{r})$ é expandida como

$$F = F_N + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^4 + \gamma|\nabla\Psi|^2 + \dots \quad (\text{II.9})$$

Foi a partir desta equação que Ginzburg e Landau desenvolveram, em 1950, a teoria para descrever um supercondutor na presença de um campo magnético [Ginzburg e Landau 50]. Eles interpretaram o parâmetro de ordem Ψ como sendo uma espécie de “função de onda” para uma “partícula” com carga e^* e massa m^* . Ψ não é uma legítima função de onda da mecânica quântica pois em geral não obedece à equação de Schrödinger, mas isto pode ocorrer em alguns casos como veremos mais adiante. Com esta interpretação, o termo em $\nabla\Psi$ foi identificado como o termo do momento quântico generalizado de uma partícula sob campo magnético, e a expressão para a densidade de energia livre foi escrita como

$$F_s = F_N + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*\vec{A}}{c} \right) \Psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (\text{II.10})$$

onde \vec{A} é o potencial vetor do campo magnético local \vec{h} ($\vec{h} = \nabla \times \vec{A}$) e o termo $h^2 / 8\pi$ é a energia magnética associada com a exclusão do campo magnético do interior da amostra. Esta expressão foi inserida na equação (II.8) e em seguida foi minimizada a energia livre com relação a Ψ e \vec{A} ($\delta f(\Psi, \vec{A}) = 0$), resultando nas duas equações da teoria de Ginzburg-Landau:

$$\frac{1}{2m^*} \left[-i\hbar\nabla - \frac{e^*\vec{A}}{c} \right]^2 \Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0 \quad (\text{II.11})$$

$$\frac{\nabla \times \vec{h}}{4\pi} = \frac{\vec{j}}{c} = \frac{e^*\hbar}{2im^*c} (\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - \frac{(e^*)^2}{m^*c^2} \Psi^*\Psi\vec{A} \quad (\text{II.12})$$

A primeira equação permite calcular o parâmetro de ordem Ψ na presença de um campo magnético, e a segunda dá a distribuição de correntes pela amostra. Acreditando que os portadores da supercorrente deveriam ser elétrons, inicialmente Ginzburg e Landau adotaram os valores de e^* e m^* como os da carga e massa do elétron, e e m , mas posteriormente Gorkov mostrou [Gorkov 59], usando a teoria microscópica, que $e^* = 2e$, relacionado com a formação dos pares de Cooper como portadores da supercorrente. A massa m^* , por sua vez, aparece na teoria microscópica em um termo de proporcionalidade entre Ψ e Δ (o potencial de

emparelhamento) e pode ser deixada arbitrária. Convencionou-se neste caso adotar a massa eletrônica m . Com isso as equações de Ginzburg-Landau ficam:

$$\frac{1}{2m} \left[-i\hbar\nabla - \frac{2e\vec{A}}{c} \right]^2 \Psi + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0 \quad (\text{II.13})$$

$$\frac{\nabla \times \vec{h}}{4\pi} = \frac{\vec{j}}{c} = \frac{e\hbar}{imc} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{4e^2}{mc^2} \Psi^* \Psi \vec{A} \quad (\text{II.14})$$

A partir destas duas equações pode-se obter vários parâmetros e relações importantes para o estudo da supercondutividade. Costuma-se normalizar a primeira equação, adotando $f = \Psi/\Psi_0$, onde $\Psi_0 = (-\alpha/\beta)^{1/2}$ é a solução para o estado Meissner perfeito na ausência de campo aplicado (portanto o valor máximo de Ψ) e a partir dessa normalização surge um parâmetro natural $\xi(T)$, o comprimento de coerência, dado por

$$\xi(T) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m\alpha(T)} \right]^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

Este parâmetro define a distância sobre a qual ocorrem as variações de f (e portanto de Ψ). Na segunda equação, pode-se substituir em primeira aproximação $|\Psi|^2$ por Ψ_0^2 , e tomando-se o rotacional da mesma obtemos

$$\nabla \times \vec{j} = -\frac{4e^2}{mc} \Psi_0^2 \vec{h} \quad (\text{II.16})$$

que recupera a equação de London, resultante da sua teoria eletrodinâmica para a supercondutividade, e neste caso a profundidade de penetração $\lambda(T)$, que caracteriza a distância de decaimento do campo magnético externo a partir da superfície, fica determinada por

$$\lambda(T) = \left[\frac{mc^2}{16\pi e^2 \Psi_0^2} \right]^{1/2} \quad (\text{II.17})$$

Com estes dois comprimentos característicos $\lambda(T)$ e $\xi(T)$ define-se um terceiro parâmetro muito importante, o chamado fator de Ginzburg-Landau:

$$\kappa(T) = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (\text{II.18})$$

Este parâmetro adimensional pode ser relacionado com $H_C(T)$ usando-se as equações (II.4), (II.7), (II.15) e (II.17), resultando em

$$\kappa(T) = \sqrt{2} \frac{2e}{\hbar c} \lambda^2(T) H_C(T) \quad (\text{II.19})$$

ou, como Ginzburg e Landau originalmente o expressaram,

$$\kappa(T) = \frac{mc}{2e\hbar} \left(\frac{\beta}{2\pi} \right)^{1/2} \quad (\text{II.20})$$

Veremos mais tarde que $\kappa(T)$ pode ser usado para definir três diferentes tipos de supercondutores, com comportamentos magnéticos bastante distintos.

1.1 O Campo Crítico Superior

Pouco depois da descoberta da supercondutividade já se sabia que ela podia ser destruída com a aplicação de um campo magnético suficientemente alto. Gorter e Casimir, em sua teoria termodinâmica, definem o campo crítico termodinâmico $H_C(T)$, dado pela equação (II.6), como sendo aquele abaixo do qual se torna termodinamicamente favorável o aparecimento da supercondutividade. Muitos experimentos, porém, mostraram que certos materiais se mantinham supercondutores mesmo em campos bem acima de $H_C(T)$. Estes materiais foram chamados de supercondutores do tipo II e são caracterizados pela existência de dois campos críticos: o inferior $H_{C1}(T)$, que marca o fim do diamagnetismo perfeito (estado Meissner) e o superior $H_{C2}(T)$ quando todo o volume do material é levado ao estado normal. Entre estes dois campos ocorre o chamado estado misto, onde há penetração parcial de campo no material na forma de linhas quantizadas de fluxo magnético, os chamados fluxóides [Abrikosov 57].

Ginzburg e Landau calcularam $H_{C2}(T)$ notando que, perto da transição supercondutora, a magnitude do parâmetro de ordem Ψ deve ser pequena e portanto a equação (II.13) pode ser linearizada:

$$\frac{1}{2m} \left[-i\hbar\nabla - \frac{2e\vec{A}}{c} \right]^2 \Psi = -\alpha\Psi \quad (\text{II.21})$$

Além disso, devido à penetração quase total do campo magnético na amostra, o campo local \vec{h} já está bastante próximo do campo externo \vec{H} e podemos escrever $\nabla \times \vec{A} = \vec{H}$. Com isto a equação (II.21) torna-se formalmente idêntica à equação de Schrödinger para uma partícula de massa m e carga $2e$ movendo-se em um campo magnético constante \vec{H} . Como a nossa “partícula” deve estar ligada (confinada ao material), a solução desta equação é a de um movimento helicoidal, ou seja, se $\vec{H} = H\hat{z}$, ela realiza um movimento circular no plano perpendicular a \vec{H} com frequência

$$\omega = \frac{2eH}{mc} \quad (\text{II.22})$$

e caminha paralelamente a \vec{H} com velocidade v_z , de modo que os autovalores α_n da equação (II.21) são

$$\alpha_n = \frac{mv_z^2}{2} + \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \quad (\text{II.23})$$

Para encontrar o valor de H , substitui-se (II.22) em (II.23), obtendo

$$H = \frac{mc}{(2n+1)\hbar e} \left(-\alpha_n - \frac{mv_z^2}{2} \right) \quad (\text{II.24})$$

Estamos interessados no mais alto campo que satisfaz esta relação, e ele ocorre para o estado fundamental da equação (II.21), ou seja, para $n = 0$ e $v_z = 0$. Assim obtemos

$$H_{C2} = -\alpha \frac{mc}{\hbar e} \quad (\text{II.25})$$

que é o campo crítico superior procurado. Usando as equações (II.7), (II.20) e (II.25), encontramos uma importante relação entre o campo crítico superior e o termodinâmico:

$$H_{C2}(T) = \sqrt{2} \kappa(T) H_C(T) \quad (\text{II.26})$$

Note que, para amostras com $\kappa(T) > 1/\sqrt{2}$, o campo crítico superior H_{C2} é maior do que o termodinâmico H_C . Isto está relacionado com a mudança de sinal da energia de superfície α_{NS} , definida como

$$\alpha_{NS} = \int_V (F_S - F_{CD}) dV \quad (\text{II.27})$$

onde F_S é a real energia do estado supercondutor e F_{CD} é a energia hipotética do chamado estado “completamente diamagnético”, sem penetração de campo externo na amostra e sem variações do parâmetro de ordem. Para $\kappa(T) > 1/\sqrt{2}$, α_{NS} torna-se negativa, implicando em uma queda da energia com o aumento das interfaces normal-supercondutora. Combinando as equações (II.15) e (II.25) pode-se obter também a importante relação

$$H_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi^2(T)} \quad (\text{II.28})$$

onde $\Phi_0 = hc/2e = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G.cm}^2$ é o quantum de fluxo magnético.

2. Teoria de Saint-James e de Gennes

A teoria de Ginzburg-Landau explicou satisfatoriamente o comportamento de muitos materiais supercondutores em altos campos magnéticos, e ainda hoje é largamente utilizada com sucesso para modelar o comportamento destes materiais. No entanto, algumas das suas suposições básicas limitam a sua aplicabilidade e a teoria requer ajustes para melhor descrever comportamentos nas situações em que estas suposições deixam de valer. Em relação ao campo crítico superior, por exemplo, ainda havia amostras que apresentavam resposta diamagnética mesmo acima de $H_{C2}(T)$. O problema é que toda a teoria havia sido desenvolvida considerando-se amostras infinitas, isto é, desprezava-se efeitos de superfície. Em 1963, Saint-James e de Gennes abordaram este problema [Saint-James e de Gennes 63], considerando uma amostra semi-infinita no vácuo. Na interface separando um supercondutor de um isolante (ou do vácuo), a condição de contorno apropriada é

$$\left(-i\hbar\nabla - \frac{2e\vec{A}}{c} \right)_n \Psi = 0 \quad (\text{II.29})$$

onde n indica a componente normal à superfície de $\left(-i\hbar\nabla - (2e/c)\vec{A} \right)$. Como vimos anteriormente, este termo representa o momento quântico generalizado. Portanto, esta condição reflete o fato de que, na interface, os portadores de carga têm a componente do momento perpendicular à superfície nula, ou seja, não saem da amostra. Vamos usar esta

condição de contorno para novamente calcular o campo crítico superior, em duas configurações diferentes.

2.1 Campo Perpendicular

Aplicamos primeiramente um campo magnético externo $\vec{H} = H\hat{z}$ perpendicular à superfície, de modo que a amostra semi-infinita se encontra na região $z < 0$ (figura II.1). Escolhemos o potencial vetor $\vec{A} = Hx\hat{y}$ e assumimos novamente o campo local \vec{h} igual ao externo ($\nabla \times \vec{A} = \vec{H}$). Assim, a equação linearizada de Ginzburg-Landau (II.21) fica

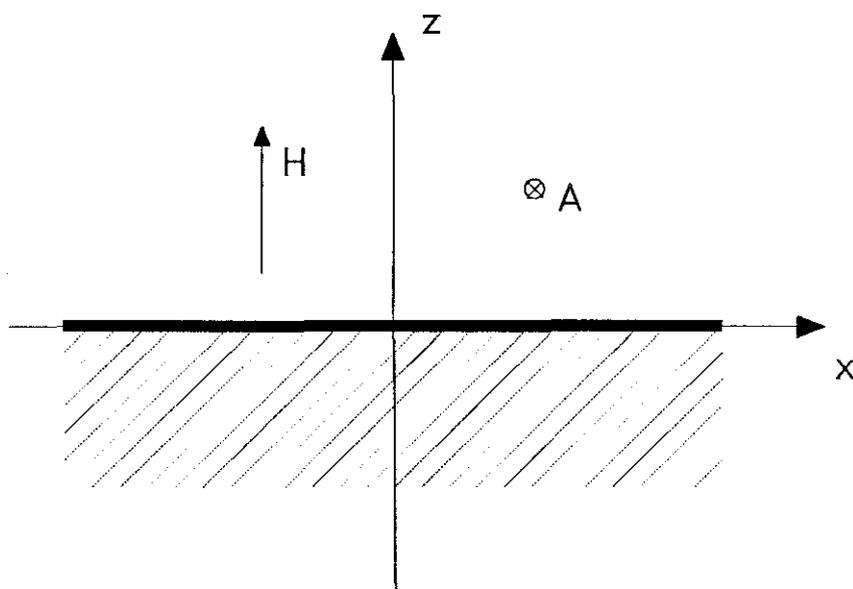


Figura II.1: Amostra semi-infinita colocada na região $z < 0$ do espaço. O campo magnético H é aplicado perpendicularmente à interface e o potencial vetor A é arbitrariamente escolhido na direção y .

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left[-i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{2e}{c} Hx \right]^2 \Psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} = -\alpha \Psi \quad (\text{II.30})$$

enquanto a condição de contorno fica

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (\text{II.31})$$

A solução geral deste problema é da forma

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x, y) \cos k_z z \quad (\text{II.32})$$

com $\Psi(x, y)$ sendo uma função de um estado ligado, e é fácil verificar que, substituindo (II.32) em (II.30), o problema se torna idêntico ao da amostra infinita. O menor autovalor, correspondente ao mais alto campo, é $\alpha = -(e\hbar/mc)H$, de onde $H = H_{C2}$. Ou seja, a nucleação da supercondutividade não é afetada quando o campo aplicado é perpendicular à superfície.

2.2 Campo Paralelo

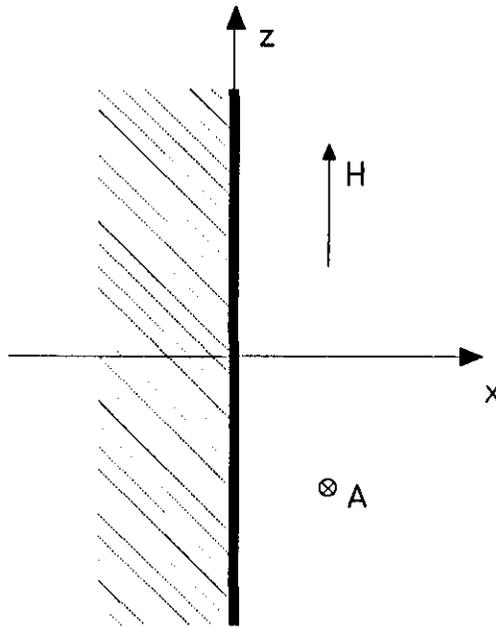


Figura II.2: Amostra colocada na região $x < 0$ do espaço. O campo magnético H é aplicado paralelamente à interface e o potencial vetor A é o mesmo do caso perpendicular.

Vamos agora aplicar o campo $\vec{H} = H\hat{z}$ paralelo à superfície. Escolhendo o potencial vetor \vec{A} igual ao anterior e colocando a amostra semi-infinita na região $x < 0$ (figura II.2), a equação linearizada (II.21) toma novamente a forma (II.30), só que a condição de contorno agora é

$$\left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)_{x=0} = 0 \quad (\text{II.33})$$

A solução geral do caso paralelo é da forma

$$\Psi(x, y, z) = e^{ik_x y} e^{ik_y z} f(x) \quad (\text{II.34})$$

e como estamos sempre interessados no menor autovalor podemos considerar $k_z = 0$, reduzindo (II.21) à equação unidimensional

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 f}{dx^2} + \frac{2e^2 H^2}{mc^2} (x - x_0)^2 f = -\alpha f \quad (\text{II.35})$$

com $x_0 = (\hbar c / 2eH)k_y$ e sujeito à condição de contorno

$$\left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0} = 0 \quad (\text{II.36})$$

Este problema tem novamente a forma da equação de Schrödinger para um oscilador harmônico com frequência de oscilação $\omega = 2eH/mc$, ponto de equilíbrio em x_0 , e com autovalor da forma

$$\alpha = -g(x_0) \frac{e\hbar}{mc} H \quad (\text{II.37})$$

Estando novamente interessados no mais alto campo, é preciso minimizar $g(x_0)$ e após algum cálculo pode-se mostrar que [Saint-James e de Gennes 63] $g(x_0) \geq 0.59010$, de modo que o mais alto campo de nucleação será

$$H = \frac{-\alpha}{0.59010} \frac{mc}{e\hbar} \quad (\text{II.38})$$

Encontra-se com isso o campo crítico superficial H_{C3} , dado por

$$H_{C3}(T) = 1.6946 H_{C2}(T) = 1.6946 \sqrt{2} \kappa(T) H_C(T) \quad (\text{II.39})$$

onde usou-se as relações (II.25) e (II.26). Portanto, quando o campo aplicado é paralelo à superfície, a supercondutividade aparece inicialmente na superfície, a um campo cerca de 1.7 vezes mais alto do que o do volume. Para ter uma melhor noção da localização espacial desta supercondutividade superficial, o parâmetro de ordem correspondente a essa solução pode ser calculado [Saint-James *et al* 69]:

$$\Psi(x, y) = e^{iy/\xi} e^{1/2[(x-\mu^2\xi)/\mu\xi]^2} \int_0^\infty u^{-(1+\mu^2)/2} e^{-[(x-\mu^2\xi)/\mu\xi]^2} du \quad (\text{II.40})$$

A figura II.3 mostra aproximadamente a variação do parâmetro de ordem Ψ perto da superfície, devido somente à presença da interface com o vácuo. Vemos que SS se manifesta em uma camada superficial da ordem de $\mu\xi(T)$, onde $\mu = \sqrt{g(x_0)} = \sqrt{0.5901} \approx 0.77$.

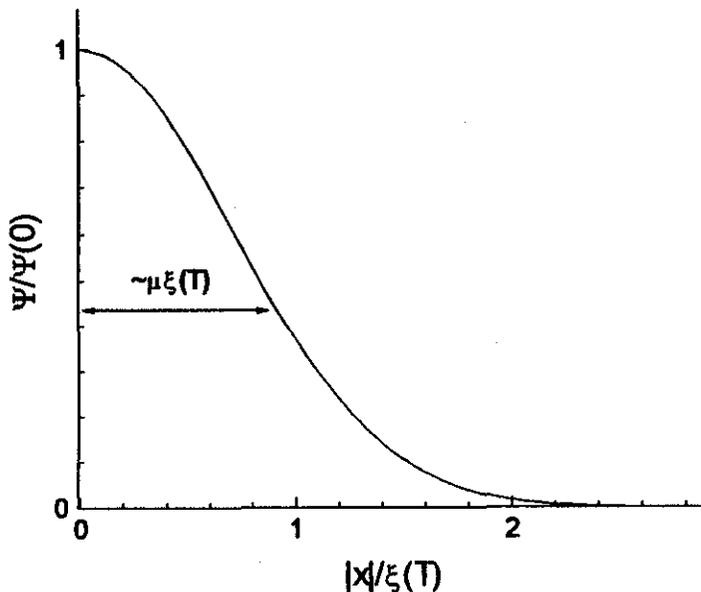


Figura II.3: Representação aproximada do decaimento do parâmetro de ordem Ψ dentro da amostra, mostrando a manifestação de SS em uma camada superficial da ordem de $\mu\xi(T)$.

2.3 Classificação dos Supercondutores

A equação (II.39), que relaciona os campos críticos H_{C3} , H_{C2} e H_C mostra que o fator de Ginzburg-Landau $\kappa(T)$ desempenha um importante papel nestas relações, pois é o seu valor, característico de cada amostra, que vai definir qual campo crítico é o mais alto. Podem ocorrer três casos:

$$a) \kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow H_{C3} > H_{C2} > H_C$$

Estes são os supercondutores do tipo II. Se decrescemos o campo magnético aplicado a partir do estado normal, a supercondutividade primeiramente nucleia nas superfícies (paralelas a H) em H_{C3} , depois no interior da amostra ao atingir H_{C2} . O campo crítico termodinâmico H_C não é uma grandeza física mensurável neste caso, mas pode ser

calculado indiretamente a partir da integração de curvas $M \times H$ e com o auxílio da equação (II.6).

$$b) \ 0.418 < \kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \Rightarrow H_{C3} > H_C > H_{C2}$$

Nesta faixa ocorrem os supercondutores do tipo I, com SS. Decrescendo o campo magnético aplicado a partir do estado normal, a SS nucleia nas superfícies paralelas em H_{C3} , e depois o material se torna inteiramente supercondutor em H_C . É interessante observar que $\kappa(T)$ tem um aumento de cerca de 20% entre $T = T_C$ e $T = 0$ [de Gennes 64] de modo que um material pode, com a queda da temperatura, passar de tipo I para tipo II.

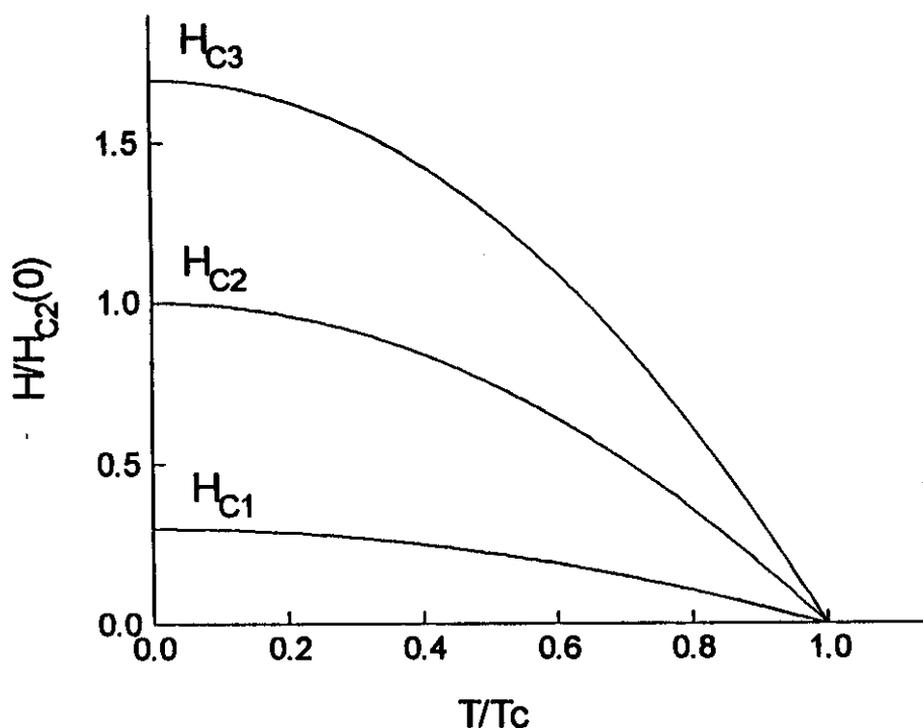


Figura II.4: Diagrama de fase $H \times T$ mostrando as três linhas $H_{C1}(T)$, $H_{C2}(T)$ e $H_{C3}(T)$. O comportamento de um material supercondutor depende da localização da linha $H_C(T)$ em relação a estas três.

$$c) \kappa < 0.418 \Rightarrow H_C > H_{C3} > H_{C2}$$

Estes são os supercondutores do tipo I onde não ocorre SS, isto é, a amostra passa diretamente do estado normal para o estado supercondutor completo. No entanto, nestes materiais H_{C3} e H_{C2} podem funcionar como campos limites de super-resfriamento. Quando o campo decrescente atinge H_C , a supercondutividade tende a nuclear em regiões localizadas da amostra, geralmente defeitos. No entanto, observou-se que em amostras suficientemente perfeitas pode-se descer o campo abaixo de H_C , enquanto a amostra ainda permanece no estado normal. Isto ocorre até H_{C3} , quando aparece SS, e ao atingir H_{C2} não há mais como sustentar o estado normal no interior da amostra. Aqui novamente pode aparecer o efeito de mudança de tipo, ou seja, devido ao aumento de $\kappa(T)$ com a queda da temperatura, aparece SS abaixo de uma dada temperatura enquanto acima dela isto não ocorre.

3. Dependência Angular de H_{C3}

Vimos que quando o campo aplicado é paralelo à superfície o campo crítico superficial H_{C3} é cerca de 70% mais alto do que o volumétrico H_{C2} , enquanto na configuração perpendicular $H_{C3} = H_{C2}$. É de se esperar, então, que se fizermos o ângulo θ entre o campo aplicado e a superfície variar entre $\theta = 0$ e $\theta = \pi/2$, H_{C3} deve decrescer progressivamente de $1.7 H_{C2}$ até H_{C2} . Após a publicação do trabalho de Saint-James e de Gennes, vários autores abordaram o problema da dependência angular. Em 1964 Tinkham encontrou a expressão [Tinkham 64]:

$$\left[\frac{H_{C3}(\theta)}{H_{C3}(0)} \cos \theta \right]^2 + \frac{H_{C3}(\theta)}{H_{C3}(\pi/2)} \sin \theta = 1 \quad (\text{II.41})$$

válida para filmes extremamente finos, e que tinha uma concordância apenas razoável com dados experimentais. O próprio Saint-James, em 1965, obteve com sucesso o comportamento da inclinação inicial ($\partial H_{C3} / \partial \theta$) perto de $\theta = 0$ [Saint-James 65].

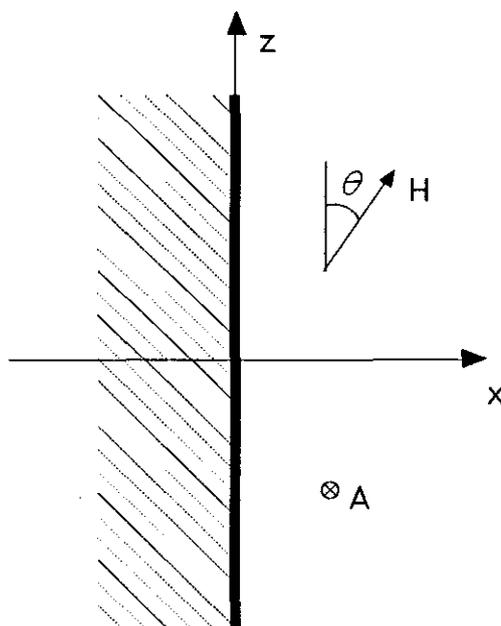


Figura II.5: Amostra semi-infinita com a interface formando um ângulo θ com o campo magnético aplicado H . O potencial vetor A é escolhido na direção y .

Em 1966, no entanto, Yamafuji *et al.* usaram a teoria de Ginzburg-Landau para obter uma expressão para $H_{C3}(\theta)$ que melhor descreve as observações experimentais em toda a faixa de θ [Yamafuji *et al* 66]. Começa-se com um procedimento semelhante ao original [Saint-James e de Gennes 63], ou seja, uma amostra semi-infinita na região $x < 0$ do espaço (x, y, z) . Aplica-se um campo \vec{H} no plano $(x, 0, z)$ formando um ângulo θ com a superfície (figura II.5) e adota-se o potencial vetor $\vec{A} = (0, Hx \cos \theta - Hz \sin \theta, 0)$. Com isso pode-se escrever o parâmetro de ordem como

$$\Psi(x, y, z) = \varphi(x, z)e^{iky} \quad (\text{II.42})$$

que substituído na equação de Ginzburg-Landau linearizada (II.21), resulta

$$\left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} \right) + h^2 [(x - x_0) \cos \theta - z \sin \theta]^2 \varphi = \alpha \varphi \quad (\text{II.43})$$

onde $h = H/H_{C3}$. Em seguida Yamafuji *et al.* propõem uma solução para φ na forma $\varphi(x, z) = F(x)G(z)$, onde G é convenientemente escolhido como

$$G(z) = \exp \left\{ -\frac{1}{2} h \sin \theta \left[z - \frac{1}{2} x_0 (1 - \sin \theta) \right]^2 \right\} \quad (\text{II.44})$$

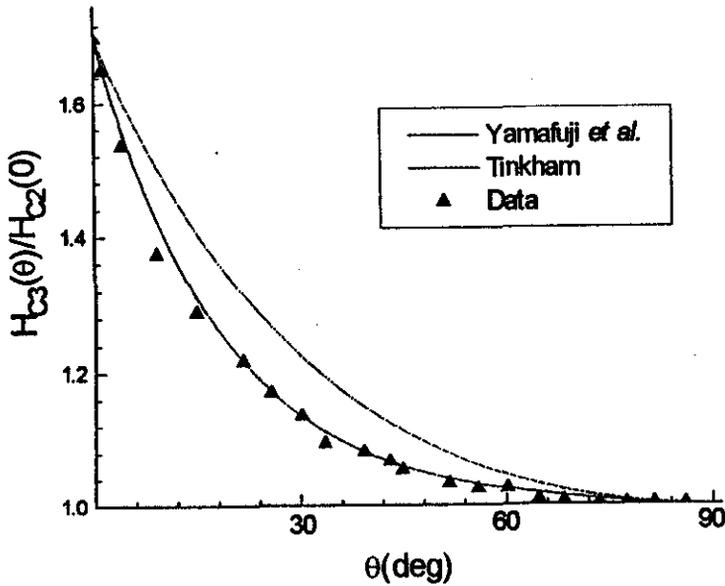


Figura II.6: Comparação da expressão de Yamafuji *et al.* (II.47) com a de Tinkham (II.41), mostrando o melhor ajuste da primeira a dados experimentais [Burger *et al* 65].

A escolha desta forma para $G(z)$ é tal que ele reproduz os resultados de Saint-James e de Gennes quando $\theta = 0$ e $\theta = \pi/2$. Substituindo (II.43) em (II.42) e integrando em z de $-\infty$ a $+\infty$, chega-se a uma equação diferencial simples para $F(x)$:

$$-\frac{d^2 F}{d\rho^2} + \left[E - \frac{1}{4} \rho^2 \right] F = 0 \quad (\text{II.45})$$

onde

$$E = 1/2h \cos \theta$$

e

$$\rho = \sqrt{2h \cos \theta} \left\{ x - x_0 \left[1 + \frac{1}{2} \tan \theta (1 - \sin \theta) \right] \right\}$$

Para obter o campo crítico, deve-se seguir o procedimento de encontrar o menor autovalor E que satisfaz a equação (II.45), obtendo a relação

$$h_{c3}^2 \cos^2 \theta x_0^2 \left[1 + \frac{1}{2} \tan \theta (1 - \sin \theta) \right]^2 = 1 - h_{c3} \sin \theta \quad (\text{II.46})$$

Falta apenas encontrar o valor de x_0 . Para isso pode-se usar o fato de a expressão (II.44) ser válida em $\theta = 0$ e aplicar a condição de contorno original (II.29), obtendo $x_0 = \mu^2 = 0.5901$. Argumentando que a contribuição do termo contendo $\tan^2\theta(1 - \sin\theta)^2$ é desprezível, Yamafuji *et al.* chegam à forma final

$$\left[\frac{H_{C3}(\theta)}{H_{C3}(0)} \cos\theta \right]^2 [1 + \tan\theta(1 - \sin\theta)] + \frac{H_{C3}(\theta)}{H_{C3}(\pi/2)} \sin\theta = 1 \quad (\text{II.47})$$

semelhante à de Tinkham, mas com um fator a mais $[1 + \tan\theta(1 - \sin\theta)]$ multiplicando o primeiro membro. Como mostra a figura II.6, esta modificação melhora sensivelmente o ajuste aos dados experimentais. A figura também deixa clara a forte dependência inicial de H_{C3} com θ , tal que, a apenas 30° de desalinhamento do campo aplicado com a superfície, a diferença de H_{C3} em relação a H_{C2} já caiu em 80%.

4. Magnetização Superficial e Volumétrica

Em 1992, O. F. de Lima discutiu a possibilidade da manifestação de SS nos novos materiais cerâmicos de alta temperatura crítica (HTSC), devida à natureza intrinsecamente granular da maioria das amostras, onde a razão superfície/volume fica realçada [de Lima 92]. Nesse trabalho, utilizou-se as expressões de magnetização superficial de Fink e magnetização volumétrica de Abrikosov para encontrar as dependências com a temperatura destas duas grandezas. Vamos detalhar o procedimento a seguir.

Em 1965 Fink e Barnes estudaram a existência de um *estado crítico superficial* entre H_{C3} e H_{C2} [Fink e Barnes 65]. Mostra-se neste trabalho que uma corrente persistente pode ser induzida na camada superficial da amostra, quando o interior está no estado normal, e que o momento magnético resultante pode ser diamagnético ou paramagnético, dependendo de se estar aumentando ou diminuindo o campo magnético aplicado, respectivamente. Os cálculos partem da expressão para a energia livre na teoria de Ginzburg-Landau (usando notação normalizada):

$$F_S - F_N = \int_V dV \left\{ (\vec{h} - \vec{H})^2 - |\Psi|^2 + \frac{|\Psi|^4}{2} + \left| \frac{i}{\kappa} \nabla\Psi + \vec{A}\Psi \right|^2 \right\} \quad (\text{II.48})$$

Porém, ao invés de procurar o menor estado de energia minimizando $F_S - F_N$ com relação a Ψ e \vec{A} (procedimento que leva às duas equações GL), assume-se que quando uma corrente persistente é induzida na superfície por uma mudança no campo aplicado, a camada superficial está em um estado excitado estável. Com isso, $F_S - F_N$ continua minimizado com relação a Ψ mas não em relação a \vec{A} . Define-se então a máxima corrente persistente que a camada superficial pode carregar como a corrente crítica superficial e o estado crítico superficial como sendo aquele para o qual $F_S - F_N = 0$. Com isso, tem-se novamente duas equações para as duas incógnitas Ψ e \vec{A} : a primeira equação GL (II.13), e a equação (II.48) com $F_S - F_N = 0$. Fink e Barnes resolvem este sistema e a resposta diamagnética resultante pode ser escrita aproximadamente como

$$4\pi M_S = -\frac{H_C}{\kappa} \left(\frac{\lambda}{L}\right)^{1/2} F(H/H_{C2}) \quad (\text{II.49})$$

onde $2L$ é a espessura da amostra e $F(H/H_{C2})$ é uma função numérica universal dependente apenas de H/H_{C2} para supercondutores de alto κ . Esta é a equação usada por de Lima para encontrar a dependência de M_S com a temperatura. Primeiramente, substitui-se a função numérica $F(H/H_{C2})$ por uma fórmula simples de interpolação, com erro menor do que 2% no intervalo de campos $0.6 \leq H/H_{C2} \leq 1.7$:

$$F(H/H_{C2}) = 2.56 \left(\frac{H}{H_{C2}}\right)^{-2/3} - 1.80 \quad (\text{II.50})$$

Toma-se agora as dependências com a temperatura reduzida $t = T/T_C(0)$ de κ , H_C e λ .
Da teoria de dois fluidos

$$\lambda(T) = \lambda_0 (1 - t^4)^{-1/2} \quad (\text{II.51})$$

O comprimento de correlação tem uma dependência com a temperatura do tipo

$$\xi(t) = \xi_0 (1 - t)^{-\nu} \quad (\text{II.52})$$

onde o expoente crítico ν normalmente assume o valor 1/2, de acordo com a teoria de campo médio. No nosso caso, porém, como estamos interessados na região próxima a T_C ,

correções devidas a flutuações críticas do parâmetro de ordem [Bulaevskii *et al* 88] levam a um expoente mais apropriado de $\nu = 2/3$. O fator de Ginzburg-Landau pode ser escrito como:

$$\kappa(T) = \frac{2\pi\sqrt{2}H_{c0}\lambda_0}{\Phi_0(1+t^2)} \quad (\text{II.53})$$

e o campo crítico termodinâmico tem a conhecida dependência parabólica:

$$H_c(T) = H_{c0}(1-t^2) \quad (\text{II.54})$$

Inserimos agora as equações (II.50) a (II.54) na equação (II.49), e após algumas simplificações obtemos

$$M_s(T) \approx \frac{(1+t^2)^2(1-t)^{2/3}}{(1-t^4)^{1/4}} \left[A_H(1-t)^{8/9} + 1 \right] B \quad (\text{II.55})$$

onde os fatores A_H e B são dados por

$$A_H \approx -1.423 \left(\frac{H_{c2}(0)}{H} \right)^{2/3} \quad B \approx 4.33 \times 10^{-4} \frac{\Phi_0^3}{\xi_0 \lambda_0^{7/2} H_{c0}^2 L^{3/2}} \quad (\text{II.56})$$

Já a magnetização volumétrica é obtida usando-se a expressão da teoria de Abrikosov [Abrikosov 57]:

$$4\pi M_V = \frac{H_{c2} - H}{[2\kappa^2 - 1]\beta} \quad (\text{II.57})$$

com $\beta = 1.16$ para uma rede triangular de fluxóides. Novamente usando as dependências apropriadas com a temperatura de H_{c2} e κ , obtemos usando $t_2 = T / T_{c2}$:

$$M_V(t_2) \approx (1+t_2^2)^2 \left[C(1-t_2)^{4/3} + D_H \right] \quad (\text{II.58})$$

onde os fatores C e D_H valem

$$C \approx -8.02 \times 10^{-5} \frac{\Phi_0^3}{\xi_0^2 \lambda_0^4 H_{c0}^2 \beta} \quad D_H \approx 5.04 \times 10^{-4} \frac{\Phi_0^2 H}{\lambda_0^4 H_{c0}^2 \beta} \quad (\text{II.59})$$

(Obs: no trabalho original [de Lima 92] foi usado o expoente $\nu = 1/2$ em (II.52) para o cálculo de $M_I(t_2)$, mas posteriormente decidimos que o expoente $\nu = 2/3$ era o mais correto. Isto afeta muito pouco o comportamento das expressões resultantes.)

Ref.	Method and Specimen Form	Material	Type	Results
1	R ; B	Pb + (0.03-6.6% In)	I II	Qualitative agreement
2	R ; B	In + Sn (Doidge) Pb + (15-65% Tl)	I II	Agreement to $\pm 20\%$ $H_{c3}/H_{c2} = 1.64 \pm 0.08$
3	R ; B	50% Nb + 50% Ta Pb + (17% In) (Pb-In) + Cu-plate	II II II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.71$ $H_{c3}/H_{c2} = 1.96$ $H_{c3}/H_{c2} = 1.15$
4	M ; Fi, Fo	Pb + (4-10% Tl)	II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.69 \pm 0.02$
5	R, μ (600 c/s); Fi	Sn + (6% In)	II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.67$
6	R ; B	In + (2-6% Pb)	II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.86$
7	R (23 kMc/sec); B	50% Pb + 50% Tl 83% Pb + 17% In	II II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.4-1.9$ $H_{c3}/H_{c2} = 1.6 \pm 0.1$
8	R ; B	In + 6% Pb (In-Pb) + Cu-plate	II II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.86$ $H_{c3}/H_{c2} = 1.15$
9	Tunnel, Fi	Pb + (5-14% Tl)	II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.69$
10	R (23 kMc/sec); B	Pb + 1% Tl	I	$H_{c3}/\sqrt{2\kappa H_c} = 1.9$
11	χ, χ' (18-100 c/s); B	Pb + (0.1-5% Bi)	I	$H_{c3}/\sqrt{2\kappa H_c} = 1.86$
12	μ (10 ⁹ c/s); B	Pb + (5-20% Tl)	II	$H_{c3}/H_{c2} = 1.75 \pm 0.02$

Legend: R = resistance; μ = permeability; χ, χ' = real and imaginary part of susceptibility; B = bulk; Fi = film; and Fo = foil, M = Magnetization.

1. W. F. DRUYVESTEYN, D. J. VAN OOIEN and T. J. BERBEN, *Rev. Mod. Phys.* 36, 58 (1964).
2. G. BON MARDION, B. B. GOODMAN and A. LACAZE, *Phys. Letters*, 8, 15 (1964).
3. C. F. HEMPSTEAD and Y. B. KIM, *Phys. Rev. Letters*, 12, 145 (1964).
4. W. J. TOMASCH and A. S. JOSEPH, *Phys. Rev. Letters*, 12, 148 (1964).
5. J. P. BURGER and E. GUYON, *Contribution to type II superconductors conference*, Cleveland, (Ohio), 1964.
6. S. GYGAX, J. L. OLSEN and R. H. KROPSCHOT, *Phys. Letters*, 8, 228 (1964).
7. M. CARDONA and M. B. ROSENBLUM, *Phys. Letters*, 8, 308 (1964).
8. S. GYGAX and R. H. KROPSCHOT, *Phys. Letters*, 9, 91 (1964).
9. W. J. TOMASCH, *Phys. Letters*, 9, 104 (1964).
10. B. ROSENBLUM and M. CARDONA, *Phys. Letters*, 9, 220 (1964).
11. M. STRONGIN, A. PASKIN, D. G. SCHWEITZER, O. F. KAMMERER and P. P. CRAIG, *Phys. Rev. Letters*, 12, 442 (1964).
12. H. R. HART, Jr. and P. S. SWARTZ, *Phys. Letters*, 10, 40 (1964).

Tabela II.1: Resumo dos resultados experimentais para a razão H_{c3}/H_{c2} compiladas por Serin e mostradas no livro *Type II Superconductivity* [Saint-James et al 69].

5. A Razão H_{C3}/H_{C2}

Em seu desenvolvimento original, Saint-James e de Gennes previram a nucleação de SS em um campo crítico H_{C3} cerca de 1.7 vezes superior a H_{C2} , para superfícies paralelas ao campo aplicado (equação II.39). Esta era uma previsão relativamente simples de ser verificada e, pouco depois de sua publicação, vários trabalhos experimentais foram realizados por diversos grupos para verificar a sua validade. Alguns destes resultados estão listados na tabela (II.1), extraída do livro *Type II Superconductivity* [Saint-James *et al* 69]. Com isso, a razão $h = H_{C3}/H_{C2}$ acabou se tornando uma espécie de “assinatura” da manifestação de SS em uma amostra. Mas, como já ficou aparente nesta lista, havia uma razoável dispersão em torno do valor 1.7, indicando que devem existir outros fatores influenciando este resultado. Analisamos a seguir alguns desses fatores, incluindo algumas contribuições do nosso grupo.

5.1 Desalinhamento do campo aplicado

Um primeiro fator trivial já foi descrito: como H_{C3} é fortemente dependente do ângulo formado entre a superfície e o campo aplicado, qualquer desalinhamento nesta configuração acaba levando a uma redução no valor de h . Por exemplo, usando a expressão de Yamafuji *et al.* (II.47), a apenas 3° de desalinhamento do campo a razão já está reduzida para $h = 1.58$. No entanto, mesmo para superfícies bem alinhadas podem ocorrer desvios, e o desalinhamento não pode explicar a existência de valores acima de 1.7.

5.2 Contato com outro material

Um segundo fator importante é que no desenvolvimento original assumiu-se uma interface da amostra com o vácuo. Isto é fundamental para se poder aplicar a condição de contorno (II.29), que garante a permanência dos portadores dentro da amostra. Se esta superfície estiver em contato com outro material, principalmente se este material for bom condutor, é razoável esperar que os portadores possam avançar para além da superfície supercondutora, e de alguma forma H_{C3} deve ser afetado. Realmente, se assumirmos uma interface semelhante à figura II.2, mas de um material supercondutor S em contato com outro material (vamos nos referir a este como N, embora ele também possa ser outro

supercondutor), pode-se mostrar que a condição de contorno apropriada neste caso é [de Gennes 64]:

$$\left(\frac{1}{\Psi}\right)\left(\frac{d\Psi}{dx}\right)_{x=0} = \frac{1}{b} \quad (\text{II.60})$$

onde b , o chamado comprimento de extrapolação, dá uma medida de até onde os portadores conseguem avançar sobre o outro material. Hurault usou esta condição para mostrar que b deve obedecer à relação [Hurault 66]:

$$\frac{1}{b^2} = \frac{1}{\gamma^2 - 1} \left(\frac{1}{\xi_S^2} + \frac{1}{\xi_N^2} \right) \quad (\text{II.61})$$

Nesta equação $\gamma = \sigma_S/\sigma_N$ é a razão entre a condutividade do lado S quando ele está no estado normal, e a condutividade do lado N. ξ_S é o comprimento de correlação do lado S e ξ_N é o do lado N. É fácil ver que a equação (II.61) não admite soluções para b quando $\gamma < 1$. Isto significa que quando a condutividade do supercondutor (no estado normal) é menor do que a do outro material, SS é totalmente suprimida e $H_{C3} = H_{C2}$. Para $\gamma > 1$, Hurault mostrou que $h(T)$ assume valores entre 1.0 e 1.7, conforme mostra a figura (II.7) extraída do seu artigo.

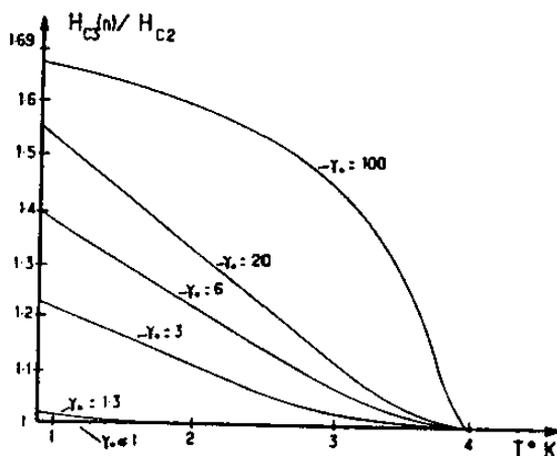


Figura II.7: Valores teóricos da razão H_{C3}/H_{C2} versus temperatura no sistema InBi/Zn ($T_C = 4K$), para diversos valores do parâmetro γ [Hurault 66].

5.3 Variação de $\kappa(T)$ perto da superfície

Este terceiro fator, o primeiro capaz de explicar a existência de valores acima de 1.7, tem uma conceituação bastante simples. O fator de Ginzburg-Landau $\kappa(T)$ está relacionado com o livre caminho médio dos portadores, e portanto diretamente afetado pela presença de defeitos na rede. Como a região superficial de um material tende a ser mais susceptível ao aparecimento de defeitos, como os resultantes de ataques químicos, contaminação por outros elementos, difusão intersticial de gases, tensões mecânicas, etc., pode ocorrer uma elevação no valor de $\kappa(T)$ nesta região superficial e uma conseqüente elevação nos campos críticos H_{C3} e H_{C2} na região superficial. Neste caso, a amostra deve na verdade ser entendida como dois supercondutores: um interno, com fator GL $\kappa_1(T)$, envolto por um externo com fator GL $\kappa_2(T) > \kappa_1(T)$. O aparecimento de valores acima de 1.7 resulta então de se interpretar erroneamente o início da transição como sendo em H_{C3} da região 2, e a transição volumétrica como sendo em H_{C2} da região 1.

5.4 Irregularidades superficiais da ordem de $\xi(T)$

Este fator foi proposto por Rothwarf [Rothwarf 67], baseado na constatação de que, em filmes muito finos (espessura da ordem de ξ), o campo crítico na configuração paralela pode ser escrito como [Abrikosov 65]:

$$H(d) = 3.46 \left(\frac{\xi}{d} \right) H_{C2} \quad (\text{II.62})$$

onde d é a espessura do filme. Desta forma, $H(d)$ irá superar H_{C3} quando $d < 2.04\xi$. A relevância disto para amostras espessas é que mesmo em uma superfície aparentemente polida podem existir irregularidades na escala de $\xi(T)$ (10 a 100 nm para os materiais convencionais). Nestes pequenos caroços e cavidades pode então haver a nucleação de supercondutividade acima de H_{C3} .

5.5 Comportamento na vizinhança da transição

Diversos trabalhos experimentais já mostraram comportamentos distintos da dependência de $h(T)$ com a temperatura. Uma característica marcante dos dados experimentais, no entanto, é que parece haver uma divergência para $+\infty$ quando T se aproxima de T_C [Maloney *et al* 70] [de Lima 92]. Esta divergência parece não depender do comportamento de $h(T)$ em temperaturas mais baixas, no sentido de que às vezes $h(T)$ vem diminuindo com o aumento da temperatura e depois diverge, outras vezes já está aumentando antes de divergir. Nos trabalhos onde não aparece a divergência, os dados não chegam suficientemente perto de T_C [Boykin e Bergeron 74], de modo que ela ainda poderia estar presente. Este fenômeno ficou sem explicação por bastante tempo, mas acreditamos que uma possível causa seja a recentemente calculada diferença, da ordem de 0,5% entre as temperaturas críticas superficial e volumétrica a campo zero, tal que $T_{C3}(0) > T_{C2}(0)$ [Pierson e Valls 92]. O desenvolvimento assume este valor da diferença como um limite superior para amostras com ξ pequeno. Esta diferença implica que, em um diagrama $H \times T$ como a figura II.4, as linhas $H_{C3}(T)$ e $H_{C2}(T)$ na verdade não se encontram em T_C . Já que $h(T)$ é obtido pela razão entre estas duas linhas para cada valor de temperatura, o fato de $H_{C2}(T)$ chegar a zero enquanto $H_{C3}(T)$ ainda tem valor positivo leva a uma divergência neste ponto. No contexto das expressões para magnetização superficial (II.56) e volumétrica (II.58), mostramos a seguir que esta divergência surge de maneira natural.

Por definição, H_{C3} e H_{C2} são os valores de campo magnético nos quais as magnetizações superficial e volumétrica, respectivamente, desaparecem. Portanto, é fácil ver na equação (II.56) que, fazendo-se $M_S(T) = 0$, o campo H contido no parâmetro A_H (II.57) será H_{C3} . De maneira equivalente, fazendo-se $M_V(T) = 0$ na expressão (II.58), o campo H contido em D_H (II.59) torna-se H_{C2} . Isolando cada um destes termos:

$$H_{C3}(t) = 1.7H_{C2}(0)(1-t)^{4/3} \quad (\text{II.63})$$

$$H_{C2}(t_2) = \frac{2\pi\xi_0^2}{\Phi_0}(1-t_2)^{4/3} \quad (\text{II.64})$$

de modo que a razão entre eles é

$$h(t) = 1.7 \left(\frac{1-t}{1-t_0} \right)^{4/3} \quad (\text{II.65})$$

onde $t_0 = T_{C3}(0) / T_{C2}(0)$ poderá assumir valores pouco acima de 1, conforme discutido acima. A figura II.8 mostra o comportamento desta expressão perto de T_C .

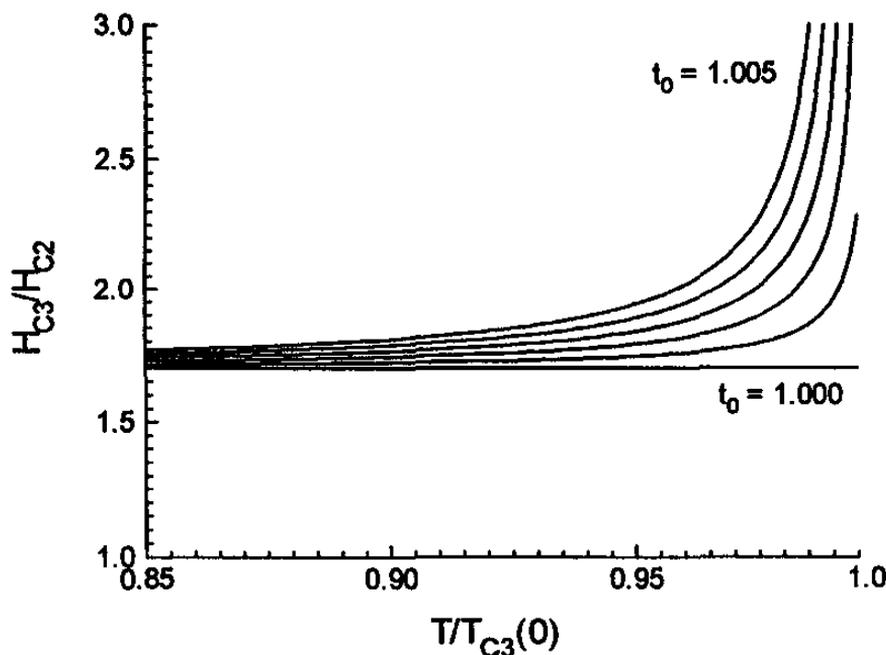


Figura II.8: Comportamento da expressão (II.65) perto da transição para a razão $t_0 = T_{C3}(0) / T_{C2}(0)$. Cada curva representa um passo de $\Delta t_0 = 0.001$ em relação à curva vizinha.

5.6 Sensibilidade do equipamento de medida

O desenvolvimento da seção anterior resulta em uma expressão que admite somente valores acima de 1.7, conforme mostrado na figura II.8. Mostramos agora um último fator que pode causar a diminuição do valor de $h(T)$: a sensibilidade limitada de um sistema experimental à resposta diamagnética da amostra, proposta pelo nosso grupo [de Lima *et al* 94]. Devido a este tipo de limitação, a resposta diamagnética de um supercondutor será considerada nula quando atingir o limite de sensibilidade da medida. Particularmente no caso de experimentos de magnetização superficial, as curvas de magnetização tornam-se arredondadas perto da transição, atingindo a linha de estado normal de maneira assintótica, de modo que a influência deste fator pode ser bastante relevante. Novamente partindo das expressões (II.56) e (II.58), seguimos um procedimento semelhante ao da seção anterior, exceto que introduzimos o

parâmetro μ como sendo o menor sinal mensurável de um sistema experimental, e interpretamos o campo crítico H_{C3} como sendo aquele em que a magnetização superficial atinge o valor $-\mu$. Desta forma, a nova expressão para a razão $h(t)$ fica:

$$h(t) = 1.7 \left(\frac{1-t}{1-tt_0} \right)^{4/3} [1 + Ef(t)]^{-3/2} \quad (\text{II.66})$$

onde $f(t)$ e E são dados por

$$f(t) = \frac{(1-t^4)^{1/4}}{(1+t^2)^2 (1-t)^{2/3}} \quad E = \frac{\mu}{B} = \frac{\mu \xi_0 \lambda_0^{7/2} H_{C0}^2 L^{3/2}}{4.33 \times 10^{-4} \Phi_0^3} \quad (\text{II.67})$$

a expressão (II.66) mostra um bom ajuste tanto para uma amostra de pó de nióbio, como para um pó e um cilindro sinterizado de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mostrados na figura II.9

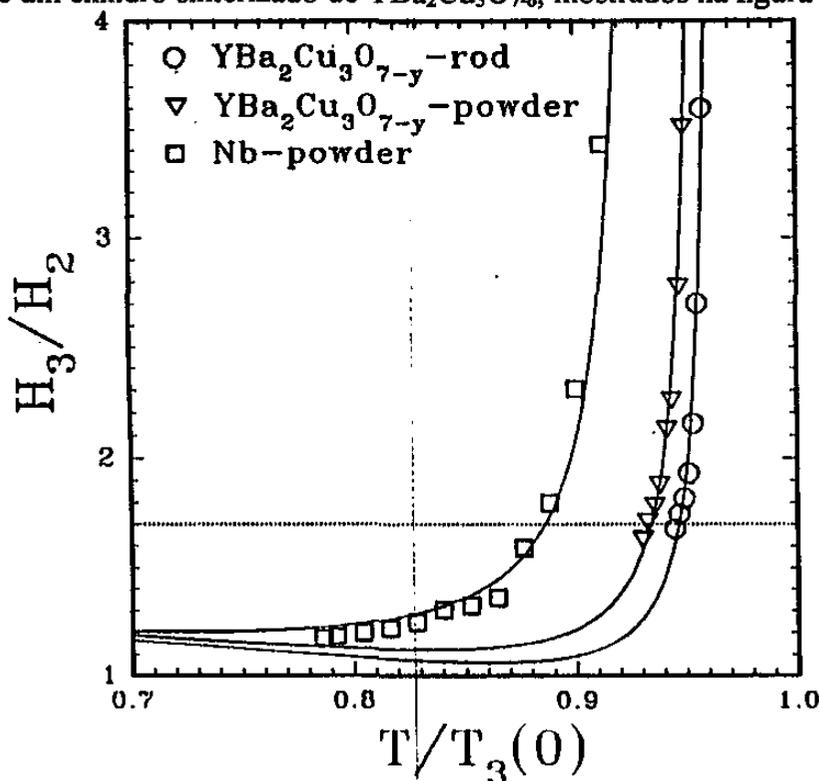


Figura II.9: Comportamento de $h(t)$ para diferentes amostras granulares [de Lima *et al* 94].

Experimentos em Tântalo

Pouco depois do desenvolvimento das teorias sobre SS, várias experiências foram conduzidas por diversos pesquisadores, que verificaram suas características básicas. A tabela II.1, do capítulo anterior, lista alguns destes estudos. A maioria delas foram feitas usando técnicas de medida de resistividade, em amostras cilíndricas de chumbo, estanho, índio e suas ligas. A medida de resistividade em geral envolve passar uma pequena corrente de um lado a outro da amostra e medir a tensão resultante, também nos dois extremos da amostra. Um dos problemas resultantes do uso desta técnica é que, sendo uma propriedade de transporte, para detectar mudanças na resistividade de uma amostra devidas ao aparecimento de supercondutividade, é preciso haver a percolação da corrente de medida através da amostra (ou pelo menos através da região perto da superfície que é por onde a corrente flui). Já em medidas de magnetização, basta haver a nucleação de supercondutividade em algum ponto da amostra que o equipamento pode em princípio medi-lo, ficando limitado apenas pela sua sensibilidade a variações de momento magnético. O nosso trabalho experimental referente a SS foi todo conduzido em amostras de tântalo e utilizando medidas de magnetização realizadas em um magnetômetro comercial com sensor SQUID (dispositivo supercondutor de interferência quântica) de alta sensibilidade (cerca de 10^{-7} emu). Neste capítulo, detalhamos inicialmente as principais características deste equipamento, mostramos os procedimentos utilizados para aquisição dos dados experimentais, caracterizamos as amostras utilizadas e em seguida passamos à análise e discussão destes dados.

1. Equipamento de Medida

O equipamento de medida utilizado nas nossas experiências foi um magnetômetro com sensor SQUID produzido pela QUANTUM DESIGN, modelo MPMS-5 (figura III.1). Ele possui um magneto supercondutor capaz de produzir campos no intervalo de $-55 \text{ kOe} < H < +55 \text{ kOe}$, e

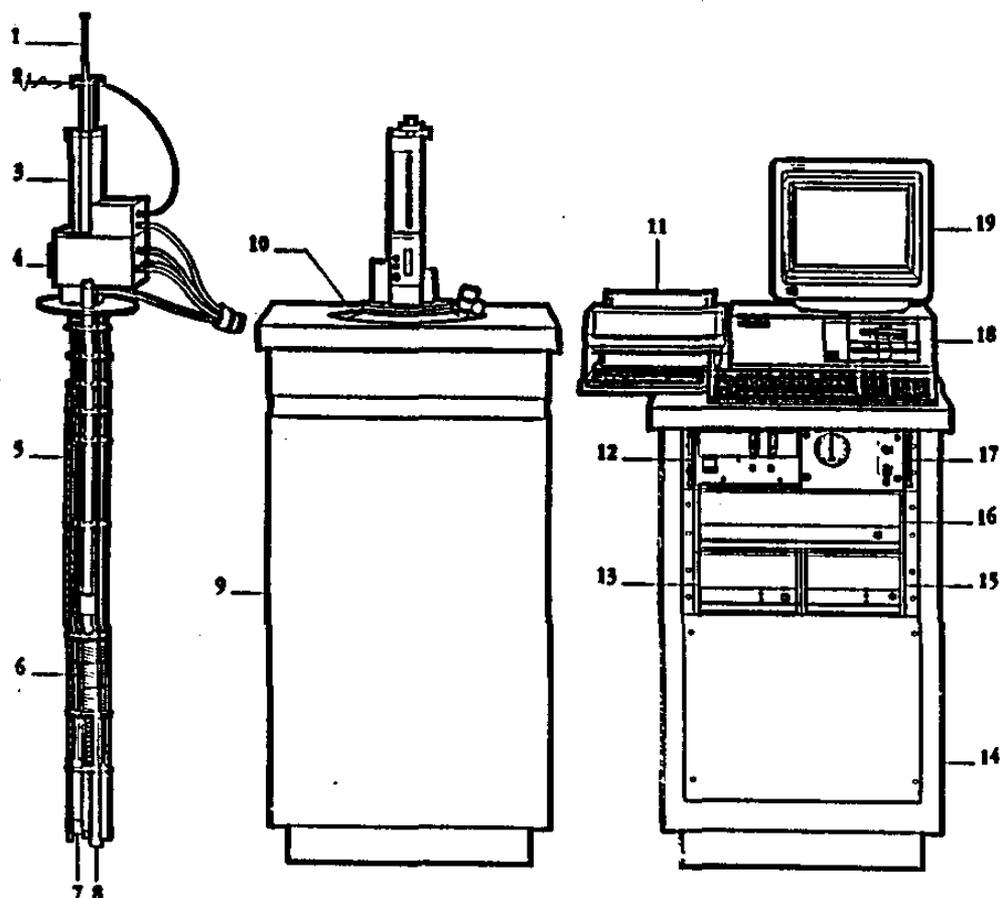


Figura III.1: Diagrama esquemático do magnetômetro SQUID contendo os seus principais componentes [MPMS-5 90]: 1-Suporte de amostra; 2- Mecanismo para girar a amostra; 3- Mecanismo para o transporte da amostra; 4- Visor; 5- Sensor de nível de He; 6- Magneto supercondutor; 7- Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8- Cápsula do sensor SQUID; 9- Gabinete do Dewar; 10- Dewar; 11- Impressora; 12- Fonte do magneto; 13- Controlador de temperatura; 14- Gabinete; 15- Unidade de distribuição de potência; 16- Controlador Geral; 17- Unidade de controle do fluxo de gás; 18- Computador; 19- Monitor.

seu sistema de controle de temperatura opera no intervalo de $1.9 \text{ K} < T < 400 \text{ K}$. Todas as suas funções são controladas por computador através de *software* específico fornecido pelo fabricante junto com o equipamento.

1.1 Sistema de Detecção

O sistema de detecção do SQUID é composto por um conjunto de bobinas de coleta (*pickup coils*) acoplados ao circuito sensor através de um transformador de fluxo. O circuito sensor consiste de um laço contendo uma junção Josephson (S-N-S) que está acoplado a uma fonte de VHF, às bobinas de coleta e a um amplificador de sinal especial. As bobinas de coleta são enroladas em uma configuração de segunda derivada (figura III.2), para minimizar a influência de campos magnéticos próximos, o que permite o seu funcionamento sem blindagem magnética [MPMS-5 90]. Ao movimentar-se uma amostra pelo interior das bobinas de coleta, ela provoca uma variação de fluxo magnético nas mesmas, gerando uma voltagem que é proporcional ao momento magnético da amostra. Este sinal é detectado pelo circuito sensor e amplificado, produzindo uma voltagem proporcional ao momento magnético na saída do amplificador.

O processo de medida usualmente empregado neste magnetômetro é o seguinte: a amostra é posicionada abaixo das bobinas (no limite inferior do movimento) e a tensão na saída do amplificador é coletada enquanto a amostra é puxada até acima do topo das bobinas coletoras (no limite superior do movimento). O movimento não é contínuo, mas composto de uma seqüência de pequenas mudanças na posição seguidas de uma pequena pausa para coletar a tensão. Este procedimento, mostrado na figura III.2, é denominado varredura (*scan*). A quantidade de pontos (pausas) medidos durante o transporte da amostra e a distância total percorrida pela amostra durante a varredura são ditados pelo usuário, sendo que as distâncias entre o limite inferior e o limite superior do movimento devem ser sempre iguais em relação ao centro da bobina coletora. Como o processo de leitura da voltagem é muito rápido ($\sim 5 \text{ ms}$), pode-se coletar várias leituras da tensão de saída em cada ponto da varredura e fazer a sua média, aumentando assim a resolução da medida. Os resultados típicos de uma varredura são mostrados na figura III.3. O usuário também pode realizar mais de uma varredura, para cada situação de temperatura e campo magnético, e fazer uma média geral do valor da magnetização naquela situação. Este procedimento, além de aumentar a resolução da medida, gera uma estimativa do desvio padrão envolvido nesta medida.

Os valores de voltagem coletados do modo descrito no parágrafo anterior constituem os dados crus (*raw data*) obtidos com o magnetômetro SQUID. Para se extrair o valor do momento magnético, é preciso comparar o sinal resultante com uma curva de calibração, geralmente obtida pela medição de um padrão de Pd, em diferentes campos magnéticos. O programa de aquisição de dados fornece, em tempo real, o valor do momento magnético da amostra a partir dos dados crus, e para isto são oferecidos três métodos ao usuário.

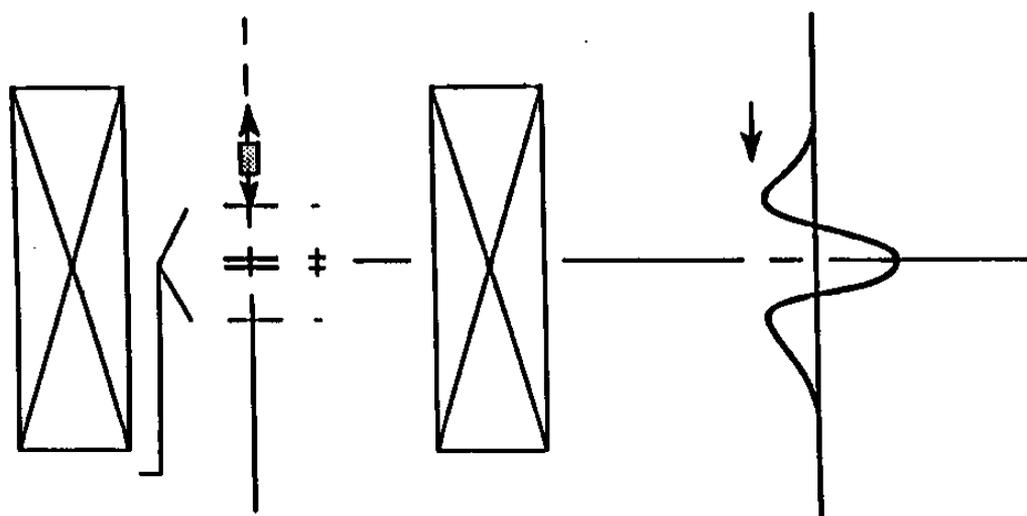


Figura III.2: Esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID, mostrando a movimentação da amostra por entre as bobinas coletoras e um típico sinal de saída resultante [Andrade Jr 95].

O método básico empregado para obter o momento magnético é o de calcular a raiz quadrada da soma dos quadrados dos valores de voltagem \times posição e normalizar o resultado com o número de pontos e os fatores de calibração anteriormente obtidos. Este processo, denominado de método de varredura completa (*full scan method*), minimiza os erros devido a variações no volume da amostra. No entanto, a aplicação deste procedimento diretamente aos dados crus maximiza o ruído da medida, uma vez que a soma dos quadrados enfatiza os picos de ruído presentes nos dados, sendo eficaz apenas quando a relação sinal-ruído é elevada. Para minimizar o ruído, dois outros métodos para o cálculo do momento magnético são oferecidos: a regressão linear e a regressão interativa. Ambos resolvem este problema ajustando aos dados de voltagem \times posição uma curva teórica do sinal esperado (figura III.3b), e usam o melhor

ajuste para calcular os valores do momento magnético pelo método da varredura completa. A regressão interativa é a mais eficiente na minimização do ruído e a linear é mais eficiente para tratar sinais distorcidos, geralmente resultantes de amostras inomogêneas ou não perfeitamente centradas. O programa de aquisição geralmente tenta fazer a regressão interativa, e muda para a linear se a primeira falhar.

O melhor desempenho do magnetômetro SQUID é obtido a partir do balanço conveniente entre os diferentes parâmetros envolvidos na medida. O fabricante recomenda, para maximizar o desempenho, usar de 15 a 20 leituras de voltagem por ponto, 32 pontos por varredura e um comprimento de varredura de 4 a 6 cm. Após uma série de testes, com diversas amostras utilizadas nos trabalhos do nosso grupo, optamos por seguir a recomendação do fabricante no que diz respeito ao número de leituras por ponto e número de pontos por varredura. Porém, adotamos um comprimento de varredura (*scan length*) de 3.0 cm, devido à pouca uniformidade do campo magnético gerado pelo magneto supercondutor (detalhado na próxima seção). Optamos também por utilizar uma média de 2 varreduras e pela regressão interativa como método de análise. Esta opção foi um bom compromisso entre o tempo e a precisão da medida. Cada uma destas varreduras dura em média 15 s, de modo que o processo todo de obter um valor de magnetização leva um pouco mais do que 30 s e, tipicamente, o desvio padrão desta média foi de 2 a 3 ordens de grandeza menor do que o valor do momento magnético medido.

Considerando-se o conjunto de parâmetros que escolhemos para este trabalho, cada valor de momento magnético obtido representa na verdade a média de aproximadamente 1200 leituras diferentes, tomadas praticamente nas mesmas condições de campo aplicado e temperatura, o que nos garantiu uma alta reprodutibilidade dos dados.

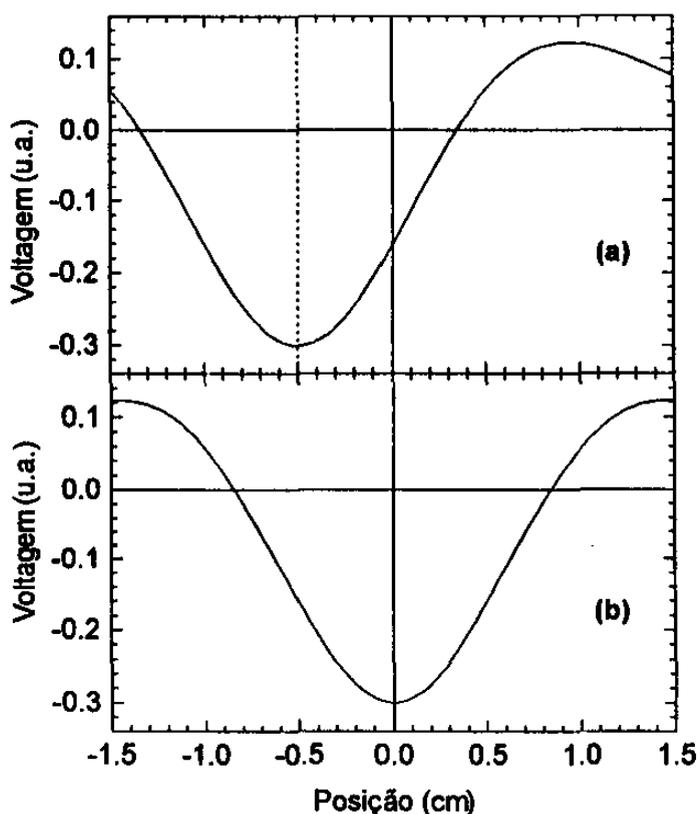


Figura III.3: Típicas curvas de voltagem \times posição resultantes de uma varredura de 3.0 cm. Estas curvas são utilizadas tanto para realizar medidas como para o procedimento de centragem de uma amostra. (a) amostra deslocada cerca de 5 mm do centro das bobinas coletoras. (b) amostra corretamente centrada.

Todos os métodos de análise da curva de voltagem \times posição da amostra partem do princípio de que a amostra pode ser vista como um dipolo magnético (fonte puntual) e de que a varredura é simétrica em relação ao centro das bobinas (o método de regressão linear corrige pequenos desvios de simetria). O fabricante considera que, para a geometria das bobinas coletoras do equipamento, amostras com tamanho comparável ao da amostra padrão (cilindro circular reto de 3.0 mm de diâmetro por 3.0 mm de altura) podem ser consideradas fontes puntuais dentro de uma precisão de 0.1%. Todas as amostras utilizadas neste trabalho têm dimensões inferiores a esta. Para garantir que a varredura fosse simétrica em relação ao centro das bobinas, as amostras foram centradas toda vez em que foram inseridas no equipamento. O procedimento utilizado para centrar a amostra é o seguinte: inserimos a amostra no equipamento e a resfriamos sem campo aplicado até abaixo de sua temperatura crítica,

geralmente em uma temperatura perto da média entre a menor e a maior temperatura em que se pretende trabalhar. Isto diminui o efeito de perda de centragem por dilatação térmica do suporte de amostra. Aplicamos em seguida um campo magnético (tipicamente 100 Oe) e realizamos uma varredura, obtendo na tela a curva de voltagem \times posição. Avaliamos o quanto a amostra está deslocada do centro e a movemos, repetindo este procedimento até a amostra ficar posicionada satisfatoriamente (figura III.3). Este procedimento nos permitiu centrar as amostras com um desvio máximo de ± 0.3 mm ($\pm 1\%$ do comprimento da varredura). O posicionamento preciso da amostra é necessário para se usar confiavelmente os resultados do método da regressão interativa.

1.2 Perfil do Campo Magnético

Os supercondutores do tipo II usualmente têm um comportamento fortemente histerético em relação ao campo magnético, ou seja, o valor do momento magnético de uma amostra supercondutora sujeita a um determinado campo magnético depende da sua história termo-magnética. No processo de medida do momento magnético no magnetômetro SQUID, a amostra tem que percorrer uma distância razoavelmente grande (comprimento de varredura entre 2 e 6 cm) no interior do magneto. Isto exige que o magneto produza um campo magnético bastante uniforme para evitar interferências na história termo-magnética da amostra e conseqüentemente erros sistemáticos na medida.

A figura IV.6 mostra o perfil do campo magnético para o magneto de 55 kOe com o qual o magnetômetro é equipado. Uma medida com comprimento de varredura de 2.0 cm implica em uma variação total do campo magnético de 0.005% durante a varredura, enquanto que uma medida com comprimento de varredura de 4.0 cm leva a uma variação de 0.2%. Para minimizar a influência da não uniformidade do campo na história termo-magnética da amostra o ideal seria utilizarmos comprimentos de varredura muito pequenos, mas por outro lado esta diminuição reduz a qualidade do ajuste do sinal nas regressões e conseqüentemente reduz a precisão da medida. Como um compromisso entre estes dois fatores, optamos por utilizar um comprimento de varredura de 3.0 cm, o que leva a uma variação total no campo magnético de cerca de 0.05% durante a varredura (destaque da figura IV.6).

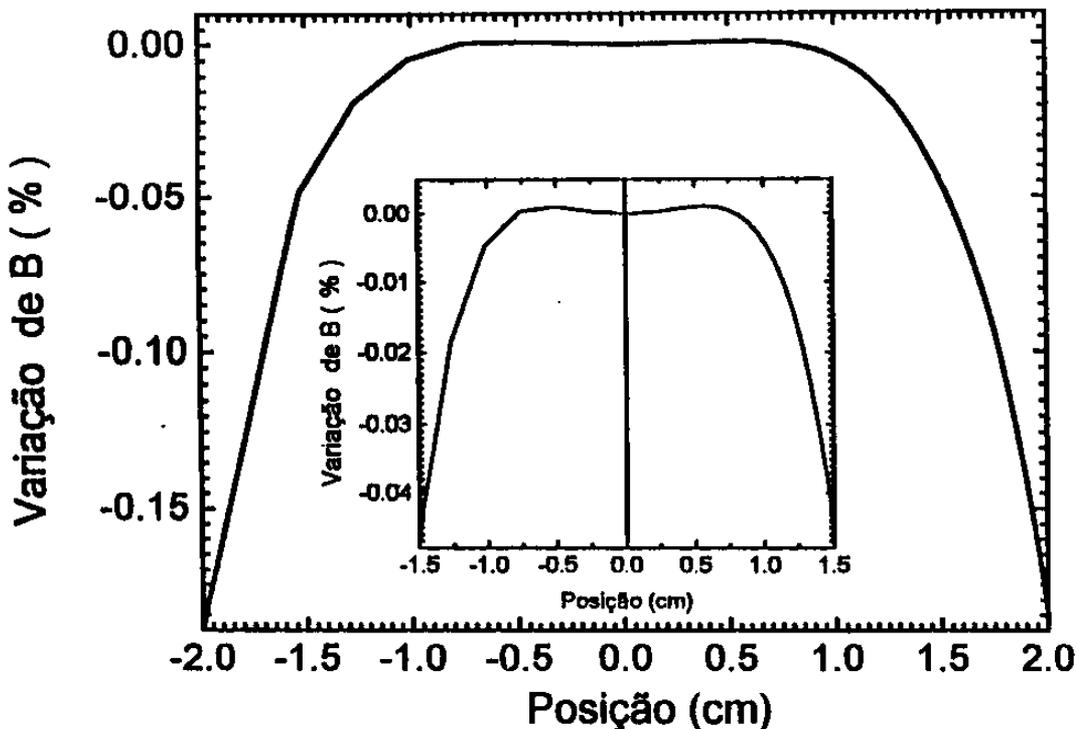


Figura IV.6: Variação do campo magnético em função da posição no magneto de 55 kOe do magnetômetro SQUID, para um comprimento de varredura de 4.0 cm. Na inserção mostra-se uma ampliação para um comprimento de varredura de 3.0 cm, usado em todas as medidas deste trabalho.

1.3 Remanência no Magneto

Os magnetos supercondutores são confeccionados com fios de supercondutores do tipo II, portanto eles costumam manter fluxo aprisionado em seu interior e apresentam um campo magnético remanente após serem descarregados. Isto constitui-se em um problema sério quando desejamos trabalhar com campos magnéticos pequenos. A única maneira de se eliminar totalmente o campo magnético remanente é aquecer o magneto acima da sua temperatura crítica, logo após este ser descarregado. Esta operação, porém, é muito custosa e não é possível adotá-la no trabalho rotineiro. Um procedimento prático que minimiza o campo magnético remanente é o de decrescer o campo no modo *oscillate* fornecida pelo programa de aquisição, de maneira que o magneto atinge o valor de campo magnético final através de uma série de oscilações com amplitude decrescente em torno do valor desejado. Este procedimento garante um campo remanente da ordem de 2 a 6 G, contra um campo remanente acima de 50 G quando se descarrega o magneto diretamente. Para manter o campo remanente constante ao longo de cada série de medidas, adotamos como procedimento padrão carregar o magneto

com 10 kOe e descarregá-lo em seguida no modo “oscilante” até zero, com a amostra ainda no estado no normal, antes de iniciar cada medida. O campo remanente do magneto também não é uniforme (figura III.5), e isto pode causar erros sistemáticos [Blunt *et al* 91], tais como o aparecimento de momentos “paramagnéticos” [Lee *et al* 90]. Para evitar este problema deve-se manter a amostra posicionada no centro do magneto (centro das bobinas coletoras) sempre que ela for resfriada abaixo da sua transição supercondutora, principalmente quando este resfriamento for sem campo aplicado.

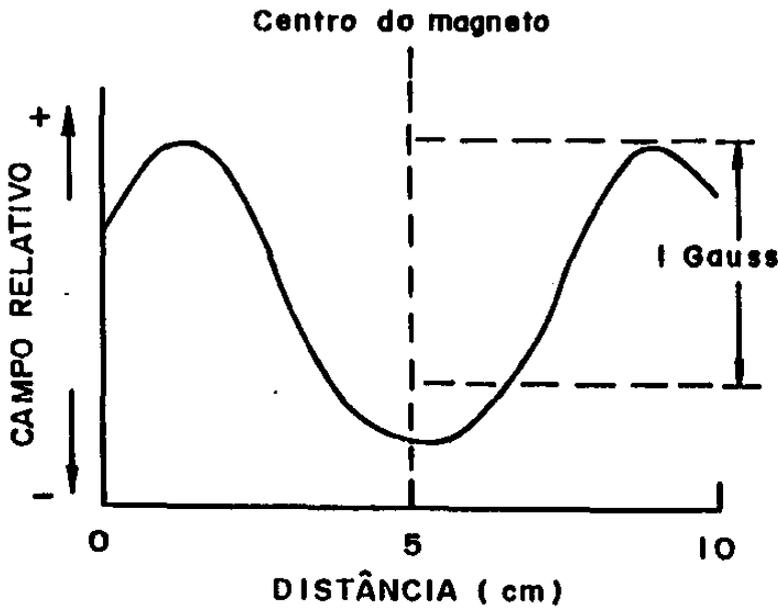


Figura III.5: Perfil do campo remanente no magneto supercondutor de 55 kOe de um magnetômetro SQUID modelo MPMS-5 [Blunt *et al* 91].

Outra característica comum a todos os magnetos supercondutores é que, logo após o magneto ser carregado com um determinado campo magnético e colocado no modo persistente, o campo decai devido à movimentação dos fluxóides (*flux creep*) ativada termicamente, produzindo um decaimento temporal logarítmico [Beasley *et al* 69] no campo magnético aplicado. No caso das medidas no tântalo essa variação não teve nenhuma consequência importante, porque as medidas feitas foram de magnetização \times campo (portanto campo variável) e magnetização \times temperatura (de duração curta, em média 2 horas). A decaimento do campo aplicado pode se tornar relevante quando se estuda a evolução temporal da magnetização de amostras, e será abordado com mais detalhes no capítulo V.

1.4 Controle de Temperatura

O comportamento histerético dos supercondutores do tipo II revela-se também quando este é sujeito a variações de temperatura, uma vez que as propriedades supercondutoras e a força de aprisionamento dos fluxóides (*pinning force*) variam com a temperatura. Portanto, o comportamento de um supercondutor do tipo II em função da temperatura depende de sua história termo-magnética. Nas medidas de $M \times T$, o modo com que se varia a temperatura entre dois valores determinados é tão importante quanto o próprio controle de temperatura.

O sistema de controle de temperatura do magnetômetro SQUID foi utilizado neste trabalho com os ajustes originais do fabricante para temperaturas abaixo de 10 K e não apresentou nenhum problema quanto ao controle de temperatura propriamente dito. Entretanto, é sabido que para temperaturas mais elevadas podem ocorrer variações não desprezíveis da temperatura (*drift*), dependentes do tempo [Kopelevich e Moehlecke 95]. A estabilidade da temperatura durante a medida do momento magnético da amostra é muito boa, apresentando uma variação de no máximo 0.01 K. Porém, ao variar a temperatura entre dois valores distintos, o sistema de controle de temperatura pode submeter a amostra a um ciclo térmico que em alguns casos compromete a medida. O ciclo térmico ocorre porque o controlador, antes de atingir a temperatura alvo, leva a amostra a temperaturas acima desta (*overshoot*) ou abaixo desta (*undershoot*). A extensão do *overshoot* ou *undershoot* depende de qual o valor da variação de temperatura requisitada do sistema., sendo que variações de temperatura acima de 10 K levam a um *overshoot* ou *undershoot* da ordem de 1 K. Um resfriamento muito rápido, por exemplo a partir de temperaturas da ordem de 100 K para temperaturas da ordem de 10 K, pode resultar em um *undershoot* da ordem de 5 K ou mais.

Como o sistema usa o balanço entre vapor frio de hélio e o calor de uma resistência elétrica para controlar a temperatura, ele opera de maneira diferente dependendo de se estar trabalhando acima ou abaixo da temperatura de liquefação do He, que vale aproximadamente 4.08 K no nosso laboratório. Em temperaturas acima desta, a câmara da amostra fica aberta e recebendo um fluxo contínuo de hélio líquido (LHe) evaporado, e a temperatura depende da quantidade deste fluxo e da corrente aplicada em uma resistência elétrica. Para temperaturas abaixo do LHe, o sistema desliga a corrente na resistência e completa com LHe uma antecâmara localizada abaixo da amostra. Em seguida fecha a câmara da amostra e passa a controlar a temperatura apenas com a variação de pressão dentro desta câmara. Fazendo vácuo na câmara, pode-se diminuir a temperatura até cerca de 1.9 K. É possível também aumentar a

pressão acima da ambiente e chegar até cerca de 4.5 K, sem precisar retirar o LHe da antecâmara. Este sistema de controle apresenta outras características importantes que devem ser levadas em conta nas medidas:

- Em 2.2 K ocorre a transição do LHe para He superfluido, o chamado “ponto lambda” do He. Esta transição é de primeira ordem e envolve um calor latente de formação da fase. Por este motivo o controlador de temperatura tem dificuldade de estabilizar o sistema nesta temperatura, e ela deve portanto ser evitada na programação das medidas.
- O LHe que fica fechado na antecâmara evapora com o tempo, de modo que existe um limite de duração da experiência nestas condições. Este limite depende do tipo de medida que se está fazendo, ficando tipicamente na faixa de 1 a 3 horas. A programação da medida deve então ser feita de tal modo que se possa realizar toda a experiência neste intervalo, ou que se possa aquecer o sistema até 4.08 K para completar o nível de LHe em algum momento da seqüência, sem prejudicar a medida.
- O aquecimento a partir de temperaturas abaixo do ponto de liquefação do He para temperaturas acima de 4.5 K exige que se evapore o LHe da antecâmara através do aquecimento pela resistência, e este processo geralmente leva a um *overshoot* de até $\Delta T = 6$ K após a evaporação completa, de modo que não é viável fazer rampas contínuas de temperatura neste caso.

O sistema de controle de temperatura tem seu melhor desempenho em baixas temperaturas. Na faixa de 1.9 a 4.5 K praticamente não ocorre ciclo térmico quando se varia a temperatura da amostra. No intervalo de 4.5 a 10 K, ocorre um *overshoot* da ordem de 0.1 K quando se varia a temperatura em passos entre 0.1 K e 1.0 K (figura III.6). No resfriamento ocorre um *undershoot* da ordem de 0.05 K para estes passos. Em temperaturas mais elevadas, da ordem de 100 K, a qualidade do controle de temperatura cai bastante, mas as medidas realizadas neste trabalho ficaram todas abaixo de 10 K. As variações de temperatura mencionadas podem ser consideradas como sendo um limite superior, pois são medidas utilizando os sensores de temperatura do próprio equipamento, posicionados próximos ao aquecedor e ao fluxo de LHe. Devido à inércia térmica da câmara, a variação de temperatura

na amostra é menor que as mencionadas, principalmente o *overshoot* no aquecimento que tem duração muito curta.

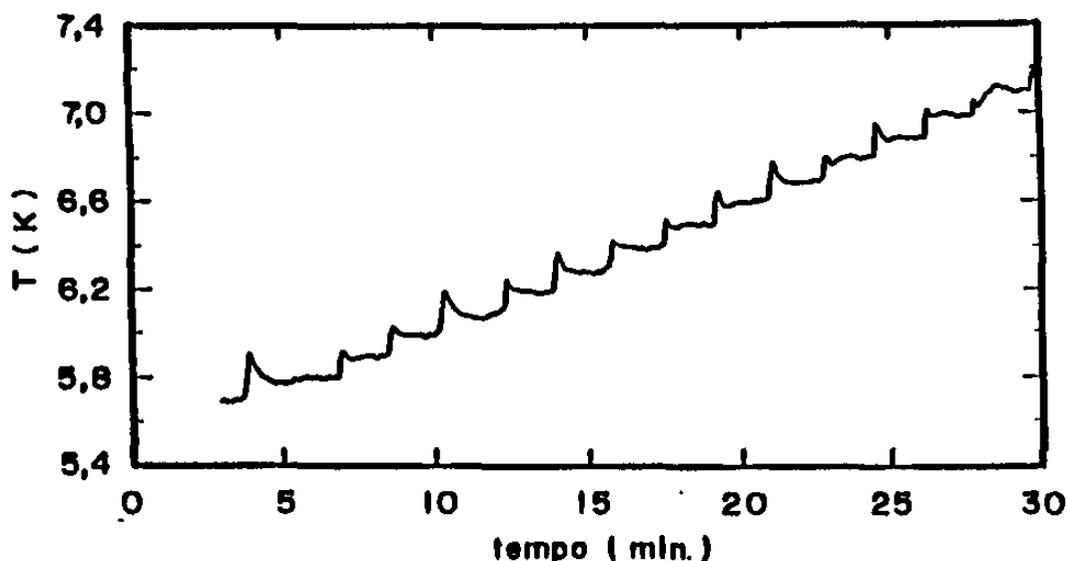


Figura III.6: Ciclos de temperatura ocorridos durante uma medida de magnetização [Andrade Jr 95].

2. Procedimentos Experimentais

2.1 Magnetização \times Temperatura ($M \times T$)

Devido à relevância da história termo-magnética no comportamento de um supercondutor, existem diferentes tipos de curvas de $M \times T$ possíveis de serem realizadas e que podem gerar resultados bastante distintos, apesar de o intervalo de temperatura ser o mesmo. Nas regiões de temperatura onde a amostra possui comportamento reversível, as curvas devem coincidir para todos os tipos, mas na região irreversível cada uma adquire a sua forma própria. Neste trabalho foram usados dois tipos de curva $M \times T$:

ZFC (zero field cooled): A amostra é resfriada em campo magnético nulo até uma determinada temperatura inferior T_i , abaixo da sua temperatura de transição. Aplica-se o campo de medida desejado H e mede-se a magnetização da amostra enquanto ela é aquecida até uma temperatura superior T_f , acima da temperatura de transição da amostra para este valor de campo.

FCC (*field cooled, cooling*): A amostra é aquecida até uma temperatura superior T_s , acima da sua temperatura de transição, e aplica-se o campo de medida desejado H . A magnetização da amostra é medida enquanto ela é resfriada até uma temperatura inferior T_i , abaixo da sua temperatura de transição.

A seguir descrevemos o procedimento experimental que usamos para obter, no magnetômetro SQUID, as curvas $M \times T$ das amostras de tântalo. Cada passo (a, b, c...) aparece indicado no diagrama da figura III.7.

- a) Começamos com a amostra em 10 K, sem campo aplicado. Se esta é a primeira da série de medidas com esta amostra, baixamos a temperatura até 3.0 K, aplicamos um campo de 100 Oe e fazemos a centragem da amostra (seção 1.1). Voltamos em seguida para 10 K.
- b) Realizamos o procedimento de minimizar a remanência do magneto ($H \approx 0$) (seção 1.3).
- c) Erguemos a amostra até o centro das bobinas coletoras e decrescemos a temperatura, sem campo aplicado, até 2.30 K. Fazemos uma pequena pausa para que toda a câmara de medida estabilize nesta temperatura.
- d) Aplicamos o campo de medida H no modo direto (sem fazer oscilações em torno do valor alvo).
- e) Retornamos a amostra ao limite inferior da varredura e iniciamos a primeira rampa crescente de temperatura (ZFCa), tomando medidas da magnetização a intervalos de 0.05 K (2.30 K, 2.35 K, 2.40 K...), até levar a amostra ao estado normal.
- f) Iniciamos a primeira rampa decrescente de temperatura (FCCa), com intervalos de -0.05 K, mas com os valores de temperatura deslocados de -0.02 K em relação aos pontos da curva ZFC (4.08 K, 4.03 K, 3.98 K...).
- g) Levamos a amostra até 10 K e repetimos os passos (b) e (c).
- h) Iniciamos a segunda rampa crescente de temperatura (ZFCb), com os valores de temperatura deslocados de +0.02 K em relação à ZFCa (2.32 K, 2.37 K, 2.42 K...).
- i) Terminamos fazendo a segunda rampa decrescente de temperatura (FCCb), deslocada de +0.01 K em relação à FCCa (4.09 K, 4.04 K, 3.99 K...)

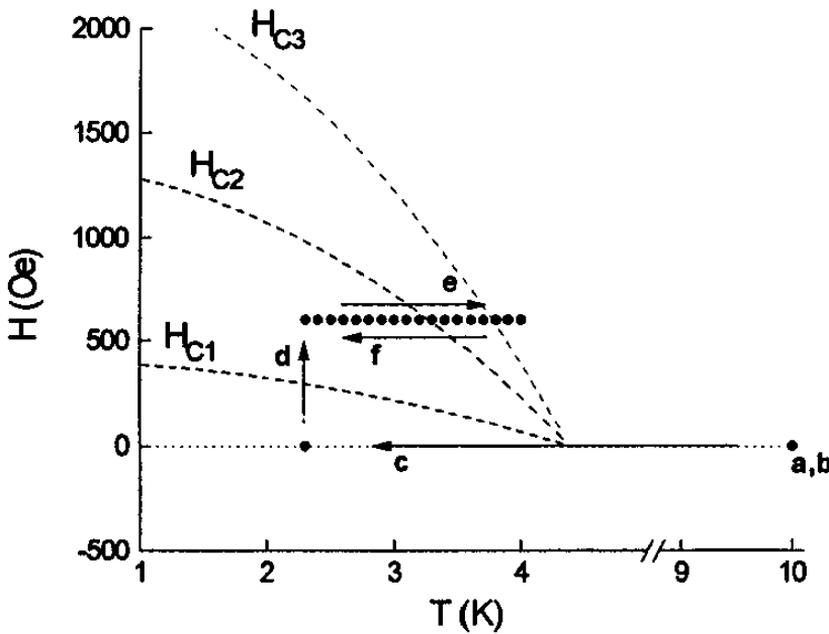


Figura III.7: Diagrama $H \times T$ ilustrando os passos (a) até (f) do procedimento experimental utilizado para obter as curvas ZFC e FCC de magnetização \times temperatura. O campo de medida é $H = 600$ Oe. As linhas dos campos críticos são aproximações ilustrativas.

2.2 Magnetização \times Campo Aplicado ($M \times H$)

As curvas $M \times H$ também podem ser de diversos tipos, dependendo da história magnética da amostra. Assim como nas curvas $M \times T$, elas podem apresentar regiões reversíveis onde todos os tipos devem coincidir, e regiões irreversíveis onde cada uma assume sua forma própria. Neste trabalho medimos dois tipos de curva $M \times H$:

Crescente: A amostra é levada do estado normal para o supercondutor abaixando-se a temperatura, sem campo aplicado, até a temperatura de medida T . Em seguida mede-se a magnetização da amostra como função do campo crescente, até que ela seja levada novamente ao estado normal.

Decrescente: Realizada após a curva de campo crescente, a magnetização da amostra é medida como função do campo decrescente até este atingir novamente zero.

A seguir descrevemos o procedimento experimental que usamos, no magnetômetro SQUID, para obter as curvas $M \times H$. Cada passo (a, b, c...) aparece indicado no diagrama da figura III.8.

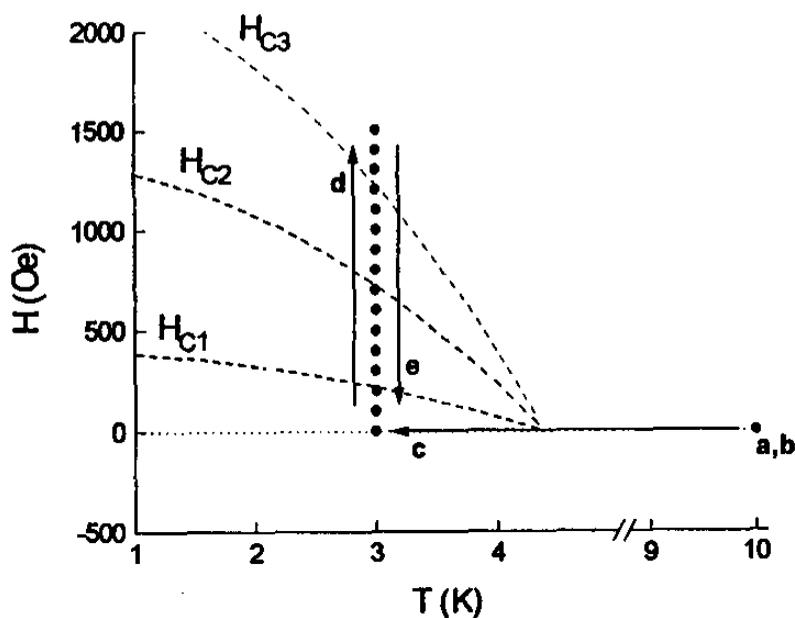


Figura III.8: Diagrama $H \times T$ ilustrando os passos (a) até (e) do procedimento experimental utilizado para obter as curvas Crescente e Decrescente de magnetização \times campo. A temperatura de medida é $T = 3.0$ K. As linhas dos campos críticos são aproximações ilustrativas.

- a) Começamos com a amostra em 10 K, sem campo aplicado. Se esta é a primeira da série de medidas com esta amostra, baixamos a temperatura até 3.0 K, aplicamos um campo de 100 Oe e fazemos a centragem da amostra (seção 1.1). Voltamos em seguida para 10 K.
- b) Realizamos o procedimento de minimizar a remanência do magneto ($H \approx 0$) (seção 1.3).
- c) Erguemos a amostra até o centro das bobinas coletoras e decrescemos a temperatura, sem campo aplicado, até a temperatura de medida T . Fazemos uma pequena pausa para que toda a câmara de medida estabilize nesta temperatura.
- d) Retornamos a amostra ao limite inferior da varredura e iniciamos a rampa crescente de campo, tomando medidas de magnetização da amostra a intervalos de campo variáveis, dependentes da temperatura da medida e da região de campo. Aumentamos o campo até levar a amostra ao estado normal.
- e) Realizamos a rampa decrescente de campo com os valores de campo intercalados entre os pontos da curva crescente. A magnetização é medida, também com intervalos de campo variáveis, até $H = 0$.

A variação dos intervalos de campo nas etapas (d) e (e) foi necessária para manter o número de pontos de todas as medidas aproximadamente iguais. Isto é importante por causa do limite de tempo que se tem para fazer medidas abaixo de 4 K (seção 1.4). Como as curvas medidas em temperaturas mais baixas vão até campos mais altos, adotamos nestes casos intervalos de campos maiores. Por exemplo, para $T = 2.0$ K o intervalo foi 30 Oe; para $T = 3.0$ K foi 20 Oe e para $T = 3.9$ K usamos 8 Oe.

2.3 Suportes de Amostra

A alta sensibilidade do sistema de detecção do magnetômetro SQUID é uma qualidade essencial, permitindo observar sinais de momento magnético muito pequenos ou acompanhar as pequenas variações de momento magnético com grande precisão e reprodutibilidade. Esta mesma característica, no entanto, traz consigo uma dificuldade experimental extra. Como ocorre na maioria dos sistemas experimentais, a amostra não pode ser colocada sozinha no magnetômetro, sendo necessário montá-la em um suporte. Quando são medidos pequenos valores de momento magnético, a resposta magnética deste suporte de amostra pode competir com o próprio sinal da amostra, e pode tornar-se uma fonte importante de erros. Para minimizar este problema, o suporte de amostra deve ter as seguintes características:

- Ter susceptibilidade magnética baixa, não só para que o seu momento magnético não entre em competição com o da amostra durante a medida, mas também para que este momento não influencie na própria resposta magnética da amostra.
- Ser homogêneo e simétrico em relação ao centro da amostra, para evitar distorções na curva de voltagem \times posição e conseqüentemente erros no cálculo do momento magnético da amostra.
- Ter pouca alteração do seu sinal magnético com a variação de temperatura, campo aplicado e tempo, ou que pelo menos esta alteração possa ser considerada linear na faixa de temperaturas em que se pretende medir. Isto facilita a separação do seu sinal com o da amostra quando se vai fazer a análise dos dados.
- Ser bom condutor térmico, para permitir o rápido equilíbrio térmico da amostra com a câmara de amostra.

- Permitir a livre passagem do fluxo de He pela amostra, pelo mesmo motivo acima e também para permitir o rápido equilíbrio da pressão sobre a amostra com a da câmara.
- Ter dilatação térmica baixa, pelo menos na região de temperatura da medida, para evitar que a amostra saia da sua posição corretamente centrada durante a medida.

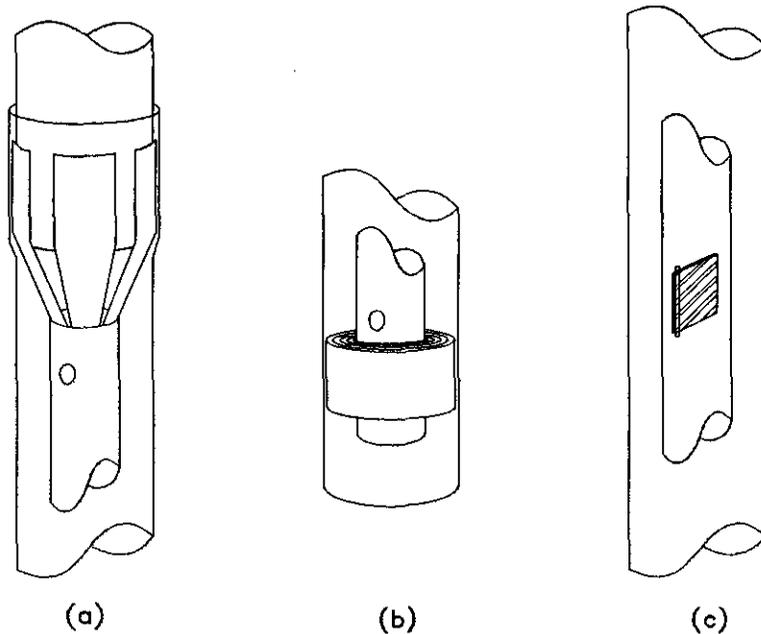


Figura III.9: Detalhes de um dos suportes de amostra usado nas medidas do tântalo. (a) Extremidade superior mostrando o encaixe dos tubos interno e externo na vareta metálica. (b) Extremidade inferior mostrando um enrolamento de fita adesiva para centralizar o tubo interno. (c) parte central mostrando a amostra inserida no tubo interno através de um corte.

Devido à simetria do conjunto de bobinas coletoras, qualquer haste homogênea e suficientemente longa (> 10 cm) que atravesse todo o conjunto de bobinas coletoras aparentará um momento magnético desprezível para este equipamento. Tendo em vista todas estas exigências sobre o suporte, após diversas tentativas acabamos por adotar como procedimento padrão montar as amostras de tântalo no centro de tubos de PVC de parede fina (canudos de fresco) com cerca de 20 cm de comprimento (figura III.9). Um tubo fino e flexível, com cerca de 2.5 mm de diâmetro, recebe um corte na sua região central, por onde a amostra é inserida já na posição desejada. Colocamos um pouco de graxa de silicone na região de contato da amostra com este corte, para que em baixas temperaturas esta graxa congele e fixe a amostra no local. Perto das extremidades deste tubo fazemos alguns furos para facilitar a

passagem de fluxo de He por dentro dele. Na extremidade superior, o tubo recebe quatro cortes longitudinais para que o seu diâmetro possa ser expandido e envolva a vareta metálica que irá segurar o conjunto. Um segundo tubo de plástico transparente, um pouco mais rígido e com cerca de 5 mm de diâmetro, envolve o anterior para protegê-lo e também apertar a extremidade superior do primeiro contra a vareta metálica, permitindo a sua fixação. Uma fita adesiva é enrolada nesta parte superior para garantir esta fixação. Na extremidade inferior, enrolamos uma fita de teflon para fazer coincidir os eixos dos dois tubos e colocamos uma fita adesiva para capturar a amostra caso ela caia. Todo este conjunto do suporte de amostra apresenta um sinal magnético entre 10^{-6} e 10^{-7} emu para os detectores do SQUID quando se faz varreduras de 3.0 cm perto da região central, sendo de 2 a 3 ordens de grandeza menor do que o sinal das amostras medidas.

3. Caracterização das Amostras

O início do trabalho que realizamos com o tântalo foi motivado pela idéia de se tentar modelar um supercondutor lamelar, como são as cerâmicas supercondutoras de alta temperatura, mas podendo trabalhar numa região de muito baixa temperatura, onde os efeitos das flutuações térmicas ficam reduzidos. Desta maneira, a primeira amostra preparada originou-se de uma placa de tântalo de 0.25 mm de espessura. Esta placa foi cortada com serra de diamante em pequenas barras com 2 mm de largura, e em seguida estas barras foram também cortadas para formar plaquetas com dimensões $2 \times 2 \times 0.25$ mm. Sete destas placas foram recobertas com graxa de silicone e unidas para formar um cubo (figura III.10a). Esta amostra (Ta07) foi medida com as superfícies maiores orientadas em duas posições: paralelamente ao campo aplicado (orientação PL) e perpendicularmente ao campo (orientação PP). As medidas não mostraram diferença significativa entre estas duas posições (figura III.11), indicando que a razão superfície/volume desta amostra era pequena demais para realçar o efeito da SS. Realmente, a área superficial paralela ao campo aplicado na orientação PP era apenas 4.5 vezes menor do que a da posição PL, e concluímos que esta amostra não era adequada para levar adiante os estudos.

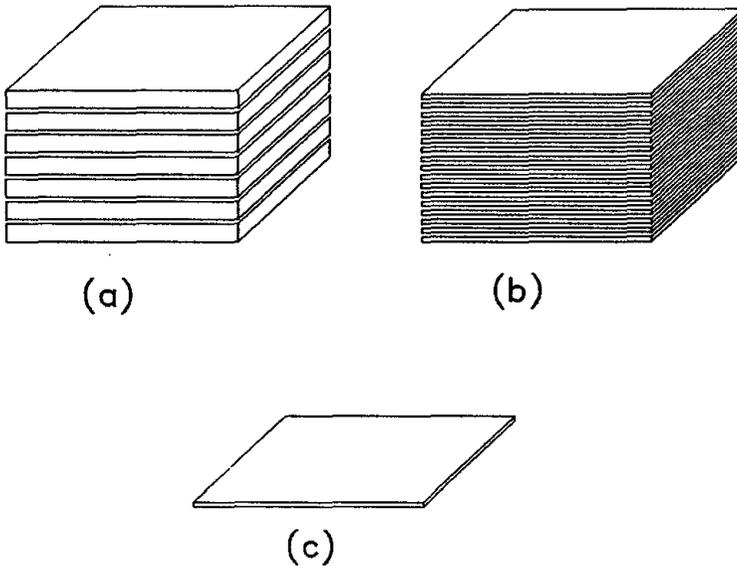


Figura III.10: Representação das amostras de tântalo estudadas. (a) 7 plaquetas de $2 \times 2 \times 0.25$ mm (Ta07). (b) 64 folhas de $2 \times 2 \times 0.025$ mm (Ta64). (c) Uma única folha de $2 \times 2 \times 0.025$ mm (Ta01).

Conseguimos, então, uma folha de tântalo 10 vezes mais fina (0.025 mm de espessura). A folha foi cortada com estilete em fitas de 2 mm de largura, e em seguida as fitas foram cortadas em pequenas folhas com $2 \times 2 \times 0.025$ mm. Os cortes foram feitos com o cuidado de não amassar, enrugar ou pressionar excessivamente o material, e uma folha era descartada sempre que isto ocorria. Revestimos 64 destas folhas com graxa de silicone e as juntamos para formar um cubo (figura III.10b), agora com uma superfície total na orientação PP cerca de 40 vezes menor do que na orientação PL. Esta amostra (Ta64) revelou uma significativa diferença entre as medidas nas duas orientações mas, quando medimos uma única folha, a forma das curvas de magnetização mostrou-se idêntica à do conjunto de 64 (exceto, claro, pela diferença de intensidade do sinal), indicando que não estava ocorrendo nenhum tipo de interação significativa entre as folhas. Decidimos então prosseguir com uma única folha (figura III.10c), e é com esta amostra (Ta01) que desenvolvemos todo o trabalho experimental deste capítulo.

A folha de tântalo original é um produto comercial da marca Plansée, com uma pureza nominal de 99.9%. Esta folha é produzida por laminação, um processo que reconhecidamente introduz defeitos na forma de tensões mecânicas internas, deslocamentos, vacâncias, etc.

O tântalo oxida facilmente, mesmo à temperatura ambiente, de modo que a folha deve apresentar uma fina camada de óxido de tântalo na superfície.

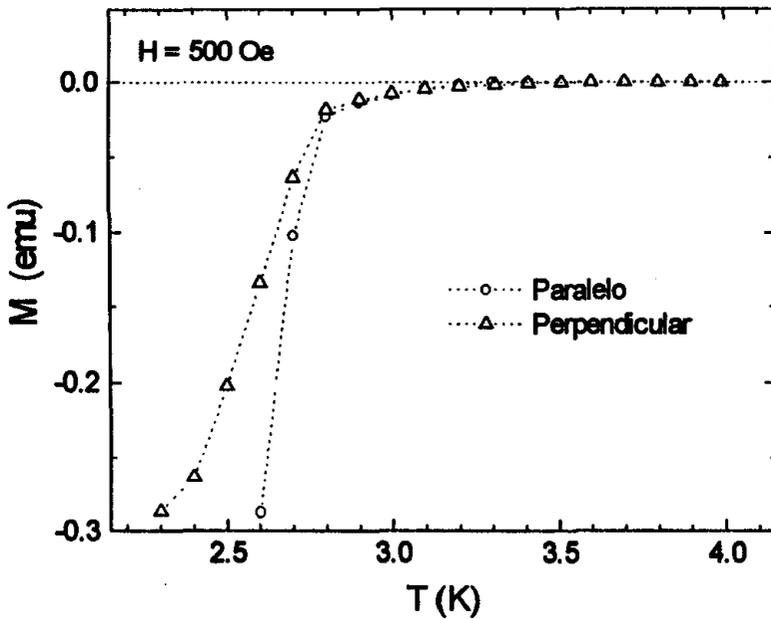


Figura III.11: Curvas $M \times T$ sob campo aplicado de 500 Oe da amostra Ta07 (figura III.10a), comparando o início da transição nas orientações PL e PP. A diferença em temperaturas mais baixas é devida ao fator de desmagnetização.

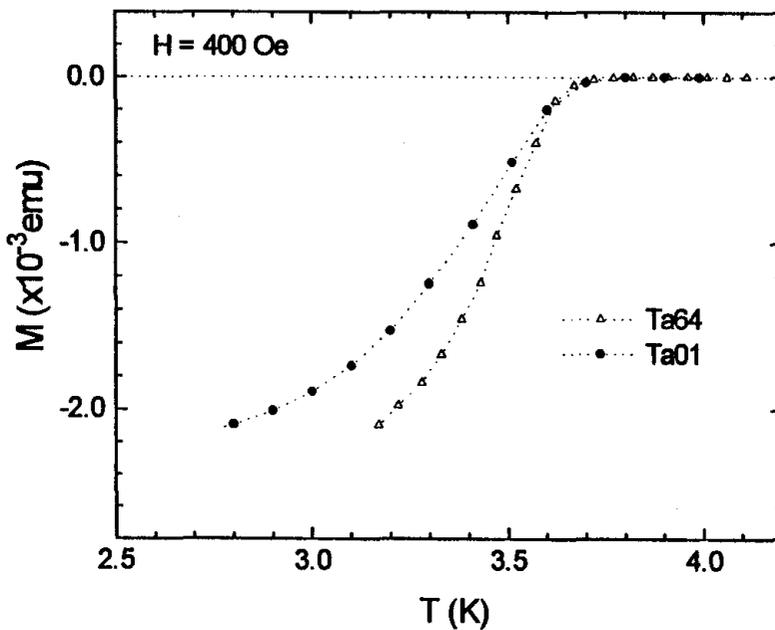


Figura III.12: Curvas $M \times T$ sob campo aplicado de 400 Oe na orientação PL, comparando a amostra Ta64 com a Ta01. A resposta magnética da primeira está dividida por 64. As diferenças são devidas às pequenas diferenças de tamanho e massa de cada folha da amostra Ta64.

3.1 Temperatura Crítica

As amostras mais puras de tântalo têm temperatura crítica que chega a 4.483 K [Budnick 60]. Para verificar a temperatura crítica, montamos amostra Ta01 na orientação PL e fizemos uma medida de $M \times T$, do tipo ZFC, com campo aplicado de 5 Oe (figura III.13). Campos menores de medida são inviáveis no SQUID por causa da remanência do magneto (seção 1.3). Esta curva mostrou que o início da transição ocorre entre 4.37 e 4.39 K, de modo que adotamos o valor $T_{C3}(0) = 4.38$ K como sendo a temperatura crítica superficial a campo zero da nossa amostra. Este valor está bem dentro do esperado para uma amostra de bom grau de pureza.

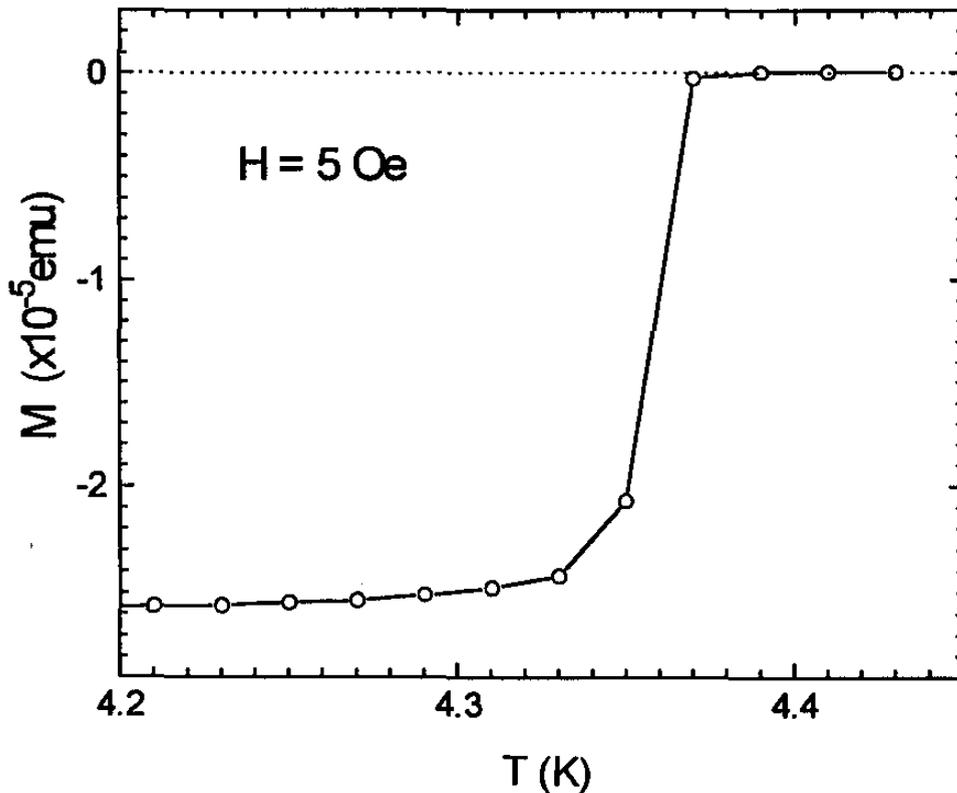


Figura III.13: Curva de magnetização \times temperatura da amostra de Ta01 sob campo magnético aplicado de 5 Oe, mostrando o início da transição em torno de 4.38 K.

3.2 Fator de Ginzburg-Landau

O tântalo é considerado um supercondutor do tipo I-II, pois as amostras mais puras têm fator GL tão baixo quanto $\kappa(T_C) = 0.42$ [Buchanan *et al* 65] e portanto tipo I, mas pequenas impurezas ou defeitos facilmente levam este valor acima de 0.7, tornando-o tipo II. O fator GL não pode ser medido diretamente, precisando ser calculado de modo indireto a partir de outros parâmetros mensuráveis da amostra. Existem diversas maneiras de se fazer este cálculo, e vamos seguir dois procedimentos semelhantes aos usados por Buchanan *et al.* para encontrar o valor acima. Usando-se a expressão (II.26), vemos que $\kappa(T)$ pode ser determinado como

$$\kappa(T) = \frac{H_{c2}(T)}{\sqrt{2} H_c(T)} \quad (\text{III.1})$$

e portanto basta conhecermos os valores dos campo críticos $H_{c2}(T)$ e $H_c(T)$. O primeiro pode ser medido diretamente de curvas $M \times T$ ou $M \times H$. O segundo pode ser calculado usando a relação termodinâmica

$$H_c = \left[-2 \int_0^{H_{c2}} (4\pi M) dH \right]^{1/2} \quad (\text{III.2})$$

Note que para aplicar a integral acima em uma medida de $M \times H$, é preciso converter o valor dos momentos magnéticos de emu (fornecida pelo programa do SQUID) para Gauss ($1 G = 1 \text{ emu/cm}^3$). O procedimento então é o seguinte:

- a) Medimos uma curva $M \times H$ crescente no SQUID, conforme o procedimento descrito na seção 2.2.
- b) Subtraímos o sinal do suporte de amostra, fazendo com que acima da transição $M = 0$.
- c) Normalizamos os valores de M pelo volume da amostra e multiplicamos por 4π . Na região linear inicial da curva (Meissner completo), este novo valor da magnetização em cada ponto deve ser em módulo igual ao do campo aplicado H . Alguma diferença normalmente ocorre devido a erros no cálculo do volume de amostra e também por influência do fator de desmagnetização.
- d) Corrigimos qualquer diferença do item anterior normalizando novamente os dados para que a inclinação do trecho Meissner seja $d(4\pi M)/dH = -1$.

- e) Determinamos o valor de $H_{C2}(T)$ diretamente na curva $4\pi M \times H$.
- f) Integramos numericamente a curva $4\pi M \times H$, calculando a área compreendida entre esta curva e a reta $M = 0$.
- g) Calculamos $H_C(T)$ pela equação (III.2)
- h) Calculamos $\kappa(T)$ pela equação (III.1).

O problema maior deste procedimento resulta do fato de que a equação (III.2) só é válida para curvas de equilíbrio (reversíveis). Curvas $M \times H$ que apresentam irreversibilidade entre os ramos crescente e decrescente permitem apenas a determinação de um limite inferior para o valor de $\kappa(T)$, integrando a curva crescente (quando o ramo decrescente também é diamagnético, é possível determinar um limite superior para $\kappa(T)$).

Usando o procedimento descrito acima para diversas curvas $M \times H$, semelhantes ao caso típico mostrado na figura III.14 ($T = 3.9$ K), determinamos o limite inferior para o fator GL da nossa amostra com sendo $\kappa(T) > 0.90$, de modo que ela é definitivamente tipo II. Como era esperado, o processo de laminação fez subir o valor de $\kappa(T)$.

Um segundo método, usado para determinar $\kappa(T_C)$, requer que se faça várias medidas de magnetização para construir o diagrama de fase $H \times T$ da amostra, mas permite estimar o seu valor com razoável precisão. Partindo novamente da equação (III.1), podemos escrever

$$\kappa(T_C) = \frac{(dH_{C2}/dT)_{T_C}}{\sqrt{2}(dH_C/dT)_{T_C}} \quad (\text{III.3})$$

Esta equação mostra que o fator GL pode ser determinado se conhecermos as inclinações das linhas $H_{C2}(T)$ e $H_C(T)$ perto de T_C . A linha $H_{C2}(T)$ é característica de cada amostra e varia bastante dependendo da quantidade de defeitos presentes na rede cristalina. Já a linha $H_C(T)$, sendo uma propriedade termodinâmica do material, pode ser assumida como invariante em relação à presença de defeitos, pelo menos perto de T_C [Buchanan *et al* 65]. Para estimar o fator GL da nossa amostra, portanto, encontramos a inclinação da linha $H_{C2}(T)$ perto de T_C (veja figura III.19), obtendo $(dH_{C2}/dT)_{T_C} = -625$ Oe/K, e dividimos por $\sqrt{2}(dH_C/dT)_{T_C} = -452$ Oe/K, determinado para amostras puras de tântalo [Budnick 60]. O valor encontrado para nossa amostra é $\kappa(T_C) = 1.39$.

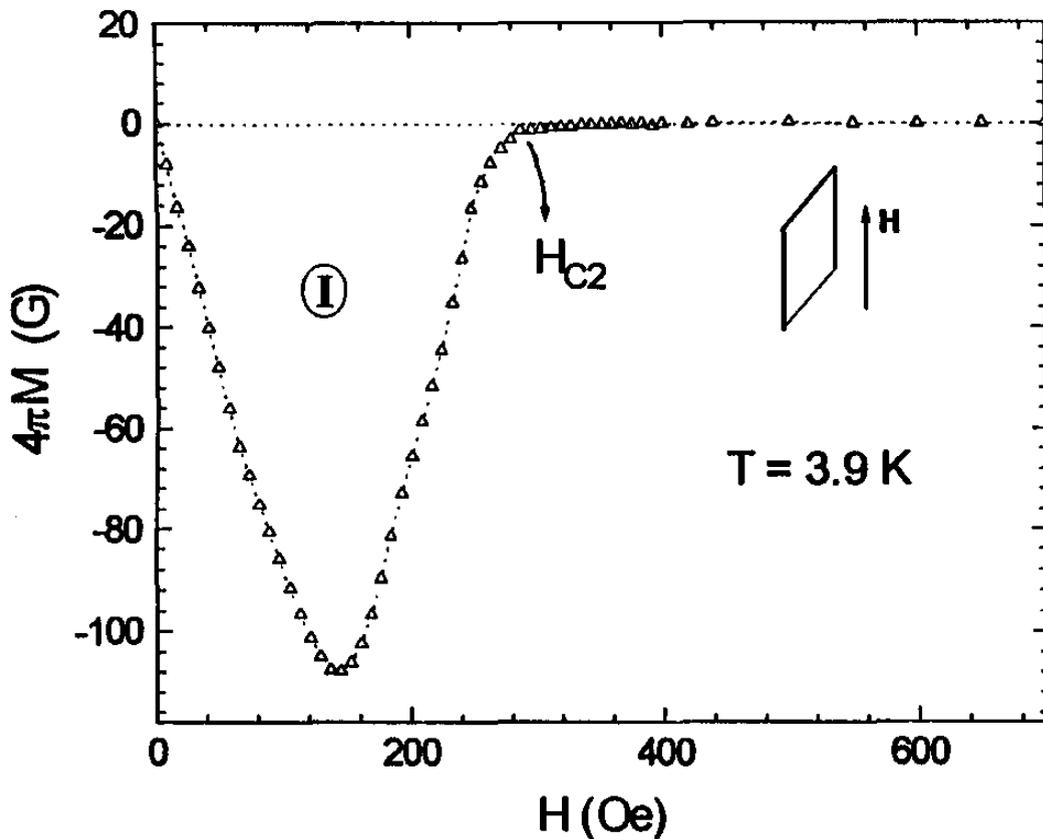


Figura III.14: Curva normalizada $4\pi M \times H$ para temperatura de 3.9 K, usada no cálculo de $\kappa(T)$, mostrando o ponto H_{c2} e a região I, cuja área é usada como a integral da equação III.2.

4. Resultados e Discussão

4.1 Curvas $M \times H$

Seguindo o procedimento descrito na seção 2.2, realizamos medidas de magnetização \times campo aplicado para três temperaturas (2.0 K, 3.0 K e 3.9 K) e para as duas configurações PL e PP. Na orientação PL (figura III.15a), onde se espera a maior influência da superfície, os ramos crescentes mostraram um acentuado arredondamento na região entre H_{c2} e H_{c3} . Os ramos decrescentes mostraram uma resposta paramagnética nesta região, irreversíveis com relação aos ramos crescentes, coerente com o aparecimento de correntes críticas superficiais opondo-se à variação do campo aplicado. De acordo com Fink e Barnes, este tipo de resultado é uma assinatura da supercondutividade superficial [Fink e Barnes 65].

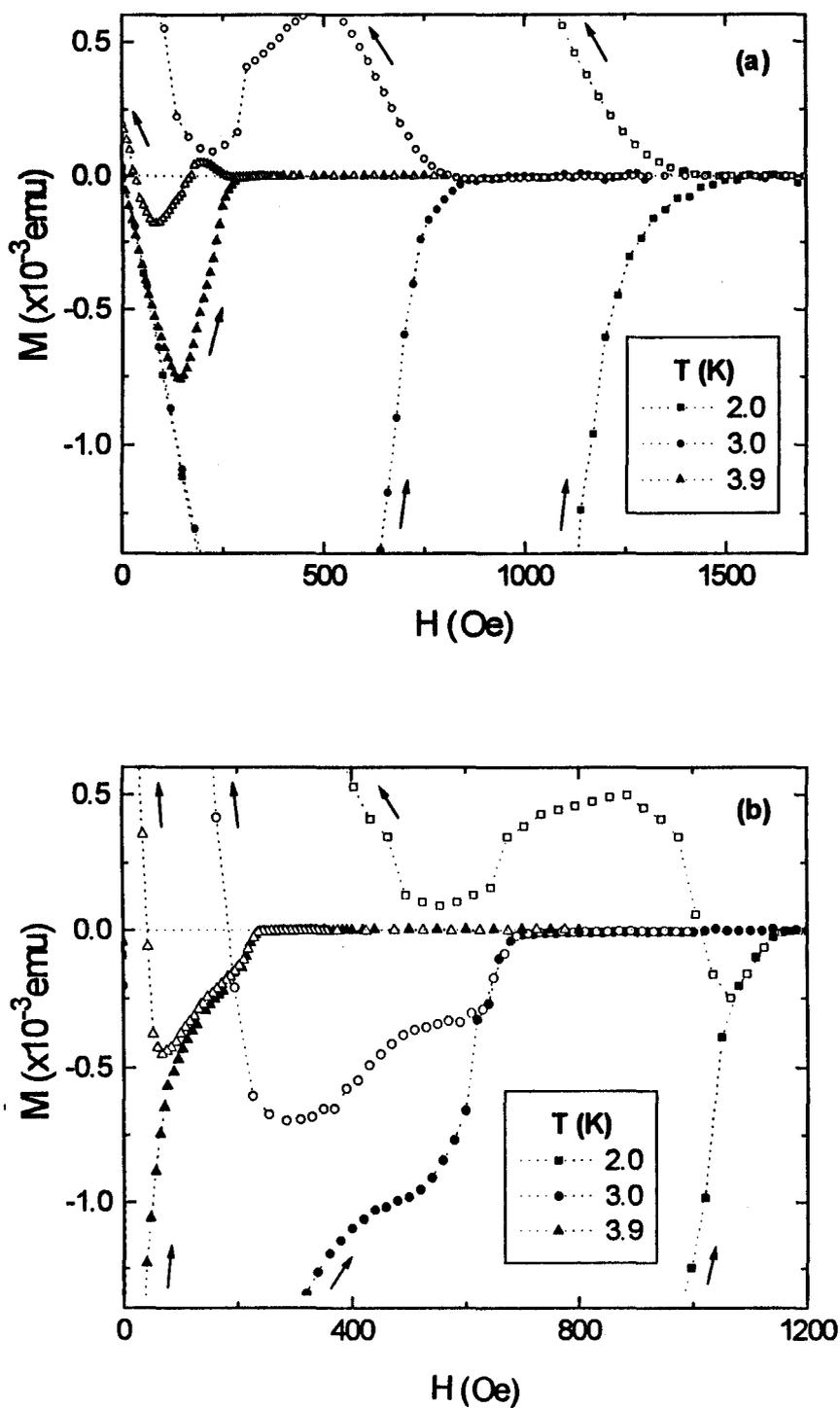


Figura III.15: Ampliação de curvas de magnetização \times campo aplicado, na região perto da transição. (a) para a orientação paralela (PL), onde aparece o arredondamento na região perto de T_C . (b) para a orientação perpendicular (PP), que apresenta um pequeno trecho diamagnético reversível e uma ausência de arredondamento perto de T_C .

Na orientação PP (figura III.15b), as curvas mostraram um pequeno trecho reversível, com quase nenhum arredondamento na região em torno de H_{C2} . A irreversibilidade entre os ramos crescente e decrescente da curva de magnetização é ligada à dinâmica dos fluxóides nos supercondutores tipo II, e a influência da superfície nesta dinâmica será estudada com mais detalhe nos capítulos IV e V. Aqui, vamos concentrar a análise na região entre H_{C2} e H_{C3} , onde ocorre a nucleação da supercondutividade respectivamente no volume e na superfície da amostra.

Devido à geometria da amostra Ta01, na orientação PP aparecem fortes efeitos de desmagnetização, principalmente na região de campos baixos onde a expulsão do campo magnético é maior. As distorções do campo local devido a este efeito provocam comportamentos magnéticos bastante complexos na região de baixos campos. A sua influência, no entanto, torna-se cada vez menor à medida que a amostra vai sendo penetrada por campo, de modo que para $H \approx H_{C2}$ o campo de desmagnetização pode ser desprezado ($M \approx 0$), permitindo uma comparação direta, ainda que qualitativa, com as curvas de orientação PL. O resultado desta comparação é que a presença de superfícies paralelas ao campo aplicado provoca um arredondamento na região de altos campos da curva $M \times H$, estendendo a transição supercondutora até um campo crítico mais alto do que o medido quando estas superfícies estão perpendiculares ao campo aplicado.

4.2 Curvas $M \times T$

As curvas de magnetização \times temperatura foram medidas de acordo com o procedimento descrito na seção 2.1, com a amostra submetida a diversos campos aplicados entre 5 Oe e 1000 Oe, nas duas orientações PL e PP. A figura III.16 mostra algumas das curvas ZFC na mesma escala, para permitir a comparação. Todas as curvas tiveram a resposta do suporte de amostra, que é dependente do campo, descontadas. As curvas FCC de magnetização \times temperatura também foram medidas e mostraram irreversibilidade com relação às curvas ZFC em ambas as orientações, mas não serão usadas para análise neste capítulo e não foram acrescentadas na figura III.16 para permitir melhor clareza na visualização das curvas ZFC. As curvas ZFC mostram que, semelhante ao que ocorre nas curvas $M \times H$, a forma das curvas PP no início da transição é quase linear, enquanto na orientação PL aparece um acentuado arredondamento que prolonga a transição até uma temperatura mais alta.

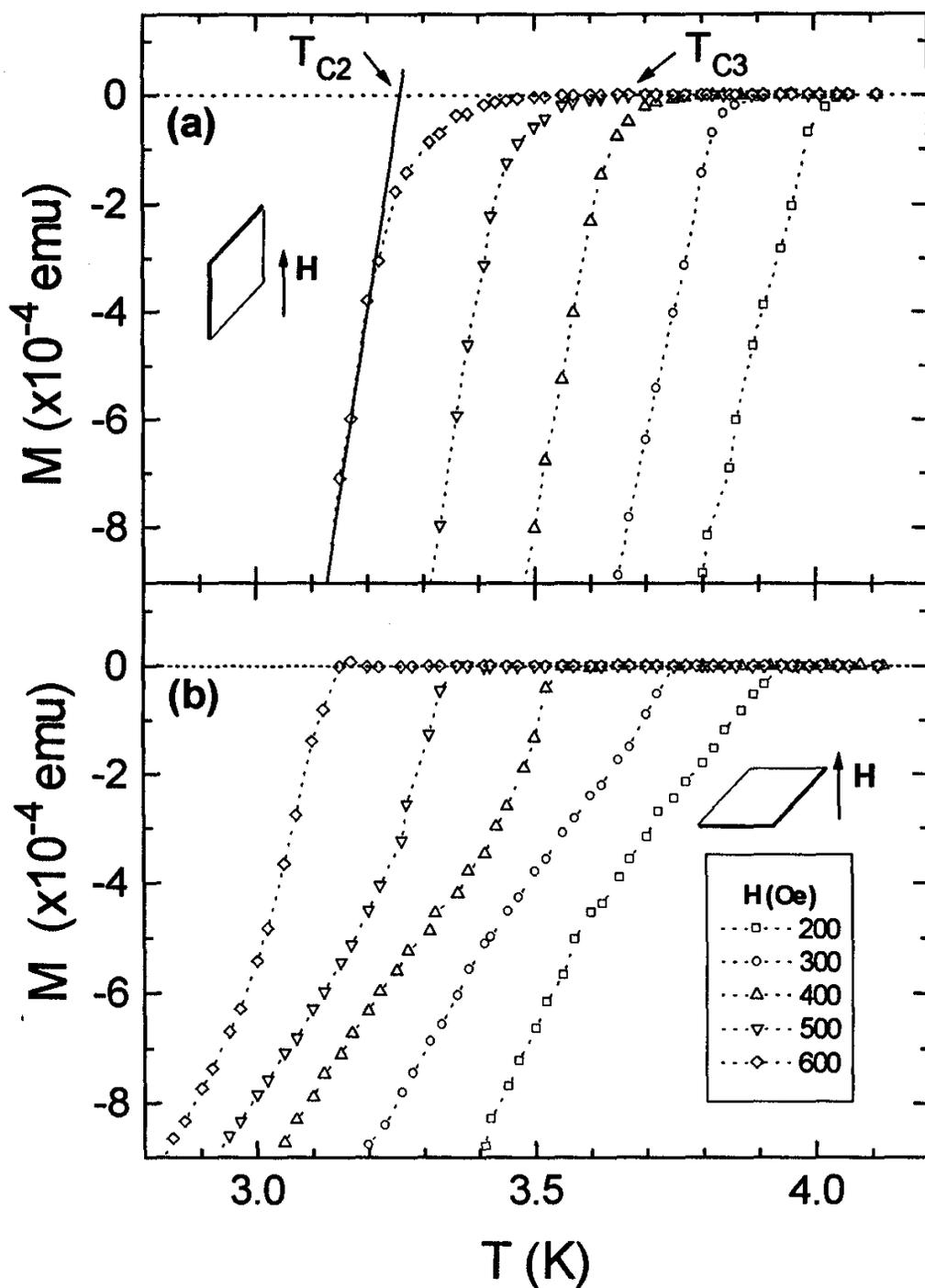


Figura III.16: Curvas de magnetização \times temperatura ZFC da amostra Ta01 para diferentes campos aplicados. (a) amostra orientada paralelamente ao campo aplicado. Na curva para $H = 600$ Oe estão indicados os critérios adotados para determinar as temperaturas de nucleação volumétrica (T_{C2}) e superficial (T_{C3}). (b) amostra orientada perpendicularmente ao campo aplicado.

A figura III.17 mostra o início da transição para as duas curvas com campo aplicado de 600 Oe, realçando a diferença entre as duas orientações. Nesta ampliação, a curva PP parece atingir a linha base do estado normal sem curvatura alguma. No entanto, devido à alta sensibilidade do magnetômetro SQUID, foi possível detectar uma pequena resposta diamagnética, revelando uma curvatura acima desta região linear como mostra o destaque da figura III.17.

Esta pequena curvatura apareceu para todos os campos aplicados medidos na orientação PP. Atribuímos este comportamento à resposta diamagnética das bordas da amostra (veja figura III.10c), que na orientação PP estão paralelas ao campo aplicado e portanto podem manifestar SS. De fato, estas bordas têm dimensões 2×0.025 mm e portanto são muito maiores do que o comprimento de correlação, a escala na qual ocorre SS (para a nossa amostra $\xi(0) \approx 407$ Å, veja seção 4.4).

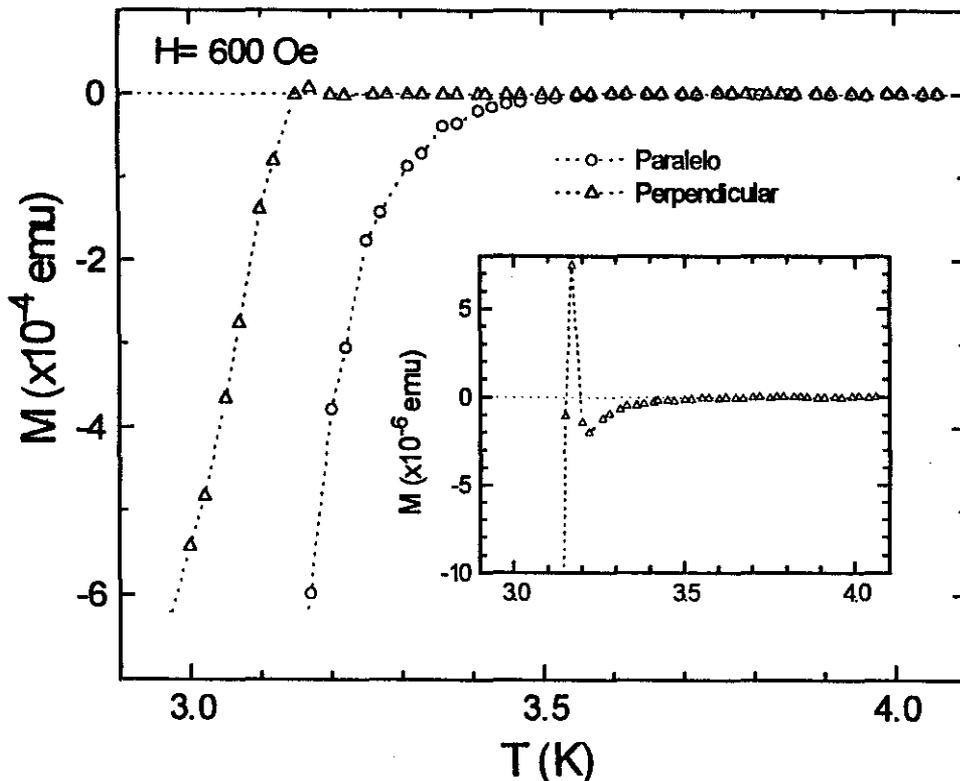


Figura III.17: Comparação das curvas de magnetização \times temperatura ZFC sob campo aplicado de 600 Oe, para as orientações PL e PP da amostra Ta01. O destaque é uma ampliação da curva PP, mostrando um pequeno arredondamento no início da transição.

Como já vimos, a superfície total paralela ao campo aplicado na orientação PP é idealmente cerca de 40 vezes menor do que a da orientação PL, e podemos esperar que a diferença de intensidade da resposta diamagnética seja também dessa ordem. Na verdade, porém, a superfície principal da amostra é bem polida e não sofre nenhuma alteração significativa durante os cortes das folhas. Já as bordas tornam-se ásperas em consequência dos cortes com o estilete, e a rugosidade resultante faz com que apareça uma distribuição de ângulos da superfície com relação ao campo aplicado, ficando apenas uma parte da superfície total das bordas corretamente alinhada. Como a SS é rapidamente suprimida com o aumento deste desalinhamento (figura II.6), a área total que manifesta SS até a temperatura equivalente à da orientação PL é bem menor. Os dados mostraram que é possível fazer uma boa superposição das curvaturas nas duas orientações, se ampliarmos a curva PP em cerca de 90 a 100 vezes. A figura III.18 mostra esta comparação para as curvas sob campo de 300 Oe.

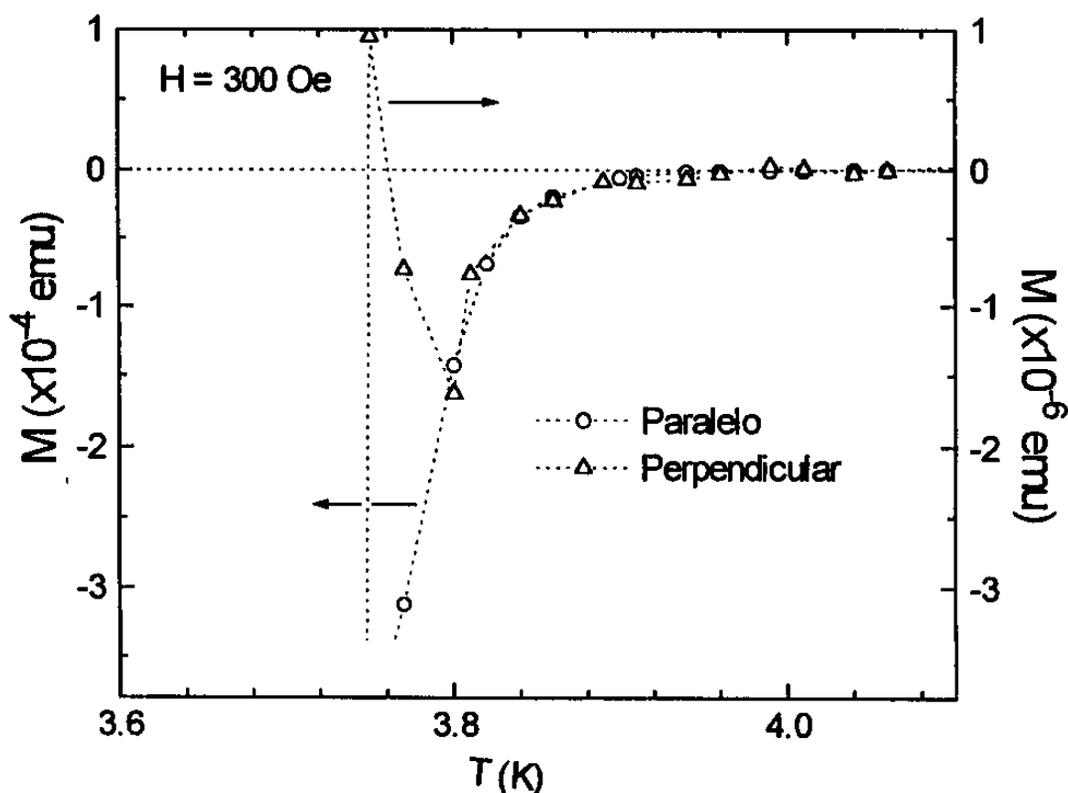


Figura III.18: Comparação do arredondamento inicial das curvas PL e PP de magnetização \times temperatura ZFC, para campo aplicado de 300 Oe. A curva PP está ampliada em 100 vezes em relação à curva PL (escala da direita).

4.3 Diagrama $H \times T$

Antes de se construir o diagrama $H \times T$ de uma amostra, é preciso definir os critérios a serem usados para extrair, a partir dos dados experimentais, os parâmetros críticos relevantes. Cada técnica de medida possui suas próprias características experimentais e diferentes técnicas podem levar a diferentes resultados para uma mesma amostra. Por exemplo, já discutimos no início do capítulo como medidas de resistividade podem levar a valores diferentes do início da transição, em relação a medidas de magnetização. Mesmo para uma técnica específica de medida, às vezes existe controvérsia de como se deve extrair corretamente um parâmetro desejado. Este é o caso, por exemplo, do campo crítico H_{C2} , que possui diversas maneiras de ser encontrado. Neste trabalho, optamos por usar as curvas de magnetização \times temperatura ZFC, na orientação PL (figura III.16a), para determinar os pares de parâmetros (H, T) que resultarão nos pontos do diagrama. Para cada campo aplicado H , determinamos a temperatura crítica T_{C2} como sendo aquela em que o prolongamento do trecho quase linear da curva ZFC (antes do arredondamento) atinge a linha base do estado normal (ver figura III.16a). Este procedimento é baseado na hipótese de que, na ausência de influência da superfície, a forma da curva para a resposta volumétrica do material seria aproximadamente a deste prolongamento. Esta hipótese é corroborada tanto pela teoria, já que a expressão de Abrikosov (II.57) prevê um comportamento deste tipo para magnetização volumétrica de equilíbrio [de Lima *et al* 94], como pelas nossas experiências, já que esta é a forma aproximada das curvas PP (figura III.16b), onde a influência da superfície é mínima. Muitas vezes se usa a própria medida na orientação PP para determinar T_{C2} , mas no nosso caso julgamos que o fator de desmagnetização resultante da geometria da nossa amostra impõe dificuldades para se tirar informações quantitativas dessas curvas. Para a temperatura T_{C2} o campo aplicado H é então interpretado como H_{C2} , e temos assim um ponto (H_{C2}, T_{C2}) no diagrama $H \times T$.

A determinação do campo crítico H_{C3} é bem mais simples do ponto de vista conceitual, já que ele é entendido como o ponto em que a amostra apresenta a sua primeira resposta diamagnética supercondutora. Na prática, porém, o fato das curvas PL atingirem a linha base do estado normal de forma quase assintótica impõe uma séria dificuldade na correta determinação deste parâmetro, pois os desvios na medida tornam-se da mesma ordem de grandeza da própria resposta magnética da amostra. O critério que adotamos neste caso é que, para um determinado campo aplicado H , a temperatura crítica T_{C3} é aquela onde o valor da magnetização da curva ZFC (após descontado o sinal do suporte) fica da ordem do desvio

padrão da medida, cerca de 10^{-6} emu (ver figura III.16a). O campo aplicado H passa a ser interpretado como H_{C3} para esta temperatura e temos assim um ponto (H_{C3}, T_{C3}) no diagrama.

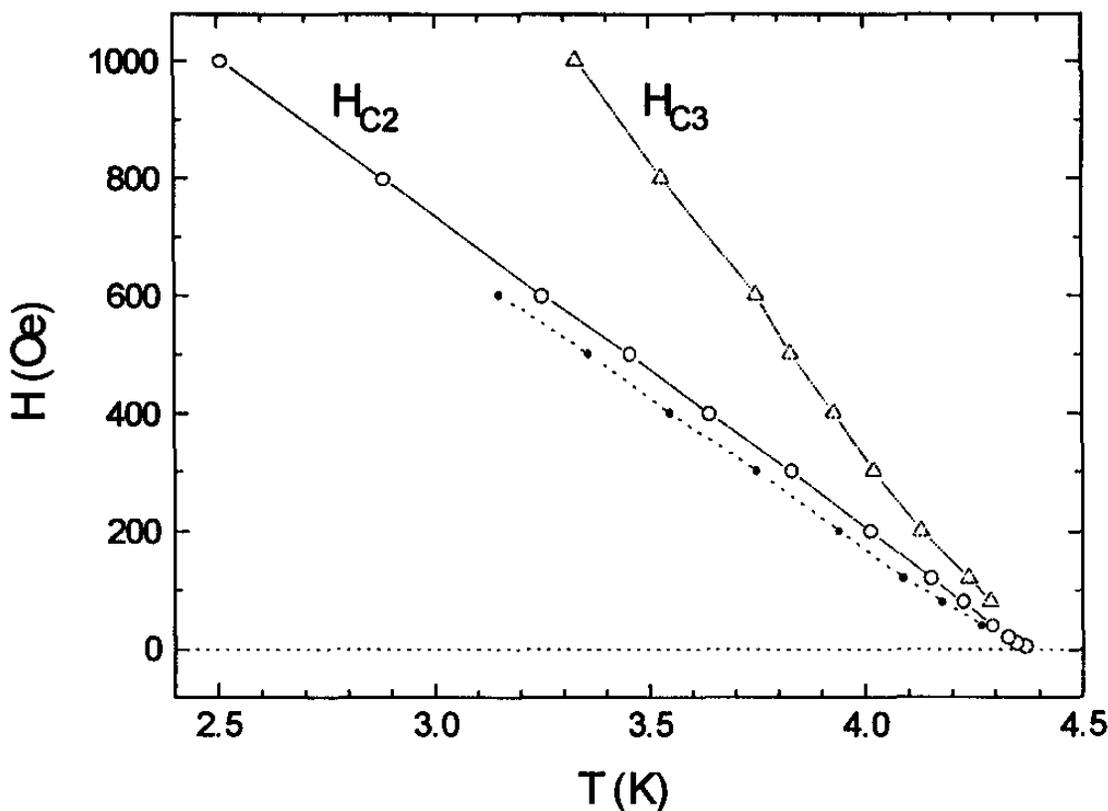


Figura III.19: Diagrama $H \times T$ da amostra Ta01 mostrando as linhas $H_{C2}(T)$ e $H_{C3}(T)$. Os pontos sólidos representam os dados de $H_{C2}(T)$ da configuração perpendicular. Estes pontos ficam deslocados para a esquerda devido à influência do fator de desmagnetização, que eleva o campo efetivamente sentido por partes da amostra em relação ao campo aplicado. Por este motivo os dados na configuração perpendicular não são os mais adequados para análises quantitativas.

A figura III.19 mostra estes pontos obtidos de várias curvas ZFC e as linhas $H_{C2}(T)$ e $H_{C3}(T)$ para a nossa amostra. A linha $H_{C2}(T)$ mostrou-se bastante regular, quase reta, e com pouco espalhamento dos pontos, refletindo a qualidade das medidas no SQUID e a consistência do critério adotado para extraí-la. A inclinação desta linha perto da transição é de -625 Oe/K, um valor intermediário entre a inclinação para um monocristal puro (-320 Oe/K) e para um policristal (-1092 Oe/K) [Budnick 60]. Já a linha $H_{C3}(T)$ apresenta um certo espalhamento dos pontos, resultante das dificuldades mencionadas acima, mas é boa o suficiente para permitir uma análise quantitativa, como veremos a seguir.

4.4 Razão H_{C3}/H_{C2}

Determinado o diagrama de fase $H \times T$ da nossa amostra, usamos as linhas $H_{C2}(T)$ e $H_{C3}(T)$ para encontrar a dependência com a temperatura da razão $h = H_{C3}/H_{C2}$. Para um determinado valor de temperatura, estendemos uma reta vertical no diagrama e obtemos os pontos onde esta reta cruza as duas linhas críticas (cada linha é formada pela interpolação linear entre os pontos experimentais). Este procedimento foi repetido para diversas temperaturas entre 3.33 K ($\sim 76.0\%$ de T_{C3}) e 4.33 K ($\sim 98.9\%$ de T_{C3}). Os resultados são mostrados na figura III.20. Nota-se, para valores mais baixos de temperatura, os valores resultantes próximos a 1.7 conforme prevê a teoria de Saint-James e de Gennes. Com o aumento da temperatura ocorre um decréscimo deste valor, atingindo 1.49 em 4.13 K ($\sim 94.3\%$ de T_{C3}). A partir desta temperatura a razão $h(T)$ aumenta de forma divergente, sendo que o maior valor que foi possível determinar atingiu 2.6 para 4.33 K. Este comportamento é bastante semelhante ao reportado para filmes de Sn-In [Maloney *et al* 70]. Os autores deste trabalho concentraram a sua análise na região de temperaturas mais baixas, mostrando que o decréscimo de $h(T)$ tende a desaparecer com a diminuição da espessura do filme (ver figura III.21). Foi adotada uma explicação qualitativa na forma de um modelo "sanduíche", baseada no efeito de proximidade [Fink e Presson 70], onde a interação entre os pares de Cooper é reduzida na região superficial e a amostra fica na verdade separada em duas regiões com uma interface entre elas. Trata-se portanto de um modelo mais elaborado, mas semelhante ao de Hurault para a diminuição de $h(T)$ como consequência do contato de um supercondutor com outro material [Hurault 66]. A divergência final de $h(T)$ nas temperaturas mais altas estava presente em todas as espessuras, mas não foi discutida por Maloney *et al*.

Um comportamento semelhante da razão $h(T)$ também foi obtido em um cilindro monocristalino de vanádio [Boykin e Bergeron 74], na região de temperatura entre 20% e 92% de T_C . Neste trabalho adotou-se a mesma idéia de interface com outro material, e acrescentou-se uma correção de Hu para os termos não lineares das equações GL [Hu 69]. Como os dados não vão além de 92% de T_C , não é possível saber se há divergência de $h(T)$ neste caso.

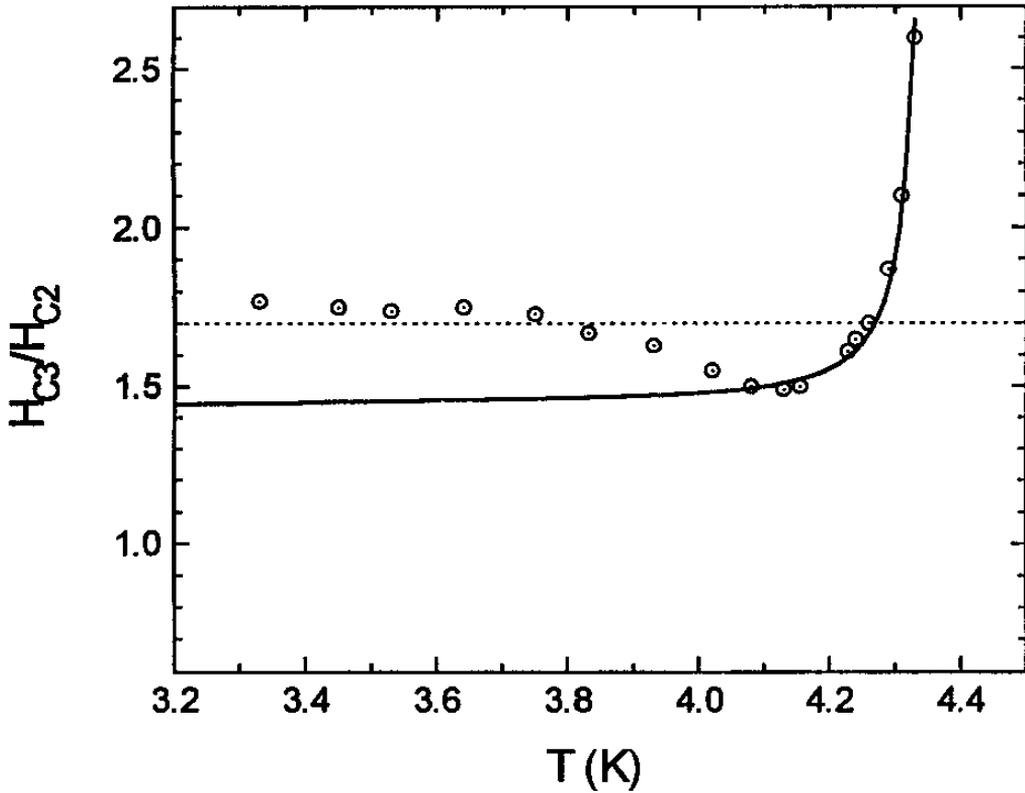


Figura III.20: Dependência da razão H_{C3}/H_{C2} com a temperatura da amostra Ta01. A linha sólida é o melhor ajuste da expressão (II.66) aos dados perto de T_C .

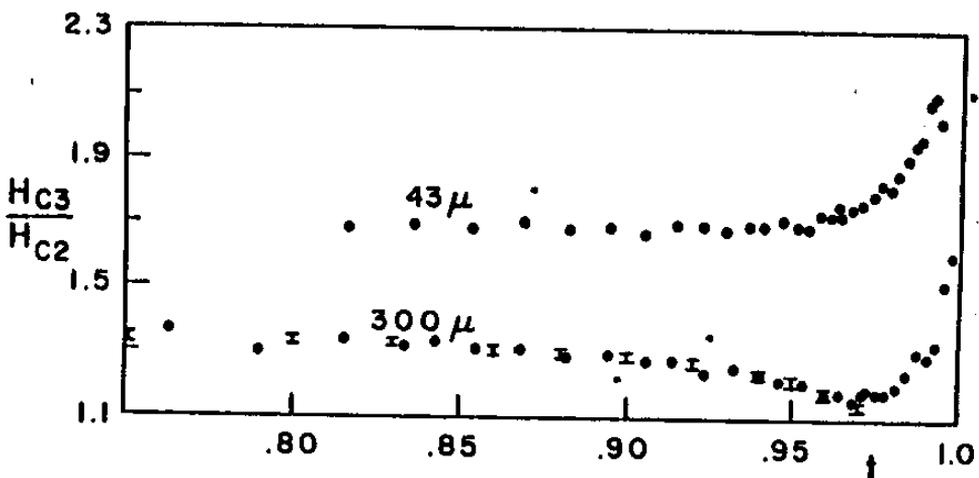


Figura III.21: Razão H_{C3}/H_{C2} para amostras de In-Bi com diferentes espessuras, em função da temperatura reduzida [Maloney *et al* 70].

No nosso trabalho, propomos que a causa da divergência perto da transição pode estar relacionada à diferença de temperaturas críticas volumétrica e superficial, mesmo para campo aplicado nulo, e que a sensibilidade do equipamento de medida é também um fator contribuinte para a diminuição do valor de $h(T)$. Fizemos um ajuste da expressão que obtivemos (II.66), levando em conta estes dois fatores, aos dados experimentais que obtivemos para $h(T)$, limitado à região de temperatura entre 94% e 99% de $T_{C3}(0)$. Já que todo o desenvolvimento teórico é baseado nos cálculos de Fink [Fink e Barnes 65] e nas equações originais GL, válidos apenas para as vizinhanças de T_C , não esperamos a validade das expressões para temperaturas mais baixas. Neste ajuste, existem apenas dois parâmetros ajustáveis: a relação $t_0 = T_{C3}(0)/T_{C2}(0)$, que nos diz o quanto estas duas temperaturas críticas estão separadas, e o parâmetro E (II.67) que é diretamente relacionado com a sensibilidade do equipamento e com propriedades básicas da amostra em $T = 0$ (ξ_0 , λ_0 , H_{C0}). O melhor ajuste da expressão (II.66) é mostrado na figura III.20, e resultou nos valores $t_0 = 1.005$, coerente com recentes previsões teóricas [Pierson e Valls 92], e $E = 0.125$. Este valor, mais as grandezas

$$\Phi_0 = 2.07 \times 10^{-7} \text{ G.cm}^2 \text{ (quantum de fluxo magnético)}$$

$$H_{C0} \approx 830 \text{ Oe [Budnick 60]}$$

$$\kappa(0) \approx 1.2\kappa(T_C) \text{ [de Gennes 64]} = 1.67$$

$$H_{C2}(0) \approx -0.73 T_{C2} (dH_{C2}/dT)_{T_{C2}} \approx 1990 \text{ Oe (aproximação WHH [Parks 69])}$$

$$\xi_0 \approx 407 \text{ \AA (usando a eq. II.28)}$$

$$\lambda_0 \approx 680 \text{ \AA (usando a eq. II.18)}$$

$$L \approx 0.0125 \text{ mm (meia espessura da amostra Ta01),}$$

quando substituídos na equação (II.67), resultam em uma sensibilidade do equipamento da ordem de $\mu \approx 5 \times 10^{-7}$ emu, em ótimo acordo com o esperado para a sensibilidade típica do nosso magnetômetro SQUID.

Barreira Superficial

O segundo efeito de superfície que estudamos é referente ao fato de que as interfaces de uma amostra são as "portas" pelas quais o fluxo magnético tem que passar ao entrar ou sair da amostra. Em outras palavras, queremos saber de que maneira a presença da superfície afeta a dinâmica dos fluxóides, uma característica volumétrica de supercondutores do tipo II. Vamos mostrar que a superfície impõe uma barreira para a passagem de fluxo, e analisar as influências desta barreira nas curvas de magnetização, na linha de irreversibilidade do diagrama de fase $H \times T$ e na evolução temporal da magnetização de um supercondutor, a chamada relaxação magnética.

1. Modelo de Bean-Livingston

Estes autores foram os primeiros a abordar o problema da interação de um fluxóide com a superfície [Bean e Livingston 64], mais ou menos na mesma época em que Saint-James e de Gennes estudavam a supercondutividade superficial. Considera-se um supercondutor do tipo II semi-infinito na região $x < 0$ do espaço (x,y,z) , sujeito a um campo magnético aplicado $\vec{H} = H\hat{z}$. Dentro do supercondutor coloca-se um único fluxóide paralelo à superfície. Nesta situação, o fluxóide fica sujeito a duas forças de origem diferentes:

A) Imagem Magnética: Como já vimos, a presença de uma interface com o vácuo implica na impossibilidade de corrente normal à superfície na interface, causando uma deformação nas correntes que geram o fluxóide. Esta deformação gera uma interação, como a força hidrodinâmica de Magnus, do fluxóide com a superfície. Para melhor entendermos de que maneira a presença da interface e conseqüente deformação da corrente afeta o fluxóide, recorreremos ao conceito de imagem magnética. A condição de contorno acima pode ser

matematicamente satisfeita se colocarmos um *fluxóide imagem*, de mesma intensidade e sentido oposto, do lado de fora da superfície.

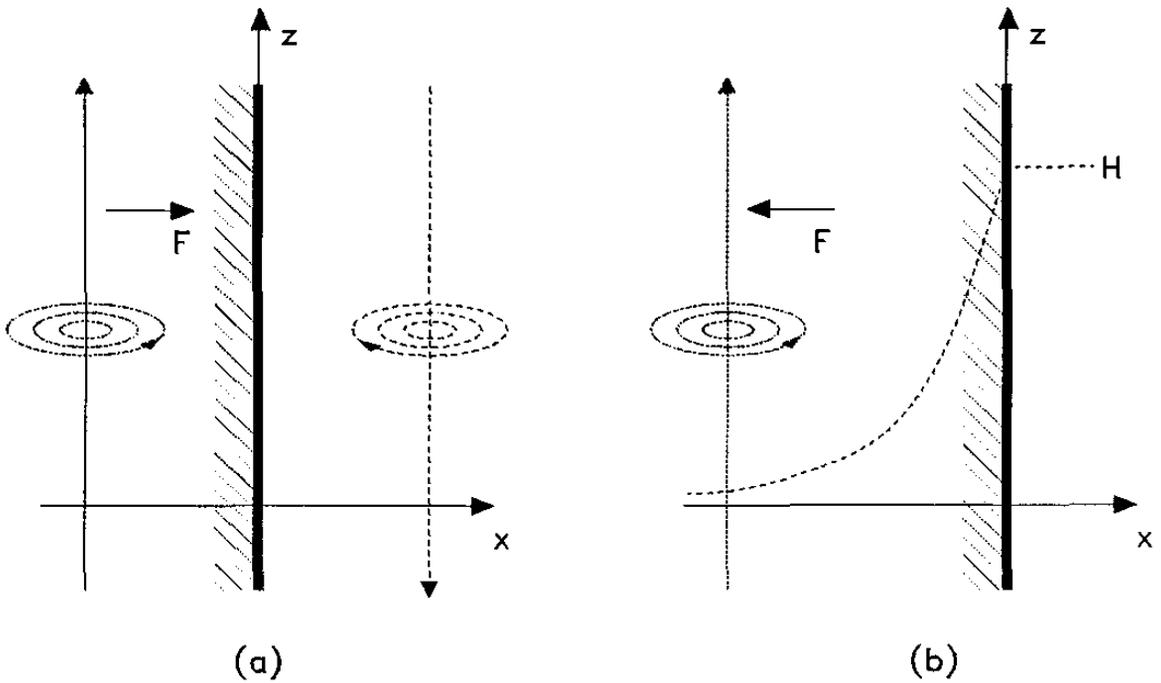


Figura IV.1 : Representação das forças atuantes sobre um fluxóide perto da superfície: (a) força atrativa produzida por um fluxóide *imagem* de sentido oposto. (b) força repulsiva devido à interação com campo externo penetrado.

Devido a esta oposição de sentido, há uma força *atrativa* entre o fluxóide e sua imagem, empurrando-o para a superfície. Portanto, a energia por unidade de distância $E_f(x)$ aumenta com a distância x da superfície, e é interessante notar que se não houver nenhuma outra força segurando-o, um fluxóide torna-se instável no material e é sempre expulso da amostra. Esta energia de interação entre dois fluxóides de sentidos opostos, para $x > \xi$ e $\lambda > \xi$, vale aproximadamente [Abrikosov 57b]:

$$E_f(x) = \varepsilon - \left(\frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \right)^2 K_0(2x/\lambda) \tag{IV.1}$$

onde ε é a energia por unidade de distância de um único fluxóide longe da superfície, valendo aproximadamente $(\Phi_0/4\pi\lambda)^2 \ln(\lambda/\xi)$ e K_0 é uma função de Bessel modificada do segundo tipo. Para $x \gg \xi$, esta função tem comportamento assintótico do tipo $e^{-2x/\lambda}$.

B) Campo Externo: O campo magnético aplicado penetra em um supercondutor, sua intensidade decaindo na forma $h = He^{-x/\lambda}$. Como ele tem a mesma direção do campo do fluxóide, há uma força *repulsiva* a partir da superfície, cuja contribuição para a energia por unidade de distância é

$$E_H(x) = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi}\right) H e^{-x/\lambda} \tag{IV.2}$$

Assim, a energia total por unidade de distância $E(x)$ é a soma das duas contribuições $E_f(x)$ e $E_H(x)$, resultando em

$$E(x) = \left(\frac{\Phi_0}{4\pi}\right)^2 \ln(\lambda/\xi) - \left(\frac{\Phi_0}{4\pi}\right)^2 K_0(2x/\lambda) + \left(\frac{\Phi_0}{4\pi}\right) H e^{-x/\lambda} \tag{IV.3}$$

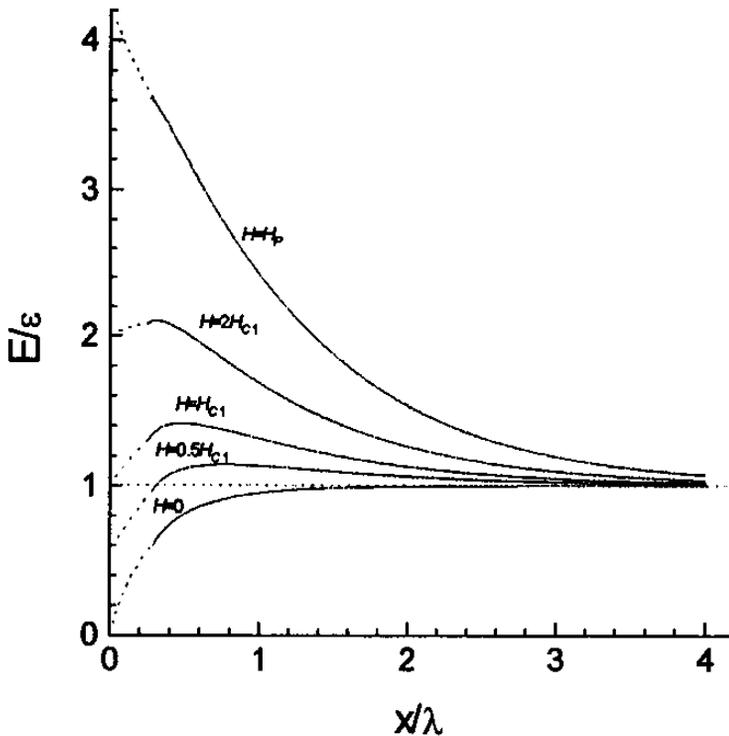


Figura IV.2: Dependência da energia $E(x)$ de um fluxóide com a distância x da superfície, para diferentes campos magnéticos aplicados e para $\kappa = 10$.

Normalizando $E(x)$ pela energia do fluxóide isolado ϵ chega-se à expressão final

$$\frac{1}{\varepsilon} E(x) = 1 - \frac{1}{\ln \kappa} K_0(2x/\lambda) + \frac{H}{H_{C1}} e^{-x/\lambda} \quad (\text{IV.4})$$

onde usou-se $\kappa = \lambda/\xi$ e $H_{C1} = 4\pi\varepsilon\Phi_0$. Para cada valor de H , haverá uma curva diferente para $E(x)$, conforme mostra a figura IV.2. Nota-se a existência de uma barreira para movimentação do fluxóide através da superfície para todos os campos $0 < H < H_P$. Isto sugere que, para uma amostra perfeita no zero absoluto de temperatura, se aumentamos o campo aplicado a partir de $H = 0$ o fluxóide não consegue penetrar na amostra até o campo H_P , apesar de já ser energeticamente favorável a sua entrada em H_{C1} . Já quando decrescemos o campo aplicado a partir do estado normal, haverá sempre uma barreira para a saída do fluxóide até $H = 0$. Na prática, porém, irregularidades na superfície, efeitos de borda ou concavidades na superfície podem fazer com que o campo local seja bem superior ou inferior ao aplicado, facilitando a movimentação do fluxóide. Além disso, em temperaturas não nulas, as flutuações térmicas também contribuem para esta movimentação.

2. Magnetização e Barreira Superficial

Baseado no modelo de Bean-Livingston descrito acima, Clem desenvolveu um modelo de *pinning* superficial para supercondutores [Clem 74], onde fica claro que a presença da superfície afeta significativamente a movimentação de fluxóides e conseqüentemente o comportamento magnético dos supercondutores do tipo II. Neste modelo, considera-se um cilindro longo e ideal de um supercondutor tipo II com raio $R \gg \lambda$ (profundidade de penetração), na presença de um campo externo uniforme e paralelo ao eixo H_0 . O campo magnético local h decresce desde o seu valor na interface H_0 até o seu valor médio no interior B , através de uma região superficial que fica livre de fluxóides e que carrega uma densidade de corrente superficial de magnitude $c(H_0 - B)/(4\pi x_J)$. A espessura x_J desta região é uma função crescente de H_0/B .

A variação da energia livre de Gibbs por unidade de comprimento $\Delta G(x)$ associada à introdução de um fluxóide teste a uma distância x da superfície é mostrada na figura IV.3. Para todos os valores entre H_{ex} e H_{en} , $\Delta G(x)$ possui um máximo em algum ponto na região livre de fluxóides.

Em $H_0 = H_{en}(B)$, chamado de *campo crítico de entrada*, ΔG decresce monotonicamente de $x = 0$ até $x = x_{en}(B)$. A região livre de fluxóides fica então instável diante da nucleação

espontânea de um fluxóide na superfície externa. O fluxóide irá deslizar pelo “declive” de energia e ao atingir x_{en} terá dissipado uma energia por unidade de comprimento $\Phi_0(H_{en} - H_{eq})/4\pi$, onde $H_{eq}(B)$, é o campo de equilíbrio termodinâmico.

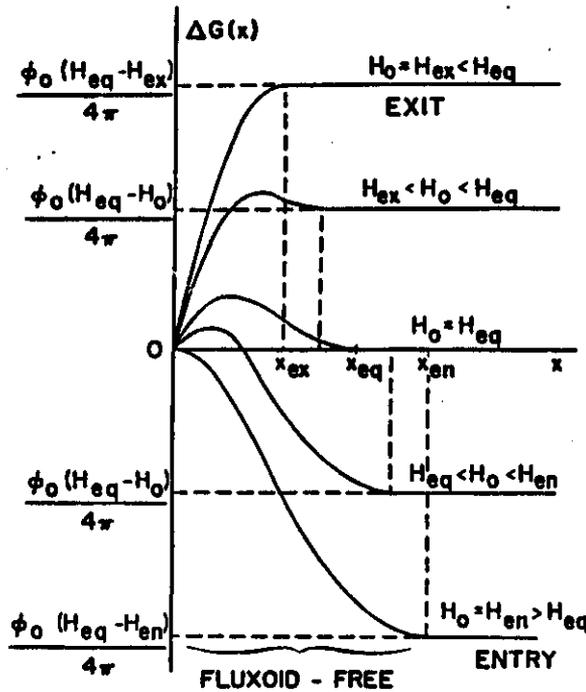


Figura IV.3 : Energia livre de Gibbs por unidade de comprimento ΔG de um fluxóide teste em função da distância à superfície [Clem 74]

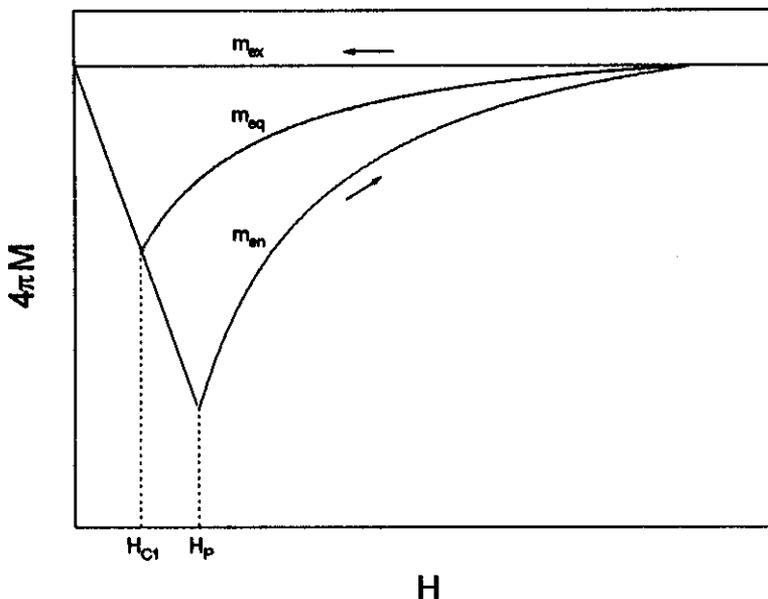


Figura IV.4 : Laço de magnetização de Clem para a irreversibilidade superficial sem *pinning* volumétrico em um supercondutor do tipo II. O campo H_p é o valor no qual ocorre a penetração do primeiro fluxóide.

Em $H_0 = H_{ex}(B)$, chamado de *campo crítico de saída*, a barreira da energia livre se encontra na extremidade interior da região livre de fluxóides em $x = x_{ex}(B)$. Uma instabilidade ocorre já que um fluxóide espontaneamente entra na região livre de fluxóides. Ele desliza pelo “declive” da energia livre e aniquila-se com sua imagem magnética na superfície, dissipando uma energia por unidade de comprimento $\Phi_0(H_{sq} - H_{ex})/4\pi$.

Baseado nos cálculos de de Gennes para ΔG [de Gennes 66], os valores destes campos críticos de entrada e saída com $B = 0$ são $H_{en}(0) = \Phi_0/4\pi\lambda\xi$, que é da ordem do campo crítico termodinâmico H_C , e $H_{ex}(0) = 0$. Uma curva de magnetização onde se inicia com $H = 0$, eleva-se o campo até levar a amostra ao estado normal e decresce-se o campo novamente até zero terá, *devido somente ao pinning superficial*, a forma da figura IV.4. Fica clara a existência de um comportamento irreversível, de não-equilíbrio, cuja origem é a presença da superfície.

3. Linha de Irreversibilidade e Barreira Superficial

O comportamento magnético irreversível de alguns supercondutores era uma característica já bem conhecida pouco depois da descoberta da própria supercondutividade, e a sua causa era em geral associada à presença de defeitos e impurezas nas amostras. Mais recentemente, o assunto ganhou novo destaque com a descoberta dos supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica (HTSC). Nestes materiais foi quase imediatamente identificada a existência de uma larga região reversível em curvas $M \times T$ perto da transição supercondutora e uma outra região irreversível em temperaturas mais baixas [Müller *et al* 87]. O ponto que separa estas duas regiões é chamado de ponto de irreversibilidade, e o conjunto de pontos (H_r, T_r) obtidos a partir de curvas $M \times T$ sob diferentes campos aplicados define a chamada *linha de irreversibilidade* no diagrama $H \times T$. Em termos da dinâmica de vórtices, um comportamento magnético reversível de um supercondutor implica que nesta região os fluxóides têm liberdade para se movimentar dentro do material, adaptando-se rapidamente às diferentes forças que atuam sobre eles. Já na região irreversível existe algum mecanismo de aprisionamento que impede esta livre movimentação de fluxóides. Vários modelos surgiram (ou foram emprestados de outras áreas) para explicar a existência deste comportamento, resultando em geral em uma expressão teórica que descreve a linha de irreversibilidade. Alguns deles são:

•O modelo de vidro supercondutor [Shi *et al* 84] foi sugerido devido à semelhança da linha de irreversibilidade do $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-y}$ [Müller *et al* 87] com a linha “de Almeida-Thouless” para vidros de *spin* em materiais magnéticos.

•Os modelos de *depinning* ativado termicamente [Yeshurun e Malozemoff 88][Kes *et al* 89][Matsushita *et al* 90], que consideram os casos onde a energia de ativação térmica compete com a energia de aprisionamento dos fluxóides, permitindo que estes sejam liberados dos centros de aprisionamento acima de uma determinada temperatura.

•Os modelos de fusão da rede de fluxóides [Nelson 88][Houghton *et al* 89], que tratam o arranjo dos fluxóides de maneira semelhante à de uma rede cristalina, de modo que esta pode fundir-se (perder a correlação de longo alcance) devido às flutuações térmicas.

Todos estes modelos são referentes ao comportamento volumétrico do material, mas como vimos na seção anterior as curvas de magnetização podem apresentar um comportamento irreversível, e de natureza independente do volume, devido à influência da superfície. Por isto, seja qual for a causa do aparecimento dos pontos de irreversibilidade volumétricos, eles podem em determinadas situações estar “mascarados” pela irreversibilidade superficial. Quando a superfície é perfeita e na ausência de flutuações térmicas, já vimos que a barreira superficial se mantém até $H = 0$ e a irreversibilidade deve aparecer desde o início da transição, de modo que a linha de irreversibilidade deve coincidir com a de $H_{C2}(T)$ em todo o plano $H \times T$. No entanto, interfaces de pior qualidade (ou menos espelhadas, que não conseguem produzir uma “imagem” magnética perfeita) provocam um abaixamento na barreira em determinados locais, e somando-se a isso a energia de flutuações térmicas em temperaturas não nulas, é possível que os fluxóides vençam a barreira superficial e movimentem-se livremente. Pelo exposto acima este efeito deve ser mais relevante em altas temperaturas e baixos campos aplicados. Assim, a competição entre a irreversibilidade volumétrica e a superficial pode causar na linha de irreversibilidade um comportamento “reentrante”, ou seja, esta linha destaca-se de $H_{C2}(T)$ perto de $T_{C2}(0)$, onde a influência da barreira superficial é pequena, e junta-se novamente à linha $H_{C2}(T)$ em temperaturas mais baixas à medida que os fluxóides passam a sentir a presença da barreira. Este comportamento é esquematizado na figura IV.5.

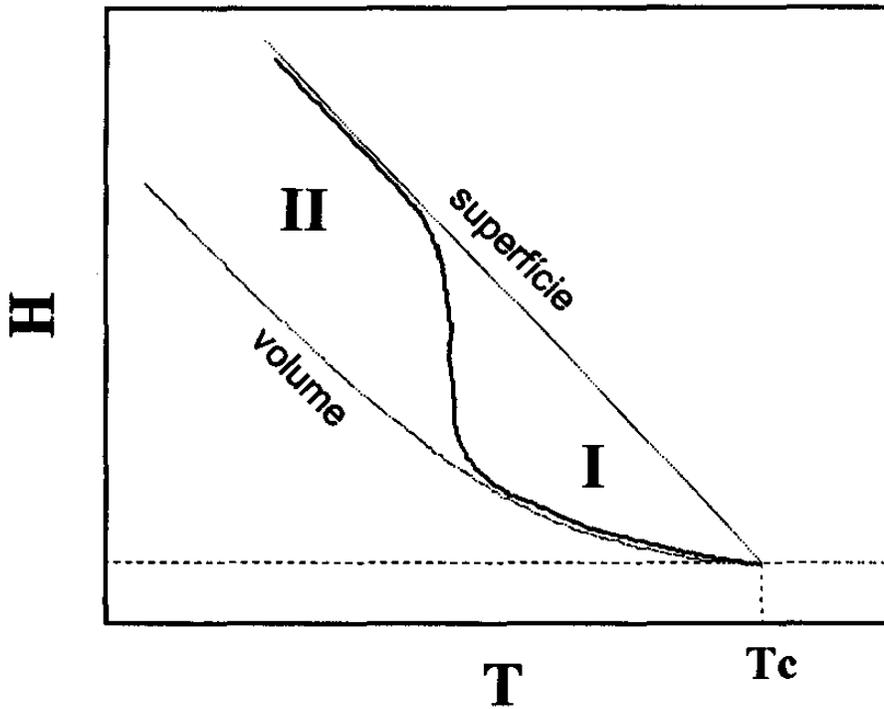


Figura IV.5 : Diagrama $H \times T$ mostrando as linhas de irreversibilidade volumétrica e superficial. A linha experimental segue o comportamento da primeira em altas temperaturas (região I) e da segunda em temperaturas mais baixas (região II).

4. Relaxação Magnética e Barreira Superficial

4.1 Modelo de Bean

Foi mencionado na seção anterior que o comportamento volumétrico reversível ou irreversível nos supercondutores do tipo II está relacionado com a movimentação dos fluxóides em resposta às forças atuantes sobre eles. Quando os fluxóides estão livres para se movimentar há uma rápida adaptação da sua distribuição quando, por exemplo, há uma corrente passando pelo material que interage com os fluxóides. A movimentação implica em uma variação de campo magnético com o tempo e um conseqüente aparecimento de campo elétrico, que acelera elétrons normais dentro do material. Esta corrente de elétrons normais é dissipativa e acaba provocando o desaparecimento da corrente supercondutora ($J_C = 0$).

No caso de haver alguma força que impeça a livre movimentação dos fluxóides, no entanto, a situação é bastante diferente. A força de interação com o campo resultante de correntes só permitirá a movimentação do fluxóide até que esta força se torne menor do que as forças de aprisionamento. O modelo mais simples, porém extremamente bem sucedido na

descrição deste último comportamento, é o do *estado crítico supercondutor* [Bean 62]. A premissa básica deste modelo é que existe uma densidade de corrente supercondutora limite $J_C(H)$ que um supercondutor é capaz de carregar, e sempre que uma densidade de supercorrente for induzida em alguma região do material ela assume este valor. Como resultado existem somente três possíveis estados de corrente para um determinado campo magnético aplicado: corrente zero para as regiões que em nenhum momento sentiram a presença de campo, e corrente total $\pm J_C$ fluindo perpendicularmente à direção do campo, o sinal dependendo do sentido da força motriz que acompanhou a última variação local de campo. Assumindo por simplicidade que esta corrente crítica seja independente do campo aplicado, o perfil de campo magnético em uma barra de espessura D sob um campo aplicado paralelamente à superfície assume as formas esquematizadas na figura IV.6.

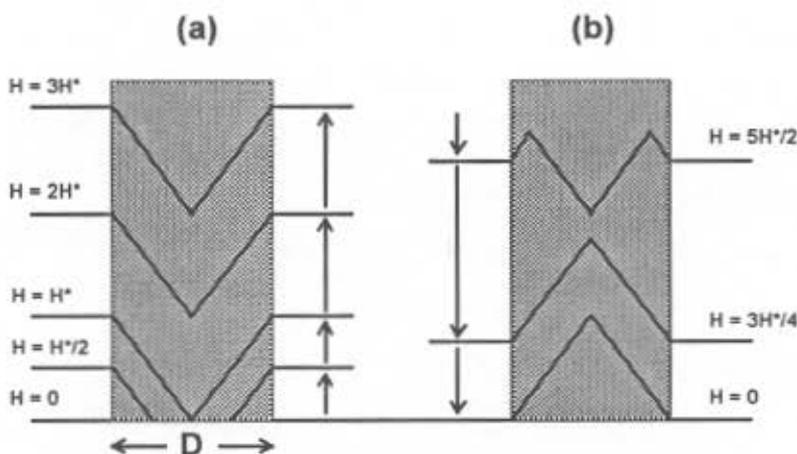


Figura IV.6 : Perfil do campo local dentro de uma amostra, para campos (a) crescentes desde 0 até $3H^*$ e (b) decrescentes até 0. Em H^* ocorre penetração de campo até o centro da amostra.

Iniciando com a amostra sem campo penetrado e aumentando-se o campo aplicado a partir de zero (figura IV.6a), os fluxóides entram na amostra até uma determinada distância da superfície e assumem uma distribuição tal que o campo decresce linearmente com a distância de acordo com a lei de Ampère, $\nabla \times \vec{H} = 4\pi \vec{J}_c / 10$. Na ausência de qualquer outra contribuição energética, este estado é persistente e foi denominado estado crítico. Continuando a aumentar o campo, os fluxóides avançam em direção ao centro da amostra mas o perfil do campo mantém sempre a mesma inclinação. Ao atingir um certo valor H^* o campo penetrou

até o centro da amostra e a partir daí o perfil mantém-se o mesmo, apenas deslocando-se como um todo, até que a amostra comece a ser levada ao estado normal.

Se, após aumentar o campo aplicado até um determinado valor, ele começar a ser abaixado (figura IV.6b), a região próxima à superfície sente uma força de Lorentz (força motriz) de sentido oposto ao que sentia anteriormente, e as correntes na superfície se invertem. O fluxo começa a sair da amostra e o campo assume um perfil inverso perto da superfície, enquanto no interior ele se mantém o mesmo. Continuando a abaixar o campo, o perfil inverso avança em direção ao centro até haver a inversão completa, e a partir daí ele mantém a mesma forma até $H = 0$, onde permanece um campo retido na amostra.

4.2 Escoamento Termicamente Ativado de Fluxóides

O estado crítico supercondutor descrito acima só é persistente quando há um equilíbrio entre a força motriz e de aprisionamento sentidas por cada fluxóide. Para temperaturas não nulas, porém, a energia das flutuações térmicas permite que os fluxóides vençam as barreiras de aprisionamento, e portanto ocorre uma mudança no perfil de campo com o tempo dentro da amostra. Este fenômeno, chamado de *flux creep*, é responsável pelo decaimento das correntes persistentes e pela mudança no momento magnético da amostra com o tempo, a relaxação magnética [Anderson 62][Anderson e Kim 64][Beasley *et al* 69]. Detalhamos a seguir as idéias básicas deste fenômeno.

A força de Lorentz resultante dos gradientes de campo é dada pela relação

$$\vec{F} = \frac{1}{c} \vec{J} \times \vec{B} - \frac{\partial \mathcal{H}(B)}{\partial B} \vec{B} = -\frac{\gamma}{4\pi} \vec{B} \times (\nabla \times \vec{B}) \quad (\text{IV.5})$$

onde $\mathcal{H}(B)$ é o campo magnético que estaria em equilíbrio termodinâmico com a indução magnética B dentro do supercondutor e $\gamma = \partial \mathcal{H}(B) / \partial B$. No caso “unidimensional” esta expressão assume a forma escalar

$$F = \gamma B \frac{J}{c} = -\frac{\gamma}{4\pi} B \nabla B \quad (\text{IV.6})$$

Quando o campo aplicado muda, os fluxóides se redistribuem pela amostra até que esta força F se iguale à força de aprisionamento F_p em todos os locais e o material atinja o estado crítico. Porém, com a ativação térmica, os fluxóides continuam a se movimentar mesmo quando $F < F_p$. A taxa de escoamento ativado termicamente é fortemente dependente da força

motriz F e portanto a intensidade de escoamento decai rapidamente à medida que F decresce abaixo de F_p . Quando esta taxa de escoamento for suficientemente pequena para ser considerada desprezível podemos assumir que o material está novamente em um estado crítico supercondutor, que no entanto passa a ter uma definição um tanto imprecisa.

De acordo com a teoria de Anderson para o *flux creep*, devido à interação entre os próprios fluxóides eles tendem a saltar sobre as barreiras em forma de “pacotes” coerentes de fluxo (*flux bundles*). A taxa com que isto ocorre é dada pela expressão de Arrhenius

$$v = v_0 e^{-U/kT} \quad (IV.7)$$

onde v_0 é uma frequência de saltos (*attempt frequency*) e U é a energia de ativação efetiva. Esta energia deve ser uma função decrescente do gradiente de campo $|\nabla B|$, e para todos os propósitos práticos o pacote de fluxo só deve se mover no sentido decrescente do gradiente. A relação funcional mais simples que satisfaz estes requisitos físicos é a forma linear

$$U = U_0 - |\vec{F}|VX \quad (IV.8)$$

onde U_0 é suposto como a altura efetiva da barreira de energia e o segundo termo representa o decréscimo desta altura devido às forças aplicadas. V é o volume do pacote de fluxo e X é a extensão do aprisionamento, ou seja a largura geométrica efetiva da barreira de energia. Para poder modelar o comportamento das amostras que manifestam o efeito de *flux creep*, é necessário desenvolver soluções para o problema de transporte de fluxo, que é análogo a resolver uma equação de difusão não linear de transporte de massa onde a constante de difusão tem forte dependência com o gradiente de potencial. A densidade de escoamento de fluxo \vec{D} , ou seja, a quantidade de fluxo que atravessa uma linha perpendicular a B e ∇B por unidade de comprimento e de tempo, pode ser escrita como

$$\vec{D} = - \left(\frac{\nabla B}{|\nabla B|} \right) Bw v_0 \exp[-U(B, |\nabla B|) / kT] \quad (IV.9)$$

onde w é a distância média que um pacote de fluxo percorre durante um salto ativado termicamente. A conservação de fluxo requer que $\partial B / \partial t = -\nabla \cdot \vec{D}$ e assim obtém-se a equação de *creep*

$$\frac{\partial B}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\left(\frac{\nabla B}{|\nabla B|} \right) Bw v_0 e^{-U/kT} \right] \quad (IV.10)$$

Usando a expressão IV.8 para U , Anderson e Kim resolveram a equação de *creep* para um cilindro fino e oco, onde \bar{D} pode ser considerado uniforme em toda a amostra e portanto dependente apenas do tempo. O resultado calculado é um decaimento logarítmico com o tempo da corrente persistente. Mais tarde a equação de *creep* foi também resolvida para o cilindro sólido por Beasley *et al*, que encontraram a seguinte expressão para o fluxo total em função do tempo:

$$\Phi(t) = \Phi(t_0) \pm 2\pi\rho\Psi(\rho)\ln(t/t_0) \quad (\text{IV.11})$$

Nesta expressão t_0 é um tempo de referência arbitrário, $\Psi(\rho)$ é uma função dependente apenas do raio do cilindro ρ e o sinal do segundo termo depende de estar havendo entrada ou saída de campo na amostra. Vê-se novamente a dependência logarítmica com o tempo em ambos os casos. Foi definida assim a constante R como sendo a taxa de *creep* logarítmica:

$$R = \frac{d\Phi}{d\ln t} = \pm 2\pi\rho\Psi(\rho) \quad (\text{IV.12})$$

O parâmetro R é bastante útil pois pode ser obtido diretamente em experiências de evolução temporal da magnetização de supercondutores e também porque ele pode ser relacionado com $1/U_0$, de modo que pode trazer informações sobre os mecanismos de aprisionamento de fluxo nas amostras.

4.3 Influência da Barreira Superficial

Como foi descrito acima, o escoamento ativado termicamente dos fluxóides envolve uma competição entre energias de forças motrizes que tentam empurrá-los em determinada direção, e barreiras de energia que tentam mantê-los no lugar. Um fluxóide que esteja sendo empurrado para fora da amostra, por exemplo, irá saltar sobre diversas barreiras de aprisionamento até chegar na fronteira da região livre de fluxóides, perto da superfície, e então terá que vencer um último obstáculo, a Barreira Superficial. O problema da relaxação magnética sobre esta barreira foi abordado recentemente por L. Burlachkov. Neste trabalho [Burlachkov 93], usou-se o modelo de pinning superficial [Clem 74] para calcular as taxas de relaxação de entrada (R_{en}) e saída (R_{ex}) de fluxóides e mostrar que a principal consequência da presença da superfície é o aparecimento de uma *assimetria* entre estas duas taxas, em contraste com as previsões de *creep* volumétrico (eq. IV.12). Quando há uma variação suficientemente grande de campo em um material com presença de barreira superficial, o valor da magnetização da

amostra estará em um dos ramos m_{en} ou m_{ex} da figura IV.4. Em seguida, por ativação térmica fluxóides começam a entrar ou sair da amostra e a magnetização m caminha em direção à curva de equilíbrio m_{eq} . Usando o modelo de Koshelev para formação de um vórtice na superfície [Koshelev 92], Burlachkov mostra que a energia de ativação sentida por um fluxóide na saída de fluxo U_{ex} tem uma dependência linear com a magnetização m :

$$U_{ex} = \frac{\Phi_0 \lambda}{2\pi} m \left(\frac{1}{\gamma} \frac{H_{c1}}{B} \right)^{1/2} \quad (IV.13)$$

enquanto que dependência com m da energia de ativação na entrada de campo U_{en} é mais complexa:

$$U_{en} = \frac{\Phi_0 \lambda}{2\pi} \left(\frac{1}{\gamma} \frac{H_{c1}}{B} \right)^{1/2} \left[\sqrt{mm_{eq}} + \frac{1}{2} (m - m_{eq}) \ln \left(\frac{\sqrt{m} - \sqrt{m_{eq}}}{\sqrt{m} + \sqrt{m_{eq}}} \right) \right] \quad (IV.14)$$

Nestas expressões γ é o fator de anisotropia. Como a taxa de relaxação logarítmica pode ser expressa como função da variação de U com m :

$$R = \frac{dm}{d \ln t} \approx kT \left(\frac{dU}{dm} \right)^{-1} \quad (IV.15)$$

ela só será uma constante no tempo no caso de saída de campo:

$$R_{ex} = \frac{2\pi}{\Phi_0 \lambda} \left(\gamma \frac{H}{H_{c1}} \right)^{1/2} kT \quad (IV.16)$$

Para entrada de campo R_{en} varia com o tempo (implicando em uma relaxação *não logarítmica*) e assume portanto valores diferentes de R_{ex} . Por exemplo, no início da relaxação pode-se substituir m por m_{en} e obter

$$R_{en} \approx - \frac{6\pi}{\Phi_0 \lambda} \left(\gamma \frac{H}{H_{c1}} \right)^{1/2} \left(\frac{m_{en}}{m_{eq}} \right)^{3/2} kT \quad (IV.17)$$

A forma das curvas de relaxação magnética superficial (normalizadas em relação a m_{eq}) devem portanto ser como as mostradas na figura IV.7. Burlachkov argumenta ainda que na maioria das experiências o tempo necessário para atingir a magnetização de equilíbrio é bastante grande e que normalmente se mede apenas uma “janela de tempo” nestas experiências,

de modo que devemos em geral ver uma inclinação maior na curva de entrada do que na de saída.

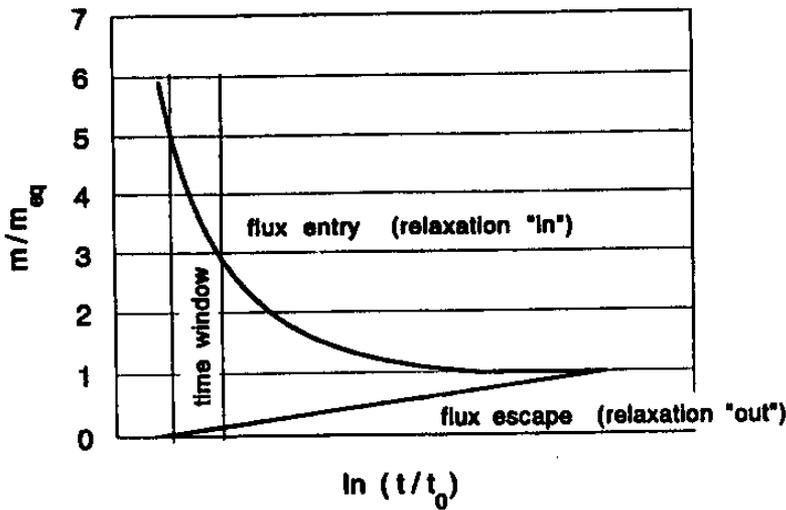


Figura IV.7: Relaxação magnética superficial para entrada e saída de campo [Burlachkov 93]

Entendido o comportamento da relaxação magnética superficial, pode-se agora analisar de que maneira ela deve se combinar com a relaxação volumétrica para fornecer os resultados experimentais medidos. O comportamento da amostra irá depender fundamentalmente da comparação entre as energias de ativação no volume U_V e na superfície U_S . Quando $U_S \gg U_V$ os fluxóides têm dificuldade para entrar ou sair a amostra, mas internamente rearranjam-se facilmente. Pode-se prever neste caso uma relaxação volumétrica rápida (decaimento rápido da corrente crítica) e uma superficial mais lenta (a magnetização demora para chegar ao seu valor de equilíbrio). Obviamente a situação é inversa para $U_V \gg U_S$. No contexto do modelo de Bean, os perfis de campo dentro da amostra devem evoluir no tempo conforme mostrado na figura IV.8. No primeiro caso o perfil de B se torna horizontal rapidamente e depois “caminha” até o valor de equilíbrio, enquanto no segundo atinge-se o valor de equilíbrio rapidamente nas bordas da amostra e somente mais tarde a inclinação do perfil de campo dentro da amostra diminui.

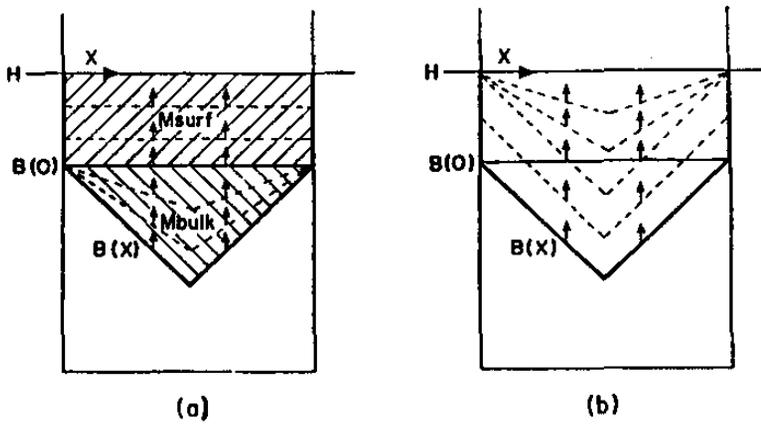


Figura IV.8 : Competição entre a relaxação superficial e a volumétrica nos casos em que a energia de ativação da barreira superficial é (a) maior e (b) menor do que a energia dos centros de aprisionamento volumétricos [Burlachkov 93]

Experimentos em Nióbio

O Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT), onde desenvolvemos todo o nosso trabalho experimental, tem uma tradição de duas décadas de pesquisa em nióbio. As facilidades do laboratório permitem desde a produção, por diversas técnicas, de amostras de alta qualidade até a caracterização detalhada das suas principais propriedades. Mais recentemente, explorou-se novamente este material para o estudo da Linha de Irreversibilidade em supercondutores [Andrade Jr 95], onde apareceram efeitos que sugeriam a influência da barreira superficial sobre esta linha. Um outro trabalho ainda em andamento [Cardoso 95] está estudando em detalhe o comportamento da relaxação magnética neste material, onde também apareceram efeitos atribuídos à barreira superficial. Tendo participado ativamente de todo o trabalho experimental referente a estas duas teses, vamos organizar neste capítulo os principais resultados de uma extensa série de medidas realizadas pelo nosso grupo, dando enfoque exatamente aos efeitos da barreira superficial através de uma análise comparativa em amostras de nióbio com superfícies espelhadas, que tiveram estas superfícies posteriormente lixadas de modo a se tentar reduzir a influência da barreira superficial. Vamos mostrar que nossas medidas são coerentes com as previsões teóricas descritas no capítulo anterior.

1. Equipamento Experimental

O sistema de medidas usado nas experiências com nióbio é o mesmo magnetômetro SQUID descrito no capítulo III e as amostras usadas aqui têm massa e resposta magnética de intensidade comparável às de tântalo, de modo que não repetiremos o detalhamento do equipamento. Vamos destacar apenas uma importante melhoria que conseguimos no controle

de temperatura do sistema, na faixa de temperatura $4.5 \leq T \leq 10$ K, a região de interesse para experiências de supercondutividade em nióbio, chumbo e outros materiais. Infelizmente, esta melhoria só foi conseguida depois que a maioria das nossas medidas $M \times T$ haviam sido feitas, de modo que não pudemos aproveitar a técnica para este trabalho. O detalhamento fica colocado aqui, no entanto, como um registro de um trabalho realizado e para que possa servir de referência a futuros usuários do SQUID.

1.1 Controle Alternativo de Temperatura no SQUID

O magnetômetro SQUID da Quantum Design vem equipado com um computador e um programa de aquisição de dados, através do qual se pode acionar todas as funções do equipamento. O controle de temperatura é feito através do comando Set Temperature (vamos indicar opções de menu no programa com texto sublinhado), onde se diz o valor da temperatura (em Kelvin) desejado e o programa se encarrega de levar o sistema até este valor. Na faixa de temperatura $4.5 \leq T \leq 10$ K, ele se baseia na condutância de um resistor de germânio, colocado perto da amostra, e uma tabela interna que relaciona cada valor desta condutância com a temperatura. Quando a temperatura está estável, ele lê constantemente o valor da condutância do resistor e a compara com o valor desejado, que fica indicado na opção de menu Balance Point, fazendo pequenos ajustes de corrente no aquecedor para reverter qualquer tendência de desvio. O controle nesta situação é muito bom, não permitindo desvios maiores do que ~ 0.005 K.

Quando se quer mudar a temperatura para um valor maior, entra-se com o valor no comando Set Temperature, e o programa segue os seguintes passos principais:

- Desativa o controle de temperatura
- Consulta sua tabela interna para converter esta temperatura para a condutância desejada.
- Dá um pulso de corrente no aquecedor durante alguns segundos.
- Reativa o controle de temperatura com o novo valor da condutância colocado na opção Balance Point.
- Começa a fazer os ajustes na corrente do aquecedor para levar a condutância medida até o valor desejado.

Os ajustes seguem até que a temperatura varie, em um minuto, menos do que um certo limite definido na opção Temp Tolerance (tipicamente 0.005 K). O sistema é então considerado estável e está pronto para fazer uma medida. O maior problema resultante deste método é que o programa *perde* o controle sobre a temperatura enquanto dá o pulso de corrente inicial no aquecedor. Ele tem a vantagem de diminuir o tempo necessário para ir de uma temperatura a outra, mas o tempo durante o qual o sistema fica com esta alta corrente é bastante variável, pois o programa costuma acessar o disco rígido neste intervalo para ler ou gravar informações. Quando a diferença entre as temperaturas inicial e final é pequena, esta demora em readquirir o controle em geral implica em ultrapassar o valor desejado, fazendo com que a amostra seja submetida a um ciclo de temperatura. Devido à importância da história termomagnética em supercondutores, este ciclo pode afetar significativamente a forma das curvas de magnetização medidas.

A opção que encontramos para evitar este problema foi, ao invés de dar um comando Set Temperature para mudar a temperatura, alterar diretamente o valor desejado da condutância através da opção Balance Point. Desta maneira, o programa age como se estivesse apenas tentando manter a estabilidade da temperatura, fazendo pequenas correções até levar a condutância medida ao novo valor desejado. Esta técnica só funciona se a temperatura for considerada estável pelo programa durante a mudança, de modo que é preciso “enganá-lo” definindo a opção Temp Tolerance maior do que o intervalo de temperatura a ser variado durante a experiência. O programa passa a considerar a temperatura sempre estável, e a responsabilidade de julgar quando isto realmente acontece passa para o usuário. Para mudanças de temperatura menores do que 1 K, uma pausa de 60 s é suficiente para obter uma boa estabilidade. Vamos dar um exemplo a seguir comparando as duas maneiras de se fazer uma mudança de temperatura entre 5.20 e 5.30 K:

Método Convencional:

Set Temperature: 5.20	Leva a temperatura até 5.20 K.
Measure DC	Realiza medida.
Set Temperature: 5.30	Muda a temperatura, tipicamente indo até 5.40 K para depois retornar a 5.30 K.
Measure DC	Realiza medida.

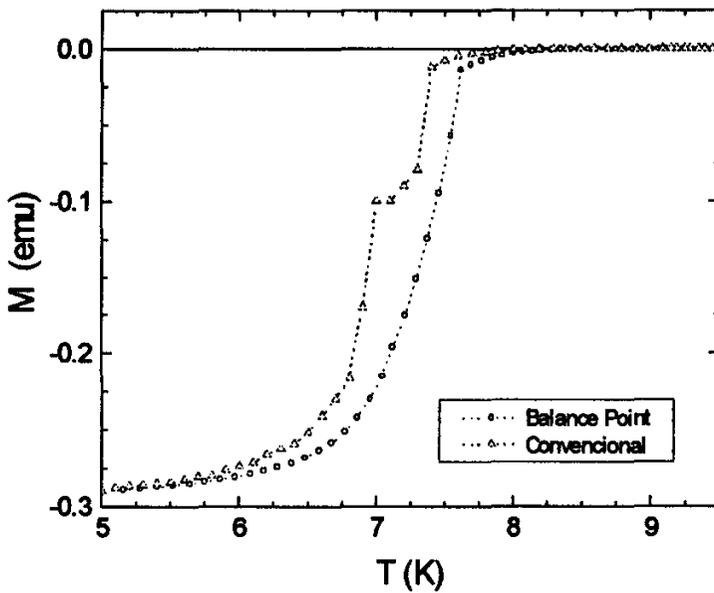


Figura V.9: Comparação entre o método convencional e o alternativo (usando Balance Point) para controle de temperatura. As curvas são de $M \times T$ do tipo ZFC sob campo $H = 1000$ Oe e a amostra é uma barra monocristalina de nióbio.

Método Alternativo:

Balance Point 1.00 mMho	Leva a temperatura para ~ 5.2 K.
Temp Tolerance 0.5 K	Considera temperatura estável até $\Delta T = 0.5$ K.
Pause 60	Aguarda 60 s para estabilizar temperatura.
Measure DC	Realiza medida.
Balance Point 1.10 mMho	Leva a temperatura até ~ 5.30 K
Pause 60	Aguarda 60 s
Measure DC	Realiza medida

O uso desta método alternativo permite não só a melhoria da qualidade das medidas (principalmente em medidas ZFC, onde as entradas de campo são mais “turbulentas”), como também o uso de um passo de temperatura ΔT menor, permitindo observar estruturas mais finas em medidas onde a transição é bastante estreita. A figura V.9 mostra uma comparação entre curvas $M \times T$ do tipo ZFC, com $H = 1000$ Oe, em um monocristal de nióbio. Nota-se a curva suave gerada pelo segundo método e entrada de pacotes de fluxo no primeiro, causado pela ocorrência de ciclagem térmica.

2. Procedimentos Experimentais

2.1 Magnetização \times Campo e Temperatura

Os procedimentos experimentais para a obtenção das curvas de magnetização \times campo e magnetização \times temperatura são bastante semelhantes aos descritos no capítulo III para as experiências em tântalo, ficando a principal diferença nas faixas de temperatura ($4.5 \leq T \leq 10$ K) e de campo aplicado ($0 \leq H \leq 2500$ Oe). Como não há mais a limitação de tempo causada pelo fechamento de LHe na câmara de amostra, usa-se uma única rampa de temperatura tanto na medida ZFC como na FCC.

2.2 Relaxação Magnética

Assim como nas medidas $M \times T$ e $M \times H$, as medidas de relaxação magnética ou magnetização \times tempo ($M \times t$) podem assumir diversos comportamentos dependentes da história termomagnética do supercondutor. A idéia básica é colocar a amostra inicialmente no estado crítico, em um dos ramos da curva $M \times H$ (veja figura V.10) e em seguida acompanhar a evolução temporal da sua magnetização enquanto esta caminha para a situação de equilíbrio. Neste trabalho foram usados dois tipos de curva $M \times t$:

ENTRADA (de fluxo): Usada para iniciar no ramo crescente de campo. A amostra é esfriada sob campo magnético nulo até a temperatura de medida T , aplica-se o campo de medida H e mede-se a magnetização da amostra a intervalos regulares de tempo.

SÁIDA (de fluxo): Usada para iniciar no ramo decrescente de campo. Normalmente feita após a primeira, o campo é aumentado até um certo valor superior H_S e em seguida reduzido até o campo de medida H . O campo H_S deve ser suficientemente alto para garantir a inversão completa do perfil de campo na amostra após a redução até H (veja figura IV.6b), caso contrário o estado da amostra não estará corretamente colocado no ramo decrescente. Mede-se a magnetização a intervalos regulares de tempo.

A seguir descrevemos o procedimento experimental que usamos para obter, no magnetômetro SQUID, as curvas $M \times t$ das amostras de nióbio. Cada passo (a, b, c...) aparece indicado no diagrama da figura V.10.

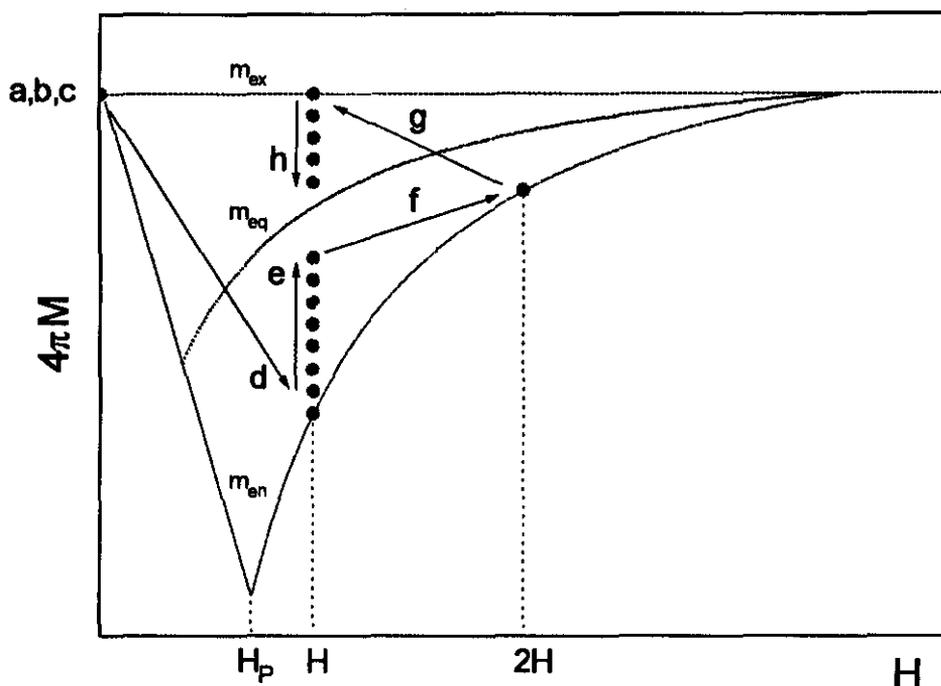


Figura V.10 : Diagrama $M \times H$ ilustrando os passos (a) até (h) do procedimento experimental usado para obter as curvas relaxação magnética com entrada e saída de fluxo.

- a) Começamos com a amostra em 10 K, sem campo aplicado. Se esta é a primeira da série de medidas com esta amostra, baixamos a temperatura até 7.0 K, aplicamos um campo de 100 Oe e fazemos a centragem da amostra. Voltamos em seguida para 10 K.
- b) Realizamos o procedimento de minimizar a remanência do magneto ($H \approx 0$).
- c) Erguemos a amostra até o centro das bobinas coletoras e decrescemos a temperatura, sem campo aplicado, até a temperatura de medida T . Fazemos uma pequena pausa para que toda a câmara de medida estabilize nesta temperatura.
- d) Retornamos a amostra ao início da varredura e aplicamos o campo de medida H .
- e) Tomamos medidas de magnetização da amostra a intervalos de tempo regulares (tipicamente 1 a 2 minutos), durante 4 a 8 horas.
- f) Aumentamos o campo até o dobro do campo de medida ($2H$).
- g) Reduzimos o campo novamente até o campo de medida H .
- h) Repetimos o passo e).

2.3 Suportes de Amostra

Os suportes de amostra usados nas medidas em nióbio devem ter as mesmas características relacionadas no capítulo III para os de tântalo, e portanto são parecidos com aqueles. As mudanças ocorrem por causa das formas diferentes das amostras. Enquanto as de tântalo eram folhas finas que podiam ser presas através de cortes em canudos de plástico, as de nióbio utilizadas foram em forma esférica e de barra (paralelepípedo). No primeiro caso apoiamos a esfera entre duas argolas cortadas do próprio canudo e inserimos o conjunto no centro deste. No segundo caso inserimos a barra de Nb diretamente em um tubo longo de quartzo. Usamos um pouco de graxa de silicone em ambos os casos para garantir a adesão. Os sinais magnéticos destes suportes são bastante homogêneos e pelo menos três ordens de grandeza menores do que o das amostras, de modo que seus efeitos podem ser desprezados nas medidas.

3. Caracterização das Amostras

Neste trabalho foram usadas duas amostras de Nb: uma esfera policristalina (NbP) e uma barra monocristalina (NbC).

A esfera policristalina NbP pertence a um lote de esferas de alta pureza preparadas há mais de uma década no nosso laboratório, usando um processo de centrifugação em vácuo que resulta em um formato quase perfeitamente esférico e uma superfície homogênea e brilhante. O diâmetro da esfera escolhida é de 0.46 mm e a massa é de 0.27 mg. Após serem feitas uma série de experiências de magnetização \times campo, magnetização \times temperatura e magnetização \times tempo esta esfera teve a sua superfície cuidadosamente lixada e as medidas foram repetidas. Para evitar qualquer dano ao volume do material, fizemos com que ela deslizasse suavemente sobre uma lixa de 600 mesh ($< 20 \mu\text{m}$) até que o brilho da sua superfície fosse bastante diminuído. Este processo não afetou significativamente o diâmetro e a massa da esfera. A temperatura de transição desta amostra, conforme avaliada por medidas $M \times T$ sob campo aplicado de 10 Oe, foi $T_C = 9.13 \text{ K}$ (veja figura V.11) e o fator GL foi avaliado em $\kappa = 1.5$ [Andrade Jr 95], bastante próximos aos valores tipicamente obtidos em nióbio de alta pureza [Koch *et al* 74] de $T_C = 9.25$ e $\kappa = 1.4$.

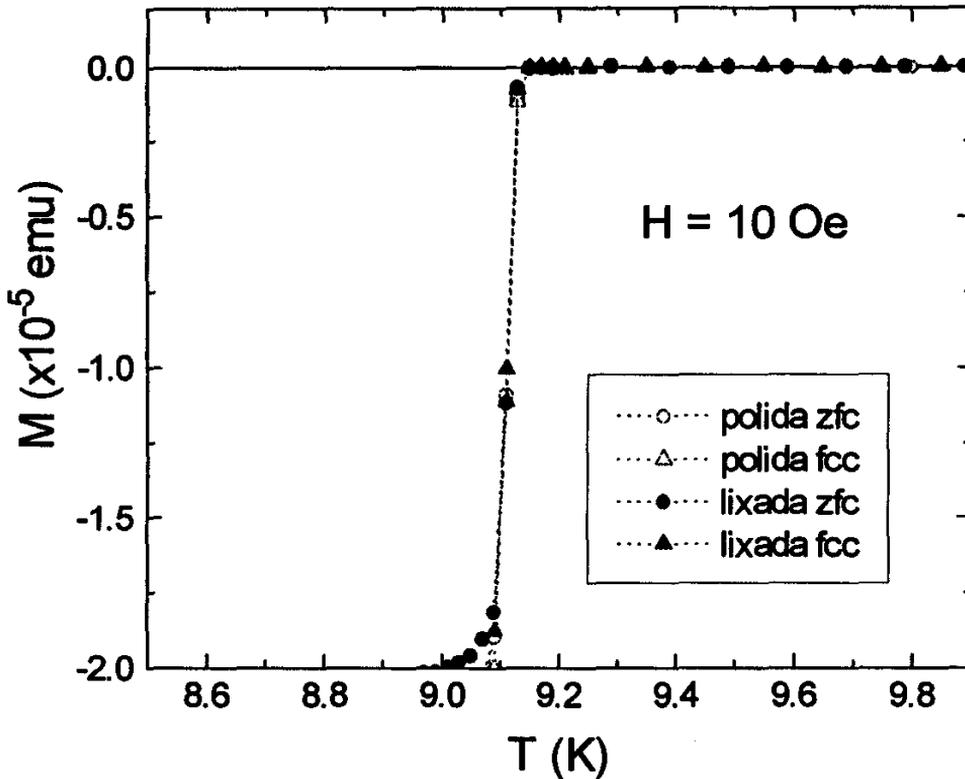


Figura V.11 : Curvas $M \times T$ mostrando a transição sob $H = 10$ Oe da esfera NbP com superfície polida e lixada. A semelhança sugere que o lixamento não afetou o volume do material.

A barra NbC originou-se a partir de um longo monocristal cilíndrico de Nb com cerca de 3 mm de diâmetro, também produzido no nosso laboratório. Primeiramente usamos uma serra de diamante para extrair um disco com cerca de 1 mm de altura deste cilindro e em seguida cortamos o disco em dois planos paralelos ao seu eixo para obter a barra (figura V.12). Os cortes provocam o aparecimento de defeitos na superfície da amostra como ranhuras e tensões, de modo que fizemos um polimento químico posterior, que removeu cerca de 1 μm de camada superficial, tornando as faces novamente lisas e brilhantes, mas não com a mesma qualidade do monocristal original. As dimensões finais da barra são de $0.9 \times 1.0 \times 2.7$ mm e a massa é de 23.5 mg. Uma curva $M \times T$, sob campo aplicado de 20 Oe, mostrou uma transição com $T_C = 9.25$ K.

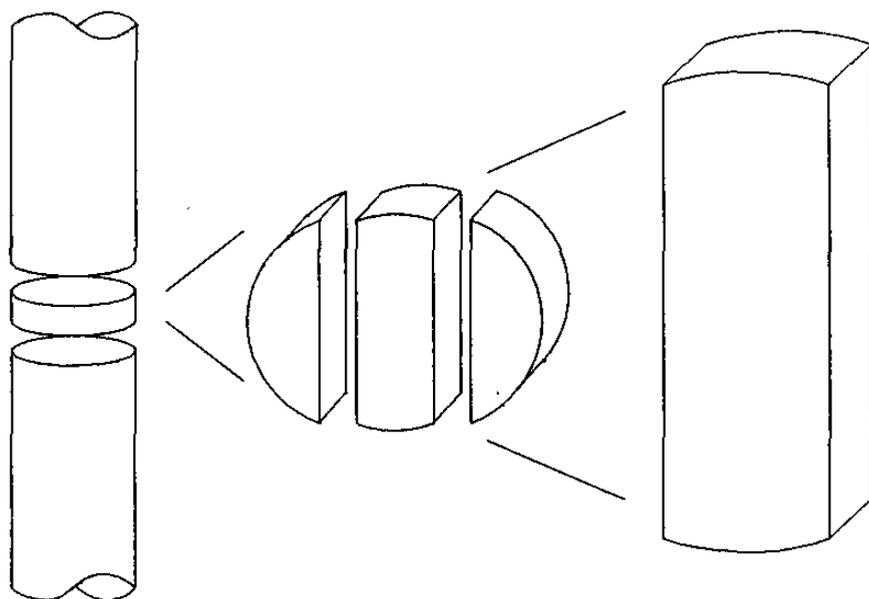


Figura V.12 : Esquema mostrando o procedimento de preparação da barra monocristalina NbC.

4. Resultados e Discussão

4.1 Curvas $M \times T$

As curvas de magnetização \times temperatura foram realizadas principalmente na esfera NbP. Seguindo um procedimento semelhante ao descrito no capítulo III, fizemos medidas do tipo ZFC e FCC com a amostra submetida a diversos campos aplicados entre 10 Oe e 2500 Oe, e repetimos estas experiências após o lixamento da superfície da amostra. As curvas da figura V.11, referente a um campo aplicado baixo (10 Oe), mostrou-se reversível em quase toda a transição e houve pouca diferença entre as duas situações. Mostramos a seguir mais dois conjuntos de curvas, um (figura V.13) referente a um campo de intensidade média (800 Oe) e outro (figura V.14) a um campo alto (1800 Oe). Em 800 Oe nota-se uma região reversível e quase linear na região de temperatura mais alta, coerente com um regime de equilíbrio [Abrikosov 57], e mais abaixo surge o comportamento irreversível. Em 1800 Oe, o comportamento irreversível manifesta-se logo no início da transição. Em ambos os campos, o lixamento da superfície resultou em um “fechamento” dos ramos ZFC e FCC, ou seja, elas aproximaram-se e a região reversível estendeu-se até uma temperatura mais baixa. Além disto, o efeito do lixamento parece ter sido mais forte nas de campo mais alto.

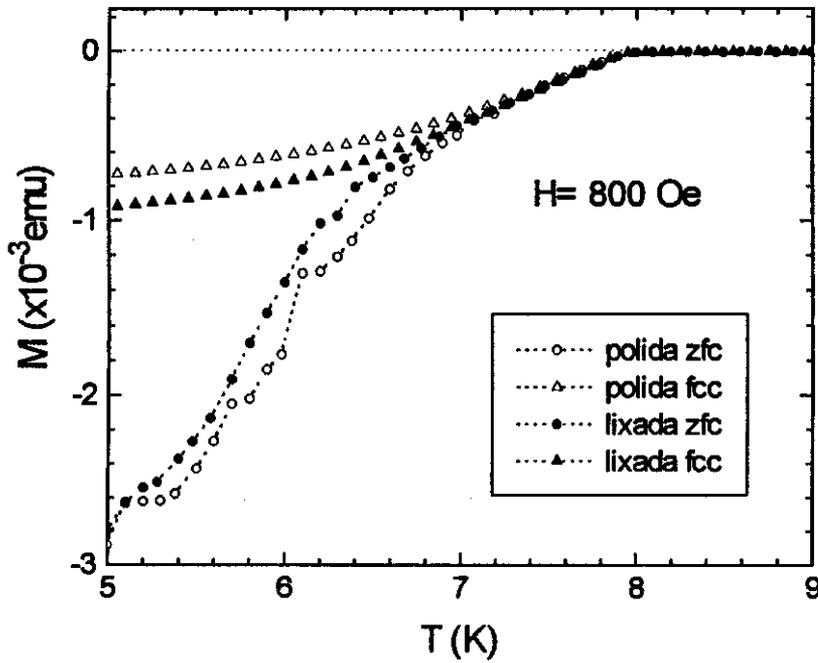


Figura V.13 : Curvas $M \times T$ sob campo aplicado de 800 Oe para a esfera NbP.

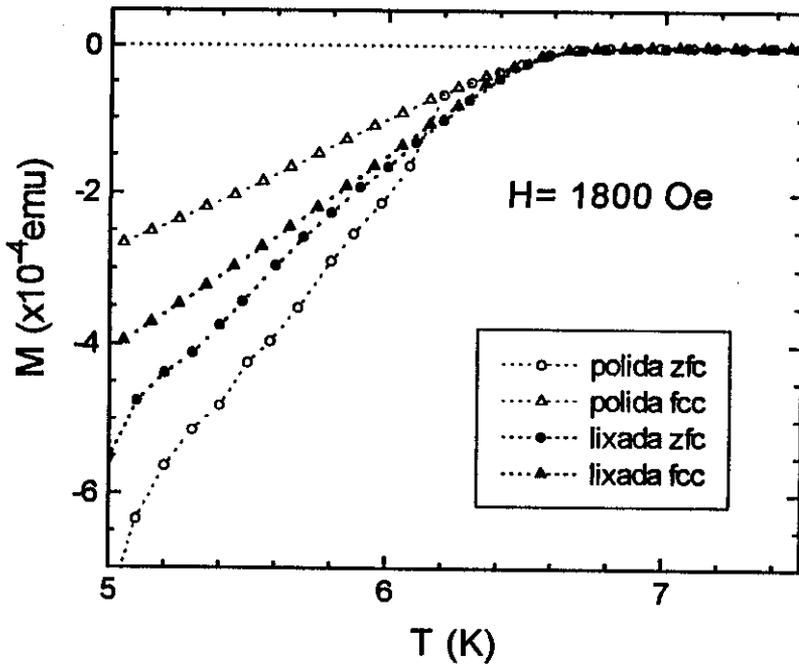


Figura V.14 : Curvas $M \times T$ sob campo aplicado de 1800 Oe para a esfera NbP.

4.2 Linha de Irreversibilidade

O diagrama $H \times T$ com a linha de irreversibilidade da amostra NbP foi construído a partir do conjunto de curvas $M \times T$ sob diferentes campos aplicados. Para cada campo, identificamos a temperatura crítica $T_{C2}(H)$ como sendo o encontro do prolongamento linear da região reversível com a linha base do estado normal. O ponto de irreversibilidade foi identificado como aquele onde as curvas ZFC e FCC se unem. A partir destes dois pontos construímos as linhas $H_{C2}(T)$ e $H_{irr}(T)$, mostradas na figura V.15. A linha $H_{C2}(T)$ mostrou-se essencialmente a mesma tanto para a superfície polida como para a lixada. Já as linhas $H_{irr}(T)$ são bastante distintas para os dois casos. Com a superfície polida, esta linha destaca-se da linha $H_{C2}(T)$ logo abaixo de $T_{C2}(0) = 9.13$ K, e continua se distanciando até cerca de 8.4 K. A partir daí ela começa a aproximar-se novamente da linha $H_{C2}(T)$ até que se tornam essencialmente a mesma. O lixamento da superfície não altera o comportamento da linha de irreversibilidade perto de $T_{C2}(0)$, mas estende significativamente a região em que $H_{irr}(T)$ se afasta de $H_{C2}(T)$, chegando até cerca de 7.0 K. A partir daí ela também volta a aproximar-se da linha $H_{C2}(T)$. Abaixo de 6.6 K a linha de irreversibilidade essencialmente confunde-se com a linha $H_{C2}(T)$. Tendo em vista que nenhum modelo volumétrico para a linha de irreversibilidade prevê um comportamento reentrante como este, acreditamos que o efeito deve ser uma manifestação da barreira superficial, que conforme detalhamos no capítulo anterior manifesta-se mais fortemente na região de baixas temperaturas e altos campos e leva a um comportamento irreversível desde H_{C2} .

É interessante notar aqui que este efeito ainda não foi reportado para os HTSC, provavelmente porque nestes materiais as temperaturas envolvidas são muito maiores e os seus campos críticos $H_{C2}(T)$ também o são, de modo que a região experimental acessível do diagrama $H \times T$ é somente aquela bem próxima de $T_{C2}(0)$. No entanto, a aproximação entre as curvas ZFC e FCC na região irreversível, semelhante às mostradas na seção anterior, já foi observada nestes materiais em experiências onde a superfície foi danificada por irradiação de um feixe eletrônico [Konczykowski *et al* 91].

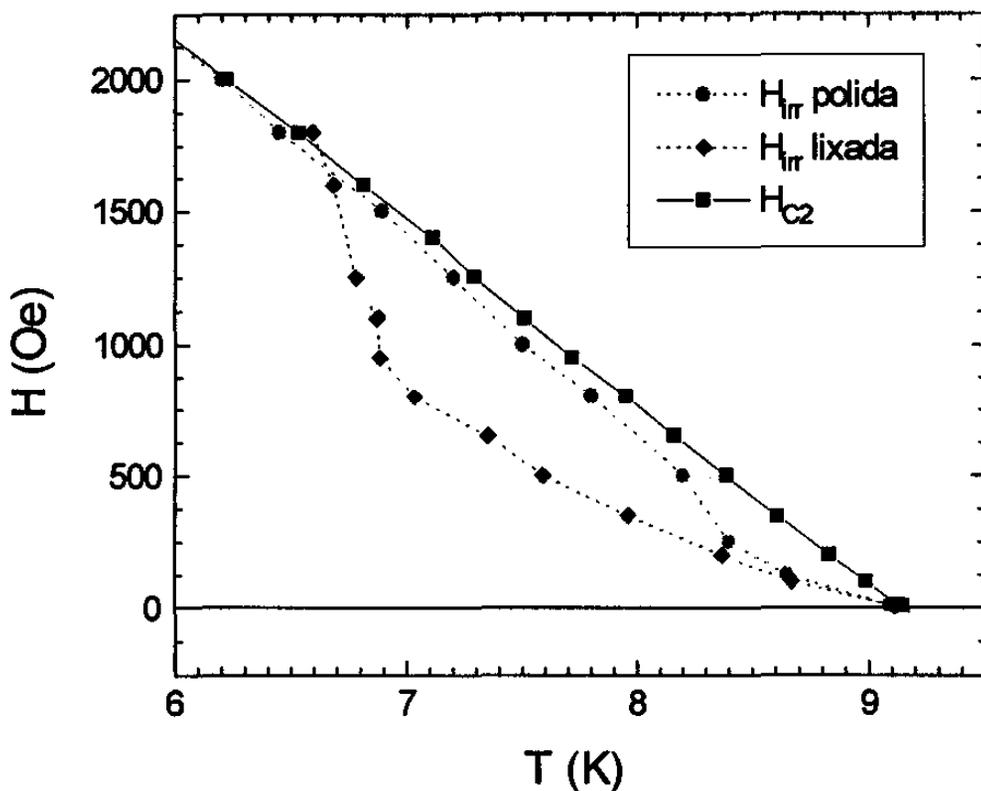


Figura V.15 : Diagrama $H \times T$ da esfera NbP mostrando o comportamento reentrante da linha de irreversibilidade.

4.3 Relaxação Magnética

Embora tenhamos feito várias medidas na esfera NbP, as experiências de relaxação magnética foram realizadas mais sistematicamente na barra monocristalina NbC, seguindo o procedimento descrito na seção 2.2. O motivo de usarmos um campo superior igual ao dobro do campo de medida ($H_S = 2H$) é que, depois de algumas investigações iniciais, percebemos que a taxa de decaimento logarítmico era afetada pelo intervalo inicial de campo $\Delta H = H_S - H$. Este efeito é interessante por si só e deverá merecer uma investigação mais aprofundada futuramente, mas para este trabalho comparativo decidimos eliminar esta influência mantendo os intervalos de campo iguais nas experiências com entrada e saída de fluxo. Como o intervalo na entrada de fluxo é fixo (o campo varia de zero até o campo de medida H), usamos também este intervalo na saída de fluxo ($\Delta H = 2H - H = H$).

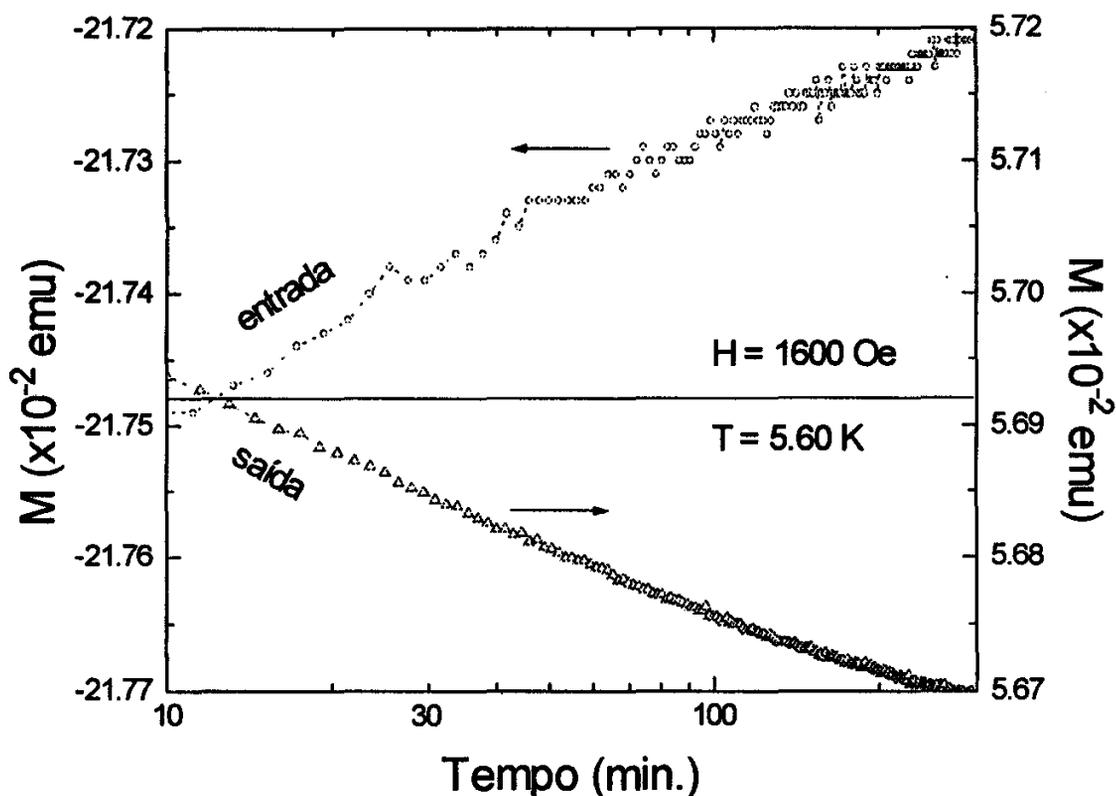


Figura V.16 : Relaxação magnética da barra NbC com entrada e saída de fluxo, sob campo aplicado de 1600 Oe e temperatura de 5.6 K.

Baseado nas curvas de magnetização $M \times H$ e $M \times T$, escolhemos uma temperatura e um campo de medida tais que o estado inicial de magnetização da amostra encontrava-se após o campo de penetração de total de fluxo H^* , e realizamos as medidas da dependência temporal de entrada e saída de campo. Mantendo o campo de medida fixo, repetíamos as experiências com temperaturas de medida cada vez maiores, até próximo da transição T_{C2} para aquele campo. Esta seqüência de medidas foi repetida para diferentes campos de medida, e procuramos escolher sempre valores de temperatura de medida iguais em cada série, de modo que no final seja possível fazer um levantamento sistemático da evolução da taxa de decaimento logarítmico R e conseqüentemente da energia de ativação U em função de temperatura e de campo. Este levantamento detalhado e quantitativo da relaxação magnética será o objetivo de outro trabalho em andamento [Cardoso 95]. Neste trabalho, vamos dar ênfase apenas ao aspecto comparativo entre as medidas de relaxação para a entrada e saída de fluxo e com a superfície da amostra polida ou lixada.

Um par de curvas de entrada/saída de fluxo para campo aplicado de 1600 Oe e temperatura de 5.60 K é mostrado na figura V.16, com a mesma ampliação para que suas inclinações possam ser comparadas. A curva de entrada em geral tem um espalhamento maior dos pontos, provavelmente devido a uma entrada mais turbulenta de pacotes de fluxo nesta situação. Nota-se também a assimetria entre as duas curvas, com a de entrada tendo uma inclinação um pouco maior do que a de saída, indicando uma entrada mais rápida de fluxo. A curva de saída tem um comportamento levemente não-logarítmico, o que não é previsto nem para a relaxação volumétrica nem para a superficial. Isto indica que o comportamento desta curva pode ser uma composição destes dois tipos de relaxação.

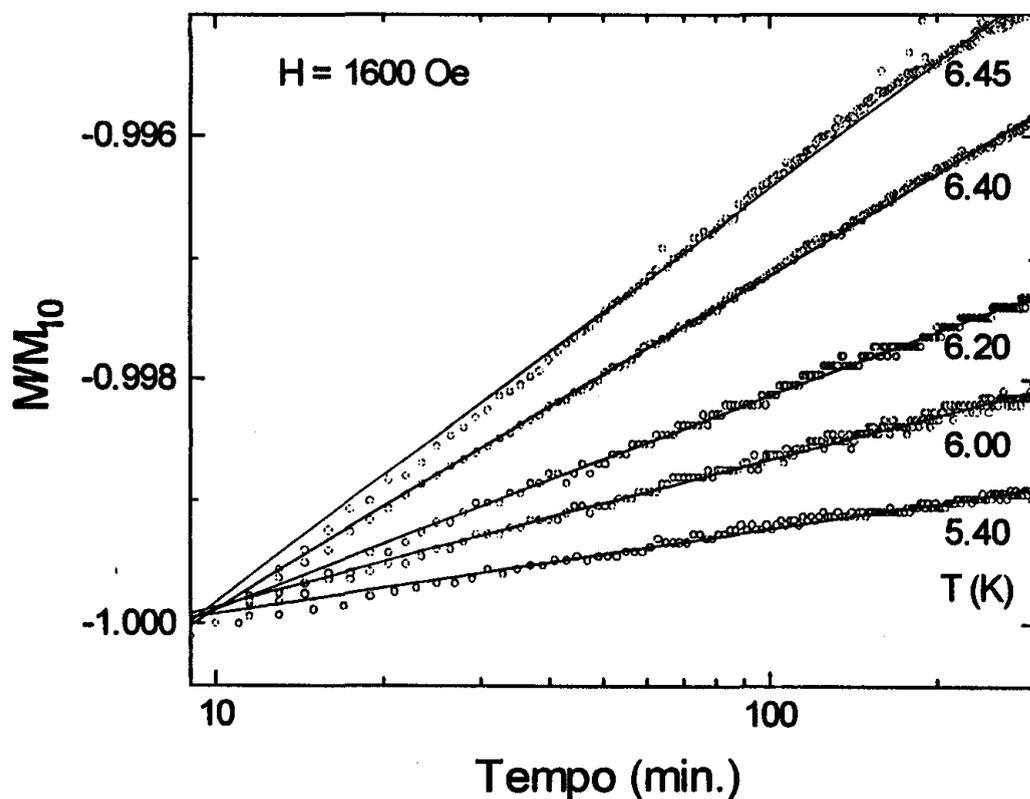


Figura V.17: Curvas de relaxação magnética de entrada de fluxo na barra NbC, para diferentes temperaturas e sob campo aplicado de 1600 Oe. As linhas sólidas representam o melhor ajuste linear para cada curva.

Na figura V.17 mostramos uma seqüência de relaxações com entrada de fluxo para diferentes temperaturas. Nestas curvas a magnetização está normalizada pelo seu valor após 10 minutos (M_{10}), permitindo uma comparação visual da sua evolução com a temperatura. Além

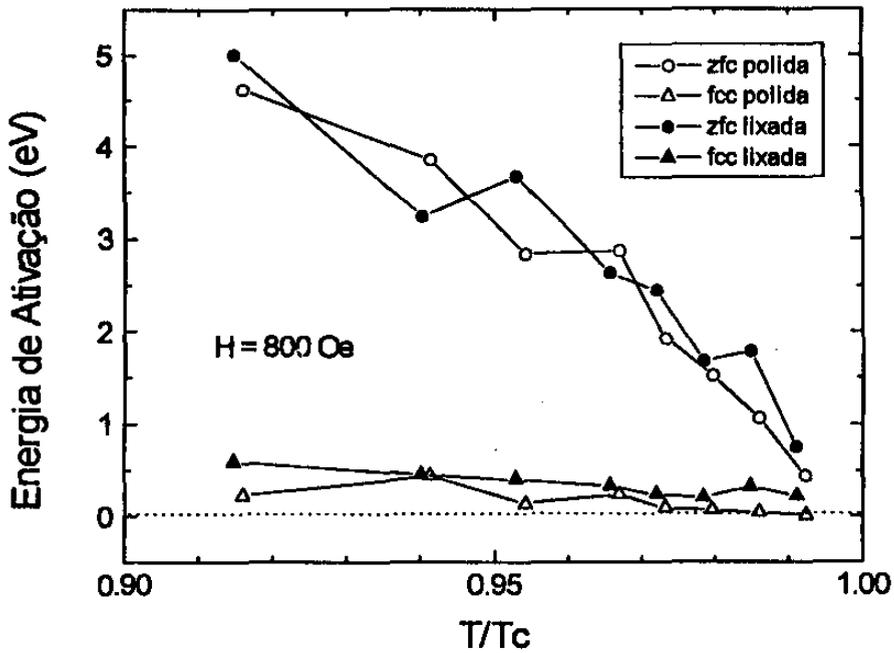


Figura V.18 : Dependência com a temperatura da energia de ativação U da barra NbC, para campo aplicado de 800 Oe.

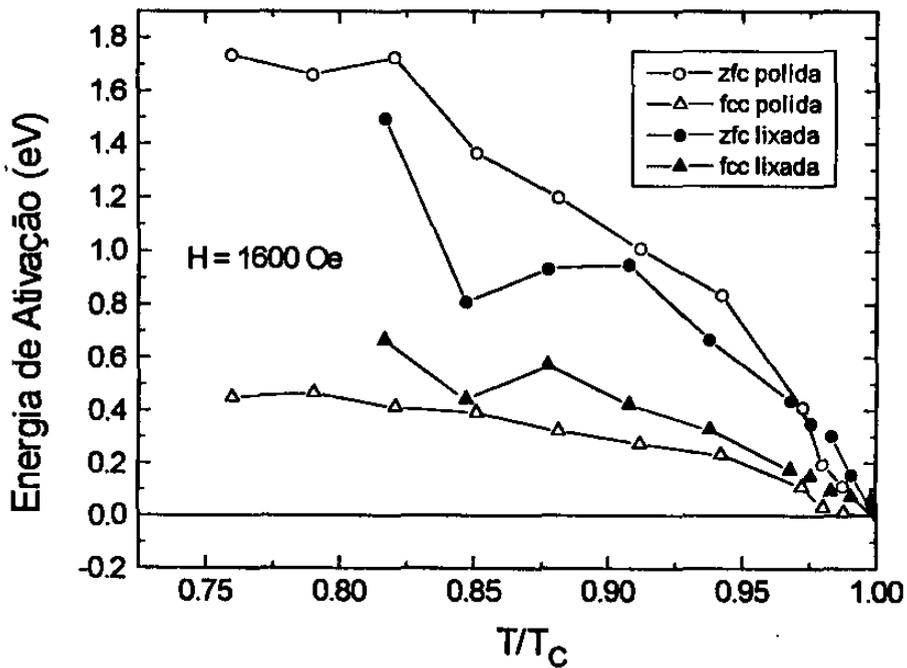


Figura V.19 : Dependência com a temperatura da energia de ativação U da barra NbC, para campo aplicado de 1600 Oe.

Conclusão

Apresentamos neste trabalho um estudo de alguns dos principais efeitos que a presença de uma superfície provoca no comportamento magnético de materiais supercondutores. Investigamos primeiramente a ocorrência da supercondutividade na vizinhança de uma interface, fazendo uma revisão das principais teorias relevantes ao assunto e apresentando suas principais previsões. A teoria de Saint-James e de Gennes, a primeira a considerar a influência de uma interface em um supercondutor, leva ao conceito de supercondutividade superficial: o aparecimento de supercorrentes e o conseqüente diamagnetismo somente em uma pequena região superficial com espessura da ordem de $\xi(T)$, enquanto o volume do material ainda permanece no estado normal. Surge assim o campo crítico superficial $H_{C3}(T)$ relativo à nucleação desta supercondutividade superficial, que ocorre em um valor cerca de 1.7 vezes superior ao campo crítico volumétrico $H_{C2}(T)$ quando a superfície é paralela ao campo aplicado. O valor de $H_{C3}(T)$ decresce com o aumento do ângulo entre o campo aplicado e a superfície, até tornar-se o mesmo de $H_{C2}(T)$ quando o campo estiver perpendicular à superfície, implicando na não ocorrência de supercondutividade superficial nesta configuração.

Analisamos em detalhe o comportamento da razão H_{C3}/H_{C2} , descrevendo alguns dos principais fatores que podem provocar o desvio do valor esperado de 1.7 na teoria de Saint-James e de Gennes. Usando os cálculos de O. F. de Lima para a dependência com a temperatura da magnetização superficial $M_S(T)$ e da magnetização volumétrica $M_V(T)$, encontramos uma expressão que descreve a dependência com a temperatura da razão H_{C3}/H_{C2} na região de altas temperaturas e baixos campos. Esta expressão introduz de forma natural a influência de uma pequena diferença entre os valores das temperaturas críticas superficial e volumétrica a campo nulo $T_{C3}(0)$ e $T_{C2}(0)$. Propusemos pela primeira vez que esta diferença,

recentemente prevista teoricamente, pode ser o principal fator determinante do comportamento divergente da razão H_{C3}/H_{C2} na vizinhança de $T_{C2}(0)$. Propusemos também, pela primeira vez, a influência da sensibilidade limitada do equipamento de medida na obtenção dos valores experimentais de H_{C3}/H_{C2} . Introduzimos na nossa expressão para esta razão um parâmetro μ que representa esta limitação de sensibilidade e mostramos que ela implica em uma diminuição do valor experimental de H_{C3}/H_{C2} em relação ao previsto teoricamente.

Para verificar experimentalmente todas estas previsões, preparamos algumas amostras de tântalo em forma de folhas com alta relação superfície/volume, e que portanto apresentam uma forte influência de supercondutividade superficial. Realizamos, usando um magnetômetro SQUID de alta sensibilidade, duas séries de medidas de magnetização \times temperatura e magnetização \times campo aplicado, uma com o campo paralelo às superfícies principais e outra com o campo perpendicular. Pela análise comparativa destas duas configurações concluímos que a supercondutividade superficial manifesta-se, nas curvas de campo paralelo, como um arredondamento no início da transição que estende a resposta diamagnética da amostra até um valor de temperatura ou campo superior ao encontrado na configuração perpendicular. Levantamos através destas curvas o diagrama de fase $H \times T$ da nossa amostra de tântalo, e com este encontramos os valores experimentais da razão H_{C3}/H_{C2} para temperaturas entre $0.76T_{C2}(0)$ e $0.99T_{C2}(0)$. Verificamos o comportamento esperado perto de $T_{C2}(0)$, e ajustamos a nossa expressão teórica para esta região. Esta expressão contém somente dois parâmetros ajustáveis, $t_0 = T_{C3}(0)/T_{C2}(0)$ e E , que traz a influência da sensibilidade do equipamento μ . Obtivemos um ótimo ajuste, resultando em $t_0 \approx 1.005$ e $\mu \approx 5 \times 10^{-7}$ emu, ambos perfeitamente dentro do esperado, reforçando as nossas hipóteses sobre a influência destes fatores no comportamento da razão H_{C3}/H_{C2} .

Estudamos ainda a influência da superfície sobre a dinâmica dos fluxóides nos supercondutores do tipo II. Mostramos que a presença de uma interface provoca o aparecimento de uma barreira de energia para a entrada ou saída de fluxo de uma amostra, a barreira superficial de Bean-Livingston. Descrevemos de que maneira esta barreira afeta as curvas de magnetização dos supercondutores, impedindo a entrada de fluxo em H_{C1} quando se aumenta o campo aplicado, e estendendo a região Meissner até um campo de penetração H_p . A mesma barreira também impede a saída de fluxo quando se decresce o campo aplicado, resultando em um comportamento irreversível devido somente à presença da superfície. Mostramos de que maneira esta irreversibilidade superficial pode afetar a linha de

irreversibilidade volumétrica dos supercondutores, analisando pela primeira vez a possibilidade de existência de duas regiões distintas no diagrama $H \times T$: a de altas temperaturas e baixos campos onde prevalece a irreversibilidade volumétrica, e a de baixas temperaturas e altos campos onde prevalece a irreversibilidade superficial. Mostramos ainda de que maneira a barreira superficial afeta o escoamento termicamente ativado dos fluxóides, provocando uma evolução temporal da magnetização que é assimétrica entre a entrada e saída de fluxo da amostra. Verificamos todas estas previsões através de medidas de magnetização \times temperatura, magnetização \times campo aplicado e magnetização \times tempo em amostras de nióbio com superfícies brilhantes, que tiveram suas superfícies posteriormente lixadas e novamente medidas para o estudo comparativo. Após o lixamento encontramos um efeito de aproximação entre as curvas experimentais ZFC e FCC de magnetização \times temperatura. Verificamos um comportamento reentrante da linha de irreversibilidade e confirmamos a presença de uma assimetria entre a evolução temporal da entrada e saída de fluxo. Esta assimetria também mostrou-se menos intensa com a superfície lixada.

Concluimos, enfim, que a presença de superfícies nos materiais supercondutores pode afetar significativamente o seu comportamento magnético e é importante conhecer-se bem estas influências não só pelos fenômenos em si mas também para não incorrer em erros na interpretação de dados experimentais.

Referências

- [Abrikosov 57] A.A.Abrikosov, *Soviet Phys. JETP* **5** (1957) 1174.
- [Abrikosov 57b] A.A.Abrikosov, *J. Phys. Chem. Solids* **2** (1957b) 199.
- [Abrikosov 65] A.A.Abrikosov, *Soviet Phys. JETP* **20** (1965) 480.
- [Anderson 62] P.W.Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 309.
- [Anderson e Kim 64]..... P.W.Anderson e Y.B.Kim, *Rev. Mod. Phys.* **36** (1964) 39.
- [Andrade Jr 95] R.Andrade Jr, *Tese de Doutorado*, UNICAMP (1995).
- [Bean 62] C.P.Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.
- [Bean e Livingston 64] C.P.Bean e J.D.Livingston, *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 14.
- [Beasley et al 69] M.R.Beasley, R.Labusch e W.W.Webb, *Phys. Rev.* **181** (1969) 682.
- [Blunt et al 91]..... F.J.Blunt, A.R.Perry, A.M.Campbell e R.S.Liu, *Physica C* **175** (1991) 539.
- [Boykin e Bergeron 74] J.C.Boykin e C.J.Bergeron, *Phys. Rev. B* **9** (1974) 2084.
- [Buchanan et al 65]..... J.Buchanan, G.K.Chang e B.Serin, *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965) 1183.
- [Budnick 60] J.I.Budnick, *Phys. Rev.* **119** (1960) 1578.
- [Bulaevskii et al 88] L.N.Bulaevskii, V.L.Ginzburg e A.A.Sobyanin, *Soviet Phys. JETP* **68** (1988) 1499.
- [Burger et al 65]..... J.P.Burger, G.Deutscher, E.Guyon e A.Martinet, *Phys. Rev.* **137A** (1965) 218.
- [Burlachkov 93] L.Burlachkov, *Phys. Rev. B* **47(13)** (1993) 8056.
- [Cardoso 95] C.A.Cardoso, *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1995) em andamento.
- [Clem 74]..... J.R.Clem, em *Proceedings of the 13th Conference on Low Temperature Physics* (LT 13), editado por K.D.Timmerhaus, W.J.O'Sullivan e E.F.Hammel, Vol. **3**, Plenum, N. York (1974) 102.
- [Fink e Barnes 65]..... H.J.Fink e L.J.Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 792.
- [Fink e Presson 70] H.J.Fink e A.G.Presson, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 221.
- [de Gennes 64]..... P.G.de Gennes, *Phys. Cond. Matter* **3** (1964) 79.
- [de Gennes 66] P.G.de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Benjamin, New York (1966) Capítulo 3, p. 76.
- [Ginzburg e Landau 50] V.L.Ginzburg e L.D.Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* **20** (1950) 1064.
- [Gorkov 59]..... L.P.Gorkov, *Soviet Phys. JETP* **9** (1959) 1364.
- [Hagen e Griessen 89] C.W.Hagen e R.Griessen, *Studies of High Temperature Superconductors* **3** (1989) 159.
- [Houghton et al 89]..... A.Houghton, R.A.Pelcovitz e A. Sudbø, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6763.
- [Hu 69] C.Hu, *Phys. Rev.* **187** (1969) 574.
- [Hurault 66] J.P.Hurault, *Phys. Lett.* **20** (1966) 587.

- [Kes *et al* 89] P.H.Kes, J.Aarts, J.van den Berg, C.J.van der Beek e J.A.Midosh, *Supercond. Sci. Technol.* **1** (1989) 242.
- [Koch *et al* 74] C.C.Koch, J.A.Scarbrough e D.M.Kroeger, *Phys. Rev. B* **9** (1974) 888.
- [Konczykowski *et al* 91] M.Konczykowski, L.Burlachkov, Y.Yeshurun e F.Holtzberg, *J. Appl. Phys.* **70** (1991) 5759.
- [Kopelevich e Moehlecke 95] Y.Kopelevich e S.Moehlecke, *Physica C* **253** (1995) 325.
- [Koshelev 92] A.E.Koshelev, *Physica C* **191** (1992) 219.
- [Landau 37] L.D.Landau, *Phys. Z. Sowjet U.* **11** (1937) 545.
- [Lee *et al* 90] W.M.Lee, Y.T.Huang, S.W.Lu, K.Chen e P.T.Wu, *Solid State Commun.* **74** (1990) 97.
- [de Lima 92] O.F.de Lima, *Solid State Commun.* **81** (1992) 411.
- [de Lima *et al* 94] O.F.de Lima, R.Andrade Jr e M.A.Avila, *Physica B* **194-196** (1994) 1807.
- [Maloney *et al* 70] M.D.Maloney, F. de la Cruz e M.Cardona, *Phys. Rev. B* **2** (1970) 2512.
- [MPMS-5 90] MPMS-5 System Manual, Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA (1990).
- [Matsushita *et al* 90] T.Matsushita, T.Fujioishi, K.Toko e K.Yamafuji, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 2039.
- [Müller *et al* 87] K.A.Müller, M.Takashige e J.G.Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1143.
- [Nelson 88] D.R.Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1973.
- [Parks 69] A.L.Fetter e P.C.Hohenberg, em: *Superconductivity V.2*, Ed. R.D.Parks, Marcel Dekker, N. York (1969) 817.
- [Pierson e Valls 92] S.W.Pierson e O.T.Valls, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 2458.
- [Rothwarf 67] A.Rothwarf, *Phys. Lett.* **24A** (1967) 343.
- [Saint-James e de Gennes 63] D.Saint-James e P.G.de Gennes, *Phys. Lett.* **7** (1963) 306.
- [Saint-James 65] D.Saint-James, *Phys. Lett.* **16** (1965) 218.
- [Saint-James *et al* 69] D.Saint-James, G.Sarma e E.J.Thomas, *Type II Superconductivity*, Pergamon Press (1969) Capítulo 4.
- [Shi *et al* 84] W.Y.Shi, C.Ebner e D.Stroud, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 134.
- [Tinkham 64] M.Tinkham, *Phys. Lett.* **9** (1964) 217.
- [Yamafuji *et al* 66] K.Yamafuji, E.Kusayanagi e F.Irie, *Phys. Lett.* **21** (1966) 11.
- [Yeshurun e Malozemoff 88] Y.Yeshurun e A.P.Malozemoff, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2202.