

UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE  
CAMPINAS

*doutorado*

INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

UNICAMP

4d 2001

Este exemplar corresponde à redação  
final da tese de doutorado defendida  
pelo aluno Juan Carlos Paredes Campoy  
e aprovada pela comissão julgadora

22.08.2002 *[Assinatura]*

Dinâmica de Vórtices Josephson em  
Monocristais Supercondutores de  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  e Ferromagnetismo em  
Compostos Supercondutores de  $\text{Nb} - \text{Pt}$

Juan Carlos Paredes Campoy

Orientador: Sergio Moehlecke

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade  
Estadual de Campinas - UNICAMP, como parte dos requisitos para a obtenção  
do título de Doutor em Física  
Campinas, S.P., Março de 2001

i

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

BIBLIOTECA IFGW  
UNICAMP

UNIDADE IFGW  
Nº CHAMADA UNICAMP  
P214d  
V \_\_\_\_\_ EX \_\_\_\_\_  
TOMBO BCI 51284  
PROC 16.837/02  
C \_\_\_\_\_ DY \_\_\_\_\_  
PREÇO R\$ 11,00  
DATA 23/10/02  
Nº CPD \_\_\_\_\_

IF/1345

CM00175037-0

BIBID. 265156

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

P214d

Paredes Campoy, Juan Carlos

Dinâmica de Vórtices Josephson em monocristais supercondutores de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  e ferromagnetismo em compostos supercondutores de Nb - Pt / Juan Carlos Paredes Campoy. -- Campinas, SP : [s.n.], 2001.

Orientador: Sérgio Moehlecke.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Supercondutividade. 2. Ferromagnetismo.
3. Josephson, Vórtices. I. Moehlecke, Sérgio.
- II. Universidade Estadual de Campinas.
- Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)



**Instituto  
de Física  
Gleb Wataghin**

C.P. 6165  
CEP: 13083-970  
Tel.: (19) 788-5305  
e-mail: secpos@ifg.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR. **JUAN CARLOS PAREDES CAMPOY – RA 925778**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 09 DE MARÇO DE 2001.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Yakov Veniaminovich Kopelevich (Presidente)  
(indicado pelo Prof. Dr. Sérgio Moehlecke, orientador do candidato) IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Paulo Pureur Neto  
IF/UFRGS

Prof. Dr. Gilson Matheus Carneiro  
IF/UFRJ

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima  
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva  
IFGW/UNICAMP

*Este trabalho é dedicado à memória de meu pai*  
*Mário Paredes Valencia*  
*1924-1972*

# Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Sergio Moehlecke pela orientação desta tese de doutorado e pela sua preocupação com a minha formação acadêmica. Ao Prof. Dr. Yakov Kopelevich por ter tido a gentileza de aceitar a Presidência de Banca da Defesa de Tese e pelas sugestões e revisão da versão final da tese. Aos membros do laboratório de materiais e dispositivos, Claudio e Robson, e em especial a meu amigo José Henrique Spahn Torres pelos inúmeros auxílios computacionais, sobretudo pelo trato sempre amigo ao longo de todo este tempo.

A meu irmão Mário pelo apoio quando foi requerido assim como a sua esposa Tina e filhas Andréia, Romina e Lorena. A minha mãe e a Giovana pelo estímulo constante.

A meus colegas da Pós, Lázaro de Assis, Alex Shimaba e Walter Mello por sugestões feitas a esta Tese. A Eduardo Granado, Max e Sebastian Ujevic, Fernando Tamariz, Walter Arellano e Nelson Moreno por inúmeros motivos.

A meus amigos Maria Helena, José Lino, C. Salles e Totó pelos auxílios técnicos.

Aos Professores Carlos Rettori, Gastón de Barberis, José Sanjurjo, Oscar Ferreira e Sérgio Gama pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Carlos Rodrigues Brandão e família pelo afeto e apoio de sempre, em especial a Jean e Lilah.

Aos membros da secretaria da Pós-Graduação, Maria Ignez, Armando e Carlos Eduardo pela colaboração permanente.

A Capes pela concessão da bolsa de março de 1995 até março de 1999.

A Faep pela concessão da bolsa auxílio de dezembro de 2000.

# Resumo

Neste trabalho de tese de doutorado estudamos a dinâmica de vórtices Josephson ( $JV$ ) e panquecas de vórtices Abrikosov ( $PV$ ) em monocristais supercondutores de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$   $Bi(2212)$  e também o possível ferromagnetismo em compostos supercondutores  $A - 15 : Nb - Pt$ .

Estudamos o desancoramento anômalo de vórtices Josephson no  $Bi(2212)$  por susceptibilidade ac com o campo magnético dc aplicado paralelo aos planos de  $CuO_2$ . Devido à dependência com a frequência observada nesta anomalia calculamos a energia de ativação efetiva  $U_{JV}(H)$  dos vórtices Josephson, que incrementa-se em forma de degraus com o aumento do campo magnético dc. Pelo contrário, a energia de ativação dos vórtices Abrikosov  $U_{PV}(H)$  decresce com o campo. Analisamos estes resultados apoiados nas teorias já existentes e sugerimos a ocorrência de transformações na estrutura na rede dos vórtices induzidas pelo campo magnético aplicado.

Estudamos por magnetização dc, susceptibilidade ac e propriedades de transporte o possível ferromagnetismo em compostos supercondutores  $A - 15 : Nb - Pt$ . Surpreendentemente, as medidas de magnetização  $M(H)$  nestes compostos mostraram um comportamento ferromagnético, inédito por si. Após o tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias ( $10^{-5} Torr$ ) que ordena os átomos de  $Nb$  em três cadeias perpendiculares entre si na estrutura  $A - 15$ ,  $M(H)$  diminui até uma ordem de grandeza. Acreditamos que este comportamento ferromagnético esteja associado com a desordem dos átomos de  $Nb$  no composto e sugerimos que sua origem seja devida a ferromagnetismo de elétrons itinerantes do  $Nb - Pt$ .

# Abstract

We have studied the dynamics of Josephson vortices ( $JV$ ) and Abrikosov pancake vortices ( $PV$ ) in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$   $Bi(2212)$  superconducting single crystals and also the possibility of ferromagnetism in  $A - 15 : Nb - Pt$  superconducting compounds.

The anomalous depinning of Josephson interlayer vortices in  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  *high* -  $T_c$  superconductors occurring at nearly field-independent temperature  $T_x = 20 - 40 K$  has been studied by means of ac susceptibility measurements with magnetic field applied parallel to  $CuO_2$  planes. From the frequency dependence  $T_x(\nu)$  we define the flux creep activation energy for Josephson vortices  $U_{JV}(H)$  which increases with field and shows well-defined plateaus. In contrast, the activation energy of in-plane pancake vortices  $U_{PV}(H)$  decreases with field, i.e., demonstrates a qualitatively different behaviour. We have analysed these results and we suggested a occurrence of vortex structure transformations induced by the applied magnetic field.

A possible existence of ferromagnetism in  $A - 15 : Nb - Pt$  superconducting compounds was studied by means of magnetization, susceptibility and transport measurements. Surprisingly, the magnetization  $M(H)$  showed a ferromagnetic behaviour. After annealing at  $900^\circ C / 10 \text{ days}$  ( $10^{-5} Torr$ ) which orders the  $Nb$  atoms in three mutually perpendicular chains into the  $A - 15$  structure,  $M(H)$  diminished approximately by a factor of 10. We believe that this ferromagnetic behavior is associated to atomic disorder and we suggest an itinerant electron mechanism as the possible origin of this ferromagnetism.

# Sumário

<b>Agradecimentos</b>	<b>v</b>
<b>Resumo</b>	<b>vii</b>
<b>Abstract</b>	<b>ix</b>
<b>Sumário</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Dinâmica de vórtices . . . . .	1
1.2 Ferromagnetismo no composto A-15: Nb-Pt . . . . .	3
<b>2 Revisão Experimental e Teórica</b>	<b>7</b>
2.1 Introdução . . . . .	7
2.2 Anomalia em 30K . . . . .	12
2.3 Ferromagnetismo e supercondutividade . . . . .	23
2.3.1 Ferromagnetismo itinerante e supercondutividade . . . . .	35
2.4 Impurezas magnéticas em supercondutores A-15 . . . . .	37
<b>3 Descrição Experimental</b>	<b>51</b>
3.1 Introdução . . . . .	51
3.2 Amostras . . . . .	52
3.2.1 Monocristais de Bi(2212) . . . . .	52
3.2.1.1 Preparação . . . . .	52

3.2.1.2	Caracterizações . . . . .	55
3.2.2	Composto A-15:Nb-Pt . . . . .	59
3.2.2.1	Preparação . . . . .	62
3.2.2.2	Ordenamento cristalográfico . . . . .	64
3.3	Medidas Magnéticas . . . . .	68
3.3.1	Susceptibilidade ac . . . . .	68
3.3.2	Magnetização dc . . . . .	70
3.4	Medidas Elétricas . . . . .	70
3.4.1	Resistividade dc . . . . .	70
3.4.2	Resistividade ac . . . . .	71
<b>4</b>	<b>Resultados experimentais no Bi(2212)</b>	<b>73</b>
4.1	Introdução . . . . .	73
4.2	Susceptibilidade ac do Bi(2212)-H// $h_{ac}$ //c . . . . .	74
4.3	Magnetização dc . . . . .	83
4.4	Susceptibilidade ac do Bi(2212)-H// $h_{ac}$ //ab . . . . .	90
4.5	Energia de Ativação . . . . .	96
<b>5</b>	<b>Resultados experimentais no Nb-Pt</b>	<b>103</b>
5.1	Resultados experimentais do Nb-Pt unannealed . . . . .	103
5.1.1	Introdução . . . . .	103
5.1.2	Caracterizações iniciais . . . . .	104
5.1.3	Resistência dc . . . . .	104
5.1.4	Magnetização dc . . . . .	108
5.1.5	Susceptibilidade magnética ac . . . . .	108
5.1.6	Plano H vs. T . . . . .	113
5.1.7	Laços de histerese . . . . .	115
5.2	Resultados experimentais do Nb-Pt após annealed . . . . .	117
5.2.1	Introdução . . . . .	117
5.2.2	Resistência ac . . . . .	117
5.2.3	Susceptibilidade ac . . . . .	122

5.2.4	Magnetização dc no Nb-Pt annealed . . . . .	125
5.2.5	Relaxação magnética no Nb-Pt annealed . . . . .	127
5.2.6	Plano Hvs.T do Nb-Pt annealed . . . . .	130
5.2.7	Laços de histerese no Nb-Pt annealed . . . . .	131
<b>6</b>	<b>Análise e Conclusões</b>	<b>137</b>
6.1	Análise e conclusões do Bi(2212) . . . . .	137
6.1.1	Energia de Ativação . . . . .	137
6.2	Análise e conclusões do Nb-Pt . . . . .	145
6.2.1	Ferromagnetismo no supercondutor Nb-Pt . . . . .	145
6.3	Conclusões . . . . .	155
6.3.1	Composto de Bi(2212) . . . . .	155
6.3.2	Composto A-15: Nb-Pt . . . . .	156
6.4	Trabalhos futuros . . . . .	156
6.4.1	Desancoramento de vórtices Josephson . . . . .	156
6.4.2	Ferromagnetismo e supercondutividade . . . . .	156
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>157</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Dinâmica de vórtices

A principal motivação deste trabalho de tese de doutorado foi estudar a dinâmica de vórtices Josephson e Abrikosov em monocristais de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , também chamados de  $Bi(2212)$ . Esta motivação surgiu devido ao trabalho de Kopelevich et al. [1], que mediram pela primeira vez, utilizando o método de vibrating reed, um pico de dissipação em  $T \sim 30 K$  em supercondutores altamente anisotrópicos, monocristais de  $Bi(2212)$  e de  $YBCO$ . Verificaram que este pico não dependia do campo magnético dc aplicado; aparecia somente na configuração em que o campo magnético ac, induzido pelo movimento da amostra imersa no campo magnético dc, era paralelo aos planos de  $CuO_2$ . Este fato, inesperado, chamou fortemente a atenção e o pico foi chamado de anômalo. Posteriormente, este pico seria associado ao desancoramento de vórtices Josephson.

Mais tarde, Arribérre et al. [2] observaram também a presença deste pico anômalo em monocristais de  $Bi(2212)$  mas, desta vez, pelo método de susceptibilidade magnética ac. Eles utilizaram um susceptômetro em que o campo ac podia ser aplicado em duas direções, uma de cada vez, de maneira que o campo magnético ac podia ser aplicado paralelamente aos planos de  $CuO_2$  ou ao eixo  $c$ . Tal como em [1], este pico não dependia fortemente do campo magnético aplicado, aparecia em campos

magnéticos dc baixos,  $H \leq 400 \text{ Oe}$ , e somente era observado quando o campo magnético ac era paralelo aos planos de  $\text{CuO}_2$ . Esta e outras observações posteriores verificaram o resultado obtido [1]; entretanto, faltava ainda esclarecer a relação do pico com a anisotropia e o estado de ordenamento do material, já que as observações ocorriam somente em supercondutores anisotrópicos bem ordenados.

Com o desenvolvimento do crescimento de monocristais de  $\text{Bi}(2212)$  de alta qualidade no Laboratório de Materiais e Dispositivos - *LMD* [3], tinha-se a possibilidade de estudar a dinâmica de vórtices em um monocristal bem caracterizado [4], e em especial procurar entender, pelo menos mais um pouco, o que de fato estava acontecendo nesta anomalia em  $T \sim 30 \text{ K}$ .

Durante este trabalho, medimos a susceptibilidade magnética ac  $\chi(H, T, h_{ac}, \nu)$  em função do campo magnético dc  $H$ , da temperatura  $T$ , da amplitude do campo magnético ac  $h_{ac}$ , e da frequência de oscilação do campo magnético ac  $\nu$ . Utilizamos, para isto, duas configurações geométricas na aplicação dos campos; com campos magnéticos dc e ac: paralelos ao eixo  $c$ ,  $H \parallel h_{ac} \parallel c$ ; e paralelos aos planos  $ab$ ,  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$ .

Da parte imaginária da susceptibilidade ac  $\chi''(H, T, h_{ac}, \nu)$ , na configuração  $H \parallel h_{ac} \parallel c$ , obtivemos um pico de dissipação devido ao desancoramento de panquecas de vórtices Abrikosov ( $PV$ ), o qual denominamos  $T_p$ . Estudamos este pico em função das grandezas acima citadas e observamos que o desancoramento ocorre na região da “linha de irreversibilidade”. Observamos também dependência com a frequência do campo ac. A partir destas medidas, encontramos a energia de ativação  $U_{PV}(H)$  das panquecas de vórtices ( $PV$ ), em função do campo magnético dc, e verificamos que ela decresce com o aumento do campo; em algumas regiões há oscilações da energia de ativação.

Na derivada da parte imaginária da susceptibilidade ac,  $\frac{d(\chi''(T))}{dT}$ , observamos um mínimo a temperaturas acima de  $T_p$ , cuja posição indicamos por  $T^*$ ,  $T^*(H) > T_p(H)$ , que somente foi observado nas medidas a campos magnéticos dc menores ou iguais a  $1500 \text{ Oe}$ ,  $H_{dc} \leq 1500 \text{ Oe}$ .

Depois de realizadas estas medidas, giramos a amostra dentro do suporte de mo-

do a fazer com que os campos magnéticos dc e ac ficassem quase paralelos aos planos  $ab$ ,  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$ , e realizamos uma nova série de medidas de susceptibilidade magnética ac. Observamos a ocorrência do pico próximo de  $30K$ , conhecido como anomalia em  $30K$ .

Este pico anômalo mostrou-se dependente da frequência de oscilação do campo magnético ac mas quase independente do campo magnético dc aplicado. Isto permitiu obtermos pela primeira vez, a energia de ativação  $U_{JV}(H)$  dos vórtices Josephson em função do campo magnético dc aplicado. Inesperadamente, a energia de ativação, revelou um comportamento crescente e com a formação de níveis de energia. Pudemos detectar até três níveis de energia de ativação.

Nesta tese, reportamos pela primeira vez esta observação experimental [5] e a associamos à formação de diferentes estruturas de vórtices Josephson. Alguns modelos que predizem a formação de estruturas têm sido propostos [6–16], mas o trabalho de Horovitz [10] ajusta-se melhor a nossos resultados experimentais e será apresentado resumidamente no capítulo 2.

## 1.2 Ferromagnetismo no composto A-15: Nb-Pt

Medidas de laços de histerese magnética  $M(H, T)$ , realizadas no composto supercondutor A – 15 de Nb – Pt, chamaram grandemente a nossa atenção, pois observamos surpreendentemente a existência de ferromagnetismo no estado normal e durante a transição supercondutora. Este composto, caracterizado durante meu trabalho de tese de mestrado em relação as suas propriedades de transporte elétrico [17], tinha sido estudado, também, no que se refere a sua ordem cristalográfica e a sua dependência com tratamentos térmicos [18].

Este comportamento ferromagnético, inédito por si, podia ter sua origem na desordem cristalográfica do material. Isto nos motivou a estudar as propriedades magnéticas deste composto em função da sua ordem cristalográfica. Surpreendentemente, após o tratamento térmico de ordenamento cristalográfico do composto, o ferromagnetismo existente diminuiu em uma ordem de grandeza.

Estudamos este composto com vários métodos experimentais: magnetização dc em função do campo magnético dc e temperatura,  $M(H, T)$ ; laços de histerese; susceptibilidade magnética ac  $\chi(H, T, h_{ac}, \nu)$  e, por fim, propriedades de transporte elétrico em função do campo magnético dc, temperatura e corrente elétrica dc e ac,  $\rho(H, T, j)$ .

Os resultados mostram claramente que, após o tratamento térmico de ordenamento cristalográfico, a temperatura crítica muda de  $T_c = 8.8 K$  para  $T_c = 10.8 K$ , como esperado [18]. Este aumento de  $T_c$  está associado a uma diminuição da desordem cristalográfica no composto, passando de 2% para 1% de desordem [18] ao mesmo tempo que o ferromagnetismo cai em uma ordem de grandeza. Neste caso, a desordem se refere à troca de posições dos átomos de  $Nb$  com os de  $Pt$  na estrutura.

Estes dois trabalhos são descritos no decorrer deste texto da seguinte maneira: no capítulo 2, apresentamos uma revisão da literatura, referentes à presença do pico de dissipação de vórtices Abrikosov em  $T_p$ , ao pico anômalo em  $T_x$  e a modelos que sugerem um possível ferromagnetismo em metais desordenados e em supercondutores.

No capítulo 3, apresentamos o método experimental utilizado na obtenção e preparação dos monocristais de  $Bi(2212)$  de alta qualidade e os métodos de medida utilizados: magnetização dc e susceptibilidade magnética ac. Também, neste capítulo, apresentamos o método de preparação dos compostos de  $Nb - Pt$ , tratamentos térmicos de ordenamento cristalográfico, assim como uma breve descrição da realização das medidas de transporte elétrico  $\rho(H, T)$ , magnetização em função do campo magnético dc e temperatura,  $M(H, T)$ , e de susceptibilidade ac  $\chi(H, T, h_{ac}, \nu)$  nestes compostos.

No capítulo 4, apresentamos os resultados experimentais do  $Bi(2212)$ , a ocorrência do pico anômalo em  $T_x = 30 K$  e o pico em  $T_p$ , este associado ao desancoramento de vórtices Abrikosov.

No capítulo 5, apresentamos os resultados experimentais obtidos no composto de  $Nb - Pt$  em função de sua ordem cristalográfica. Observamos a presença de ferromagnetismo neste composto no seu estado normal e durante a transição supercondu-

tora, estabelecendo-se, portanto, um comportamento ferromagnético-diamagnético. Na faixa de temperaturas onde ocorre a transição supercondutora,  $\Delta T_c \sim 0.15 K$ , verificamos que o sinal ferromagnético é mascarado, gradativamente, com a diminuição da temperatura pelo sinal diamagnético próprio do estado supercondutor. Com o tratamento térmico de ordenamento cristalográfico, esta componente ferromagnética diminui, levando a pensar que o ferromagnetismo observado neste composto, possivelmente, esteja associado à ordem cristalográfica do composto.

Finalmente, no capítulo 6 apresentamos uma análise destes resultados, conclusões mais importantes e trabalhos futuros.



# Capítulo 2

## Revisão Experimental e Teórica

### 2.1 Introdução

Kamerlingh-Onnes [19] descobriu a supercondutividade no ano de 1911, quando medindo a resistividade elétrica do mercúrio em função da temperatura observou que esta caía, abruptamente, para zero em  $T \sim 4K$ . Onnes pensou que os elétrons deveriam experimentar uma transição de fase, um tipo de condensação para um estado mais ordenado. Detalhes da condensação seriam explicados mais tarde, no ano de 1957, com a teoria BCS [20]. No ano de 1933, Meissner e Oschenfeld [21] descobriram que o campo magnético era expelido de um supercondutor a uma certa temperatura crítica,  $T_c$ . Desta maneira, a supercondutividade manifestava suas duas características fundamentais: (i) resistividade nula abaixo de uma temperatura crítica  $T_c$ , e (ii) exclusão do campo magnético abaixo de uma temperatura, a qual dependia do campo magnético aplicado, propriedade que diferenciava um supercondutor de um condutor perfeito. Se delimitamos a região em que o material é supercondutor em função do campo magnético e da temperatura, o diagrama de fases de um supercondutor do tipo II pode ser expresso pela equação:  $H_c(T) = H_c(0)[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2]$ , a qual descreve uma parábola entre os eixos  $H$  e  $T$ , onde  $H_c(T)$  é o campo crítico superior em função da temperatura,  $H_c(0)$  é o campo crítico a  $T = 0$ ,  $T_c$  é a temperatura crítica a campo zero,  $H = 0$ , e  $T$  a temperatura.

De um modo geral, os supercondutores dividem-se em dois tipos [22]: tipo I ( $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ ) e tipo II ( $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ ), onde  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$  é o parâmetro de Ginsburg-Landau,  $\lambda$  é o comprimento de penetração do campo magnético num supercondutor e  $\xi$  é o comprimento de coerência dos super-elétrons. A origem desta divisão em dois tipos de supercondutores tem por base a natureza da energia de superfície por unidade de área,  $\sigma_{NS} = \left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right)(\xi - \lambda)$ , associada à interface entre a fase supercondutora (S) e a fase normal (N). Quando  $\lambda < \xi$ , a energia de superfície  $\sigma_{NS}$  é positiva (tipo I), o que significa que neste tipo de supercondutores não é favorável a formação destas interfaces e o material passa para o estado normal com o campo penetrando em forma de lamelas, minimizando-se, desta maneira, a área destas interfaces. Quando  $\lambda > \xi$  (tipo II), a energia de superfície  $\sigma_{NS}$  é negativa, sendo portanto, favorável a formação destas interfaces, minimizando-se a energia do material.

Num supercondutor do tipo II, o campo magnético penetra em forma de vórtices, fluxos magnéticos quantizados ( $\phi_0 = 2,07 \cdot 10^{-7} Gcm^2$ ). Os vórtices, de maneira aproximada, podem ser descritos como cilindros orientados na direção do campo magnético aplicado e podem ser considerados como tendo no seu interior material no estado normal (núcleo do vórtice) e fora deles material no estado supercondutor, com o campo magnético constante no núcleo e decaindo quase exponencialmente fora dele. Se o material não possui defeitos, caso ideal, os vórtices penetram formando uma rede triangular [23] ou de Abrikosov, nome que se dá a este tipo de vórtices.

Esta rede triangular pode ser abordada em supercondutores isotrópicos de uma maneira clássica, como se tratando de uma rede de cilindros magnéticos com simetria uniaxial, acoplados entre si por módulos elásticos, em que o eixo  $z$  da rede de vórtices é determinada pela orientação do campo magnético aplicado.

A energia elástica deste sistema, com um deslocamento de campo no plano  $xy$ ,  $\mu(\vec{r}) = (\mu_x; \mu_y; 0)$ , pode ser expresso por [24]:

$$F_{el} = \frac{1}{2} \int \left\{ (c_{11} - c_{66}) (\mu_{x/x} + \mu_{y/y})^2 + c_{66} [(\mu_{x/y} + \mu_{y/x})^2 + (\mu_{x/x} - \mu_{y/y})^2] + c_{44} (\mu_{x/z}^2 + \mu_{y/z}^2) \right\} \quad (2.1)$$

onde  $c_{66}$ ,  $c_{44}$ ,  $c_{11}$  e  $c_{11} - c_{66}$  são, respectivamente, os módulos elásticos da rede de vórtices de cisalhamento (*shear modulus*), módulo de inclinação (*tilt modulus*), módulo de compressão uniaxial (*compress modulus*) e módulo isotrópico de compressão (*bulk modulus*). Na equação 2.1, foi utilizado  $\mu_{x/y} = \partial\mu_x(x, y, z)/\partial y$  etc.

A equação 2.1 é uma aproximação contínua da energia do sistema e não leva em conta a estrutura discreta dos vórtices, sendo, portanto, uma aproximação local, a qual não considera que o alcance da interação possa exceder ao parâmetro de rede dos vórtices  $a$ .

Esta equação se torna não local quando se consideram interações entre pares de átomos, de vórtices ou de segmentos de vórtices, localizados nas posições  $\vec{r}$  e  $\vec{r}'$ , tendo a interação um alcance de  $|\vec{r} - \vec{r}'|$ , tornando-se a integral da equação 2.1 uma integral dupla.

Devido à natureza discreta e ao evidente comportamento no local da rede de vórtices, é conveniente resolver a equação 2.1 utilizando a representação de Fourier, obtendo-se assim, no caso de supercondutores isotrópicos, os seguintes módulos elásticos [24]:

$$c_{66} \approx (B_{c2}^2/\mu_o)(1 - 1/2\kappa^2)b(1 - b^2)(1 - 0.29b)/8\kappa^2 \quad (2.2)$$

$$c_{11}(k) \approx (B^2/\mu_o)(1 - 1/2\kappa^2)(1 + k^2\lambda'^2)^{-1}(1 + k^2\xi'^2)^{-1} \quad (2.3)$$

$$c_{44}(k) \approx (B^2/\mu_o)[(1 + k^2\lambda'^2)^{-1} + 1/k_{BZ}^2\lambda'^2] \quad (2.4)$$

onde  $\lambda' = \lambda/(1 - b)^{1/2}$ ,  $\xi' = 2\xi/(1 - b)^{1/2}$ ,  $b = B/B_{c2(T)}$ ,  $k_{BZ} = (4\pi B/\phi_o)^{1/2}$  é a primeira zona de Brillouin,  $\kappa$  é o parâmetro de Ginzburg-Landau e  $k$  é o vetor de onda no espaço recíproco.

Em monocristais de cupratos supercondutores do tipo II, altamente anisotrópicos, o campo magnético pode penetrar também em forma de vórtices Josephson ( $JV$ ) entre planos supercondutores (*material normal*), tendo-se, portanto, um sistema formado por panquecas de vórtices ( $PV$ ) alojados nos planos de  $CuO_2$  unidos

entre si por vórtices Josephson ( $JV$ ) entre planos. Como veremos mais adiante, essas mesmas equações para módulos elásticos, com pequenas aproximações, servem também para descrever sistemas de vórtices em monocristais anisotrópicos.

Por outro lado, a penetração de campo magnético nestes supercondutores do tipo II ocorre acima de um determinado campo crítico  $H_{c1}$ . A densidade de vórtices no interior do supercondutor se incrementa com o aumento do campo magnético aplicado até que a penetração do campo seja total e o supercondutor passe para o estado normal no campo crítico  $H_{c2}$ . Num diagrama  $H$ vs $T$ , figura 2.1, a região entre as linhas  $H_{c1}(T)$  e  $H_{c2}(T)$  define o estado misto, que é o intervalo de temperaturas e campos em que a rede de vórtices existe no interior do supercondutor do tipo II.

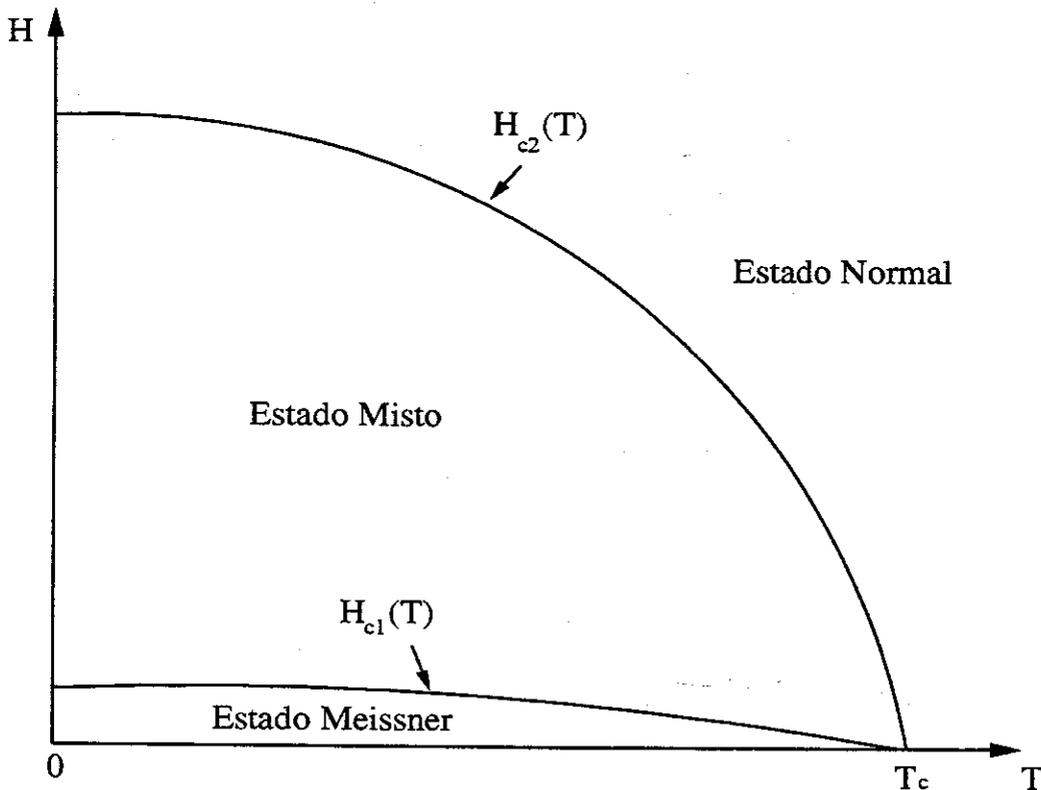


Figura 2.1: Diagrama de fases de um supercondutor do tipo II.

Em um supercondutor real existem defeitos, chamados de centros de ancora-

mento ou de aprisionamento, - vacâncias, impurezas, etc - e os vórtices Abrikosov podem preferir ocupar estas posições defeituosas, pois nestes locais pode ser, energeticamente, mais fácil destruir a supercondutividade; como consequência, a rede triangular do caso ideal pode se deformar. Assim, os vórtices podem ficar nestes defeitos presos pelas forças de ancoramento (*pinning*).

A presença de centros de ancoramento de vórtices no interior do supercondutor leva à formação de um gradiente de fluxo magnético durante a penetração do campo. Este gradiente de fluxo varia conforme a história termomagnética prévia do supercondutor, produzindo um comportamento histerético, ou seja, não reversível. Com o aumento da temperatura para um determinado valor de campo magnético dc, a rede de vórtices pode desancorar, dando lugar a um comportamento magnético reversível, situação que pode ocorrer, por exemplo, pela existência de um potencial efetivo nulo de ancoramento dos vórtices. A reversibilidade magnética em um supercondutor do tipo II, no estado misto, implica, portanto, na liberdade de movimentação do fluxo magnético no seu interior e, conseqüentemente, em uma densidade de corrente crítica nula  $j_c \sim 0$ , onde  $j_c$  é definido como a densidade de corrente necessária para desancorar os vórtices.

No diagrama de fases de um supercondutor do tipo II, a reversibilidade ou a irreversibilidade da rede de vórtices podem ser delimitadas, de uma maneira aproximada, pela linha de irreversibilidade magnética (*IL*) apesar desta não se tratar exatamente de uma linha, já que a reversibilidade depende de vários parâmetros físicos como, por exemplo, da frequência do campo magnético ac, da taxa de velocidade do campo magnético, do tamanho e da forma do supercondutor, da orientação do campo magnético dc, etc.

A rede de vórtices tem sido estudada por vários métodos experimentais em função destes parâmetros e vários tipos de dinâmicas têm sido observados no comportamento da rede. Na região reversível pode se citar: (i) a fusão da rede, a qual ocorre quando o módulo de cisalhamento tende a zero,  $c_{66} \sim 0$ ; (ii) no efeito pico (*peak effect*), o corte, recombinação e emaranhamento de vórtices; (iii) a transição de desancoramento (*floating transition*), onde a rede de vórtices desancora da

rede atômica, dando lugar a uma rede de vórtices mais ordenada. Na região irreversível, pode se citar: (i) o desancoramento termicamente ativado e (ii) a fusão da rede a campos magnéticos baixos.

Outra transição, como a anomalia em 30 K, devido ao desancoramento de vórtices Josephson ( $JV$ ), tem sido observada, a qual será discutida, com maiores detalhes, na seção seguinte.

## 2.2 Anomalia em 30K

As primeiras observações [1] da anomalia em 30 K foram feitas em medidas de dissipação magnética em monocristais de  $Bi(2212)$  e em monocristais de  $Y(123)$ , usando-se o método de vibrating reed. Logo em seguida [2], foram reportadas novas observações, agora com o método de susceptibilidade ac.

No método de vibrating reed, método experimental fisicamente semelhante ao método de susceptibilidade ac, em vez de se submeter a amostra a um campo magnético ac, como no método da susceptibilidade ac, ela é colocada imersa em um campo magnético dc, fixa a um suporte que oscila mecanicamente, criando-se assim o mesmo efeito. Tanto no método de vibrating reed como no de susceptibilidade ac, quando se tem um campo magnético ac  $h_{ac}$  sobre um supercondutor, por exemplo, este pode penetrar uma distância  $\delta$ , chamada de comprimento de penetração ou de *skin depth* [25].

Dentro do modelo  $TAFF$  [26], a penetração do campo magnético ac ao interior do monocristal é governado pela difusão da rede de vórtices com coeficiente de difusão  $D = \rho/\mu_0$ , que em um médio anisotrópico, como no caso de um monocristal de  $Bi(2212)$ , depende da direção do movimento do fluxo magnético. No caso geral, existem três modos de difusão, dando lugar a três diferentes *skin depths*  $\delta_i$  [27]:

$$\delta_i = \sqrt{\frac{D_i(H, T)}{2\omega}} = \sqrt{\frac{\rho_i(H, T)}{\nu}} \quad (2.5)$$

onde o sub-índice  $i$  indica a direção  $x$ ,  $y$  ou  $z$  de penetração do campo ac na amostra em relação ao sistema de coordenadas utilizado como referência,  $D_i(H, T)$

e  $\rho_i(H, T)$  são o coeficiente de difusão e a resistividade do material, respectivamente, na direção  $i$ ,  $\omega = 2\pi\nu$  e  $\mu_o = 1/4\pi$ .

A campo magnético constante  $H$ , o *skin depth* incrementa-se com  $D_i(H, T)$  com o aumento da temperatura, equação 2.5. Para um valor característico de  $D_i(H, T_{Di})$ , na temperatura de desancoramento  $T_{Di}$ , a penetração  $\delta_i$  é da ordem de grandeza de uma das dimensões  $l_i$  do monocristal,  $\delta_i \simeq l_i$ , diferente para cada modo.

Para uma frequência fixa do campo magnético ac, pode-se aumentar a temperatura até  $T_{Di}$ , valor em que  $\delta$  atinge o tamanho de uma das dimensões da amostra,  $l_i$ . Devido ao campo magnético ac penetrar totalmente na amostra temos um máximo (*pico*) na dissipação,  $\chi''(T)$ . Este pico surge como resultado do desancoramento (*depinning*) termicamente ativado dos vórtices Abrikosov em toda a amostra [28]. Imediatamente após o desancoramento, já na região reversível, a rede de vórtices oscila em ressonância com o campo magnético ac aplicado e a dissipação tende a zero com o aumento da temperatura. Portanto, a posição do pico de dissipação em  $\chi''(T, \nu)$  determina a passagem do sistema de vórtices de um estado irreversível para um estado de reversibilidade magnética.

Como mencionado acima, o desancoramento depende da orientação do campo magnético ac com relação a amostra e é de se esperar que a posição do pico de dissipação aconteça a diferentes temperaturas para diferentes orientações do campo ac.

Experimentalmente, pela dificuldade que se tem de alinhar a amostra na direção do campo ac, este faz um ângulo com qualquer um dos lados da amostra e, portanto, o campo penetra formando dois gradientes em duas das três diferentes dimensões da amostra, obtendo-se assim dois picos de dissipação, cuja origem é geométrica [1, 29, 30].

Estes dois picos em  $T_{Di}$  são associados a cada modo de difusão dos vórtices Abrikosov dando lugar a duas linhas de desancoramento em função do campo magnético dc,  $T_{Di}(H)$ , equivalentes à resistividade para cada direção [29]:

$$\rho_i(H, T_{Di}) \simeq \mu_o \omega \left( \frac{l_i}{\pi} \right)^2 \quad (2.6)$$

onde  $l_i$  é a dimensão do monocristal na direção  $i$ .

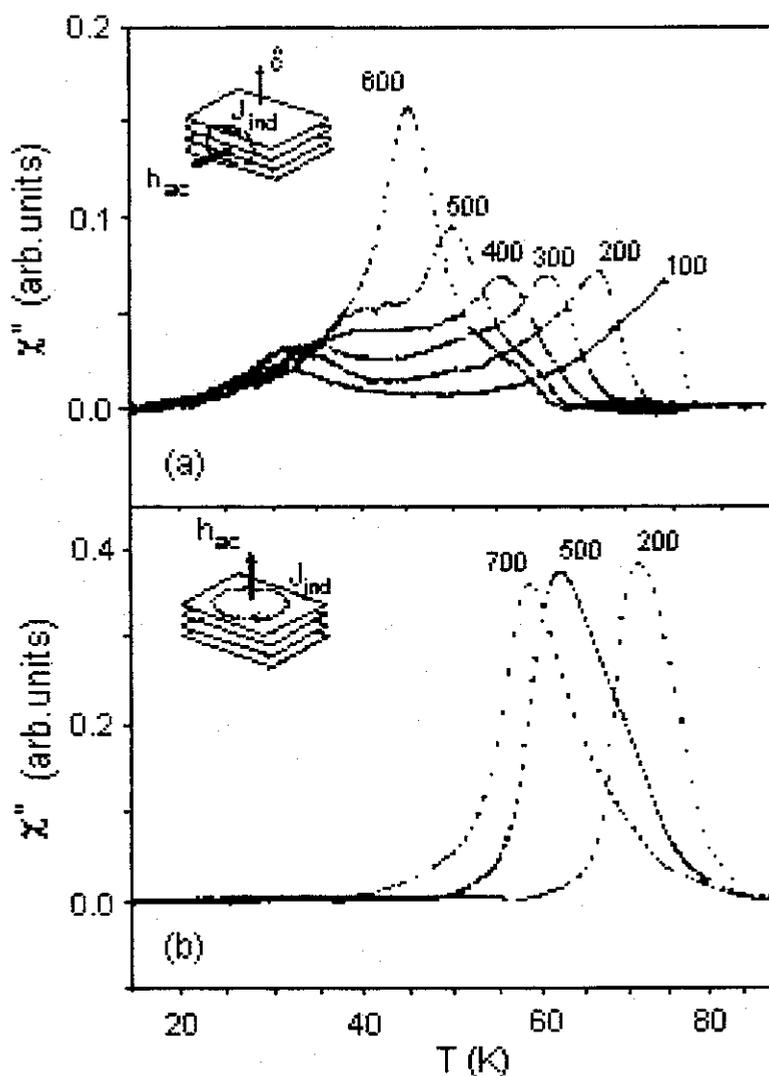


Figura 2.2: Parte imaginária da susceptibilidade ac em função da temperatura para um monocristal de  $Bi(2212)$ . Em (a) o campo magnético ac foi aplicado paralelo aos planos  $ab$  e em (b) paralelo ao eixo  $c$ , enquanto que o campo magnético dc foi aplicado em ambos os casos paralelo ao eixo  $c$  [2].

Na configuração em que o campo magnético ac é aplicado, aproximadamente,

paralelo aos planos  $ab$ , pode-se observar dois tipos de pico de dissipação [2]. Um destes tipos se refere ao desancoramento de vórtices Abrikosov e o outro, que ocorre próximo de  $30 K$ , observado somente nesta configuração, deve-se ao desancoramento de vórtices Josephson. Este pico, chamado anômalo, foi verificado várias vezes em supercondutores com alta anisotropia, tais como  $Bi(2212)$ ,  $Y(Gd)123$  e  $Y(123)$  pobre em oxigênio, tanto por susceptibilidade magnética ac [2, 31] como por vibrating reed [1, 29].

A figura 2.2 ilustra o desancoramento de vórtices Josephson e Abrikosov em função da temperatura, para vários campos magnéticos dc, medidos pelo método de susceptibilidade ac [2]. Os valores, em  $Oe$ , do campo magnético dc aplicado são indicados na figura 2.2 pelos números acima dos picos.

Na configuração em que o campo magnético ac é aplicado paralelo aos planos  $ab$ ,  $h_{ac} \parallel ab$  figura 2.2-a, [2] observa-se dois picos, tal como foi explicado acima. A posição do pico, devido ao desancoramento de vórtices Abrikosov, depende fortemente do campo magnético dc. Com o aumento do campo o pico anda para temperaturas menores, ao contrário do pico anômalo, que se mantém na mesma temperatura,  $T \sim 30 K$ .

Na configuração em que o campo magnético ac foi aplicado paralelamente ao eixo  $c$ ,  $h_{ac} \parallel c$ , figura 2.2-b [2], observa-se, somente, o desancoramento de vórtices Abrikosov com o pico associado, apresentando, como esperado, o mesmo comportamento da configuração anterior, ou seja, forte dependência com o campo magnético dc.

Ao compararmos as figuras 2.2-a e 2.2-b, é possível notar que o pico que corresponde ao desancoramento de vórtices Abrikosov ocorre a temperaturas diferentes para o mesmo valor de campo dc aplicado. Por exemplo, para  $200 Oe$  o pico ocorre em  $T \sim 65 K$ , conforme a configuração  $h_{ac} \parallel ab$  e em  $T \sim 75 K$ , na configuração  $h_{ac} \parallel c$ . Isto se deve às correntes induzidas pelo campo magnético ac aplicado, anéis  $J_{ind}$  na figura 2.2-a e b, penetram dimensões diferentes da amostra. Como se vê nas figuras 2.2-a e 2.2-b as correntes penetram, respectivamente, na espessura e na largura. Sendo a espessura menor que a largura e considerando a anisotropia do composto,

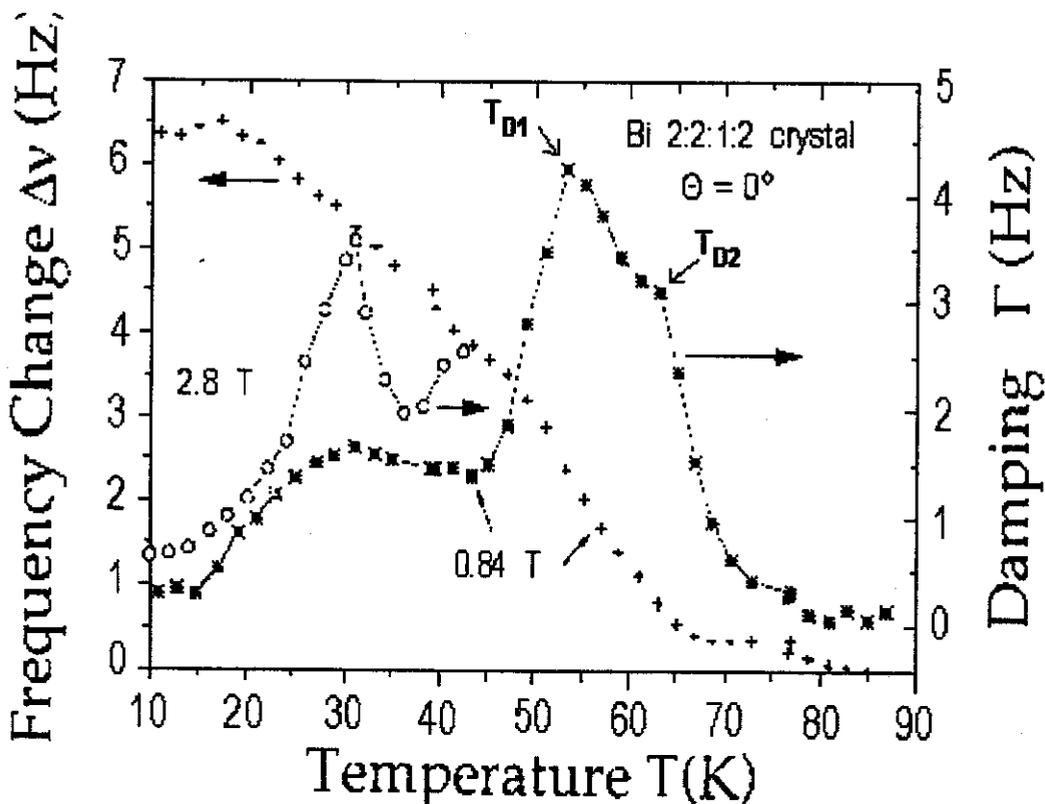


Figura 2.3: Mudança na frequência  $\Delta\nu$  (+) e amortecimento  $\Gamma$  (Hz) ((■) e (○)) do *vibrating reed* em função da temperatura sendo medido um monocristal de *Bi(2212)* para dois campos magnéticos dc,  $H = 0.84 T$  (■) e  $H = 2.8 T$  (○), aplicados paralelos aos planos *ab* ( $\theta = 0^\circ$ ).  $T_{D1}$  e  $T_{D2}$  indicam a posição dos picos devido à difusão de vórtices Abrikosov e em  $T \sim 30 K$  se observa o pico devido ao desancoramento de vórtices Josephson [1].

é de se esperar que os picos de dissipação, devidos ao desancoramento dos vórtices Abrikosov, ocorram a temperaturas diferentes, dependendo da configuração de cada caso.

Por outro lado, quando usado o método de *vibrating reed*, a presença de linhas de fluxo dentro do supercondutor exerce uma força magnética contrária ao movimento de vibração do conjunto suporte-amostra. Neste caso, os vórtices podem ser tratados como cordas magnéticas elásticas presas ao material [32]. Com a movi-

mentação da amostra, estas cordas magnéticas podem ser deformadas, gerando uma força restauradora contrária ao movimento da amostra. À medida que os vórtices são desancorados, esta força magnética tende a zero e, conseqüentemente, a diferença entre a frequência de ressonância do sistema para campo nulo e a frequência do sistema quando os vórtices desancoram é zero,  $\nu(B) - \nu(0) = 0$ .

Na configuração em que o campo ac, gerado pela vibração do conjunto suporte-amostra, é paralelo aos planos ab de um monocristal supercondutor ( $\theta = 0$ ), foi detectada, também, a presença do pico anômalo em 30 K, figura 2.3 [1].

Na figura 2.3 [1], mostra-se o amortecimento (*damping*)  $\Gamma(Hz)$  do sistema e a mudança na frequência de ressonância do conjunto suporte-amostra  $\Delta\nu(Hz)$  quando medido um monocristal de *Bi(2212)* de alta qualidade, a campo magnético fixo em função da temperatura. O  $\Delta\nu$  e  $\Gamma(Hz)$  tendem a zero quando todos os vórtices são desancorados. Na figura 2.3, pode-se constatar também uma correspondência entre a ocorrência dos picos em  $\Gamma(Hz)$  e mudanças na frequência de oscilação do sistema  $\Delta\nu$  que diminui em função da temperatura e apresenta mudança de inclinação em cada um dos picos.

No caso de  $H = 0.84 T(\blacksquare)$ , com o incremento da temperatura observa-se 3 picos no amortecimento  $\Gamma(Hz)$  do sistema. O primeiro deles próximo de 30K, o segundo a 55K e, finalmente, o terceiro em torno de 65K. Estes dois últimos picos, associados ao desancoramento termicamente ativado dos vórtices Abrikosov [1], podem ser calculados seguindo o modelo de difusão da teoria de Brandt [27], baseado na dissipação causada pelo desancoramento de vórtices Abrikosov. Estes dois picos aparecem quando o campo ac, obtido com a oscilação da amostra, gera dois gradientes de campo magnético perpendiculares a duas diferentes dimensões da amostra: a espessura  $d$  e a largura  $w$ . Os dois modos de difusão obtidos a partir deste modelo são [1]:

$$D(B \sin \theta, T) \simeq d^2 \omega / \pi^2 \quad (2.7)$$

$$D(B \sin \theta, T) \simeq w^2 \omega / \pi^2 \quad (2.8)$$

onde  $\omega$  é a frequência de oscilação e  $\theta$  é a inclinação do campo em relação à amostra.

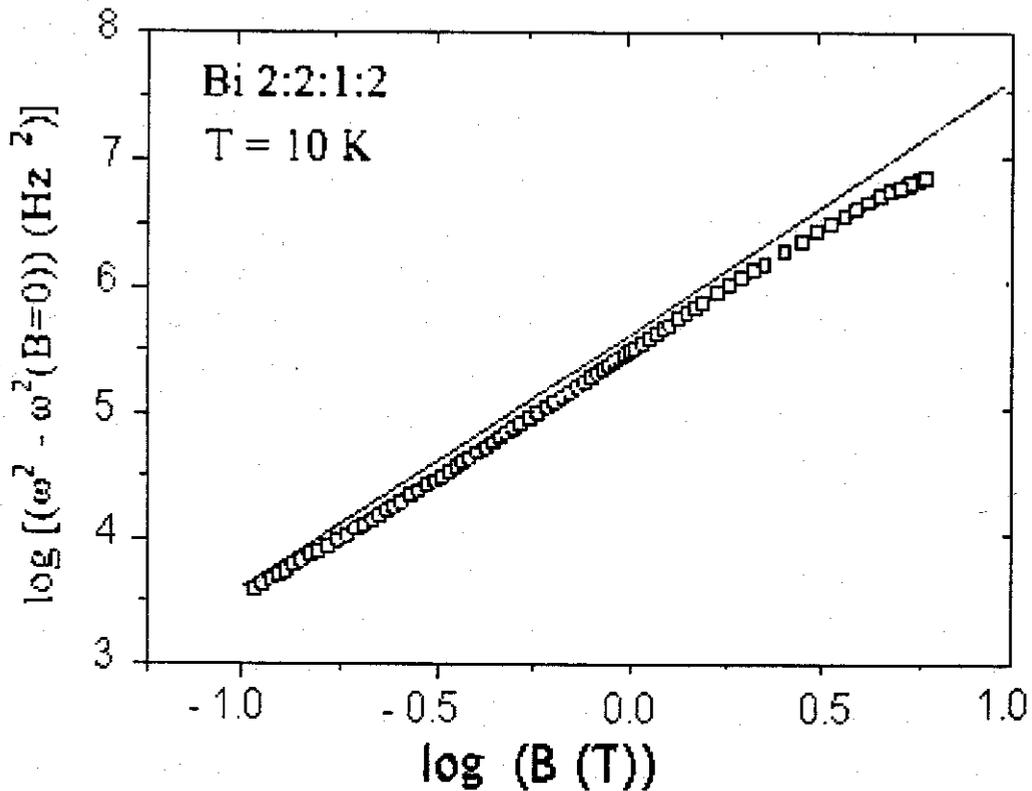


Figura 2.4: Dependência da frequência em função do campo magnético dc a  $T = 10 K$  em um monocristal de  $Bi(2212)$  medido pelo método de *vibrating reed* quando o campo magnético dc é aplicado paralelo aos planos  $ab$  ( $\square$ ). A linha contínua foi calculada considerando intensa força de ancoramento (*pinning*) sobre os vórtices Josephson, equação 2.12 [1].

O pico em  $30 K$ , que na figura 2.3 é mostrado para  $H = 0.84 T$  e para  $H = 2.8 T$ , não pode ser calculado por este modelo e por nenhum outro que seja baseado

na dissipação causada pelo desancoramento de vórtices Abrikosov.

Por outro lado, em  $T = 10 K$ , na configuração em que o campo magnético ac é paralelo aos planos de  $CuO_2$  do  $Bi(2212)$ , observou-se que há uma dependência quadrática com o campo magnético da frequência de ressonância,  $\omega^2(B) - \omega^2(0) \propto B^2$ , figura 2.4 [1, 29]. Este é idêntico ao comportamento do módulo *tilt*  $c_{44}(k = 0)$  na aproximação local, em função do campo magnético.

Isto fica mais evidente com as seguintes considerações: (i) em *HTS*, tem-se que o parâmetro de *GL* adota valores grandes,  $\kappa \approx 100$  e que  $\lambda^2 k_{BZ}^2 = 2b\kappa^2 \approx B \ln \kappa / B_{c1} \gg 1$  para  $B > B_{c1}$  [24]. Neste caso, utilizando a relação  $\lambda' = \lambda / (1 - b)^{1/2}$  na equação 2.4, o segundo termo pode ser reescrito por:

$$(1 - b) / 2b\kappa^2 \quad (2.9)$$

onde  $(1 - b) < 1$  e  $2b\kappa^2 \gg 1$ , sendo, portanto,  $1/k_{BZ}^2 \lambda'^2 = (1 - b) / 2b\kappa^2 \ll 1$ . Por outro lado, no limite elástico local,  $k = 0$  transforma a equação 2.4 em:

$$c_{44}(k = 0) \approx (B^2 / \mu_o) [1 + (1 - b) / 2b\kappa^2] \quad (2.10)$$

ou, em primeira aproximação:

$$c_{44}(k = 0) \approx B^2 / \mu_o \quad (2.11)$$

para  $B > B_{c1}$ , obtendo-se a proporcionalidade quadrática de  $c_{44}(0)$  com o campo magnético aplicado, como foi mencionado acima. Segundo Brandt e Sudbø [33], esta aproximação já pode ser usada para  $\kappa > 2$  e  $B > B_{c1}$ .

Esse aumento proporcional a  $B^2$ , na frequência de ressonância, somente pode ser entendido assumindo-se que há uma contribuição de  $c_{44}(0)$  do campo magnético procedente da região interplanar do monocristal, ou seja, dos vórtices Josephson [29].

A contribuição das panquecas de vórtices, devido ao desalinhamento (inferior a  $3^\circ$ ) do suporte em relação ao campo magnético, é muito pequena para produzir essa dependência nesta temperatura. Por outro lado, a espessura extremamente peque-

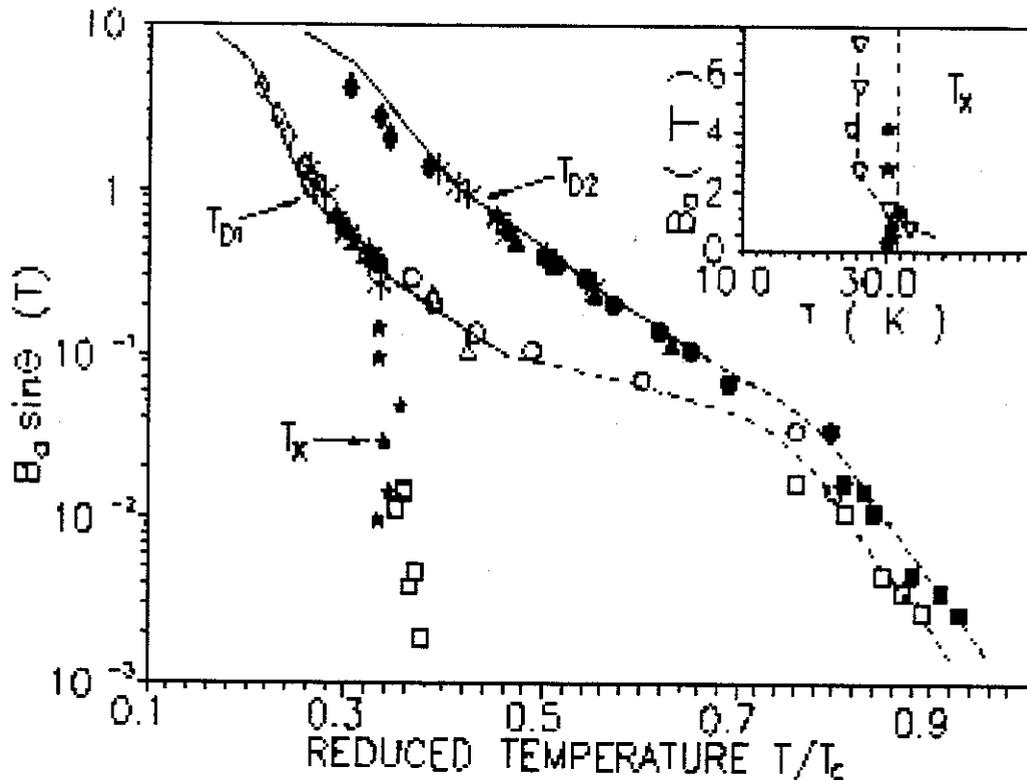


Figura 2.5: Posição em temperatura normalizada  $T/T_c$  dos picos de dissipação  $T_x$ ,  $T_{D1}$  e  $T_{D2}$  em função da componente perpendicular do campo magnético dc aplicado ( $B_a \sin \theta$ ) para um monocristal de  $Bi(2212)$  obtidos por *vibrating reed*. Os pontos a baixas temperaturas  $T \sim 30K$  ou  $T/T_c \sim 0.3$  ( $\star$ ) e ( $\square$ ), correspondem a  $T_x$  medido para dois cristais de  $Bi(2212)$  diferentes.  $T_{D1}$  e  $T_{D2}$  correspondem aos picos de desancoramento das panquecas de vórtices. As linhas contínuas correspondem à resistividade do material para a temperatura de ocorrência de cada pico,  $\rho = 6 \times 10^{-5} \mu\Omega cm$  linha inferior, e  $\rho = 9.6 \times 10^{-2} \mu\Omega cm$  linha superior, para um monocristal de  $Bi(2212)$  com  $T_c = 92K$ . No *inset*, o pico em  $T_x$  para o  $Bi(2212)$  ( $\star$ ) e para o  $(Y_{0.94}Gd_{0.06})Ba_2Cu_3O_{6.83}$  ( $\nabla$ ) [1].

na do monocristal utilizado na medida também favorece a hipótese de que, nesta configuração, a contribuição das panquecas de vórtices seja desprezível [1].

Utilizando a equação 2.12 [1, 29], foi calculada a dependência da frequência de ressonância em função do campo aplicado para esta configuração, levando em conta apenas a contribuição interplanar ou de vórtices Josephson,

$$\omega^2(B) - \omega^2(0) \cong 4.65P/\rho_h dwL^2 \quad (2.12)$$

onde  $P = w_p d_p c_{44} L_p / L$  é a tensão sobre os vórtices,  $\rho_h$  a densidade do suporte (*host*),  $d$  a espessura,  $w$  a largura,  $L$  o comprimento da amostra e  $c_{44}$  é o módulo *tilt* dos vórtices Josephson.

O resultado deste cálculo é representado pela linha contínua na figura 2.4. Nesta temperatura considera-se que os vórtices Josephson estejam rígidos dentro da amostra, devido ao ancoramento forte. Pode-se observar que a coincidência com os dados experimentais ( $\square$ ) é evidente, mostrando-se que nesta configuração existe somente a contribuição interplanar do campo magnético, e portanto, o pico de dissipação em  $T \sim 30 K$  se deve ao desancoramento de vórtices Josephson [1].

O comportamento em função da temperatura destes picos pode ser observado na figura 2.5 [1] onde se mostra a posição em temperatura reduzida  $T/T_c$  do pico anômalo,  $T_x \sim 30 K$ , e a posição dos dois picos devidos ao desancoramento de vórtices Abrikosov,  $T_{D1}$  e  $T_{D2}$ , em função do campo magnético dc aplicado. O pico anômalo,  $T_x$ , mostra as seguintes características fundamentais [1]: (i) aparece somente quando  $\theta \sim 0^\circ$ , com  $h_{ac}$  quase paralelo aos planos de  $CuO_2$ , e desaparece com o incremento de  $\theta$ . A posição do pico no eixo das temperaturas muda em torno de  $1K$  com a mudança de  $\theta$ ; (ii)  $T_x$  não depende fortemente do campo magnético dc para  $Bi(2212)$  e tende a se incrementar no caso do  $Y(Gd1 : 2 : 3)$  para campos menores de  $3 T$ , *inset* na figura 2.5. No caso dos picos  $T_{D1}$  e  $T_{D2}$  é distinto; dependem fortemente do campo magnético dc, figura 2.5, e obedecem o comportamento da resistividade do material, equação 2.6, linhas contínuas na figura 2.5.

A dinâmica de vórtices Josephson tem sido analisada teoricamente e vários modelos têm sido propostos tentando compreender a dinâmica destes vórtices durante o desancoramento. Estes modelos podem ser divididos em dois grupos: (i) os que consideram configurações de vórtices em equilíbrio e rearranjos entre eles, desprezando-

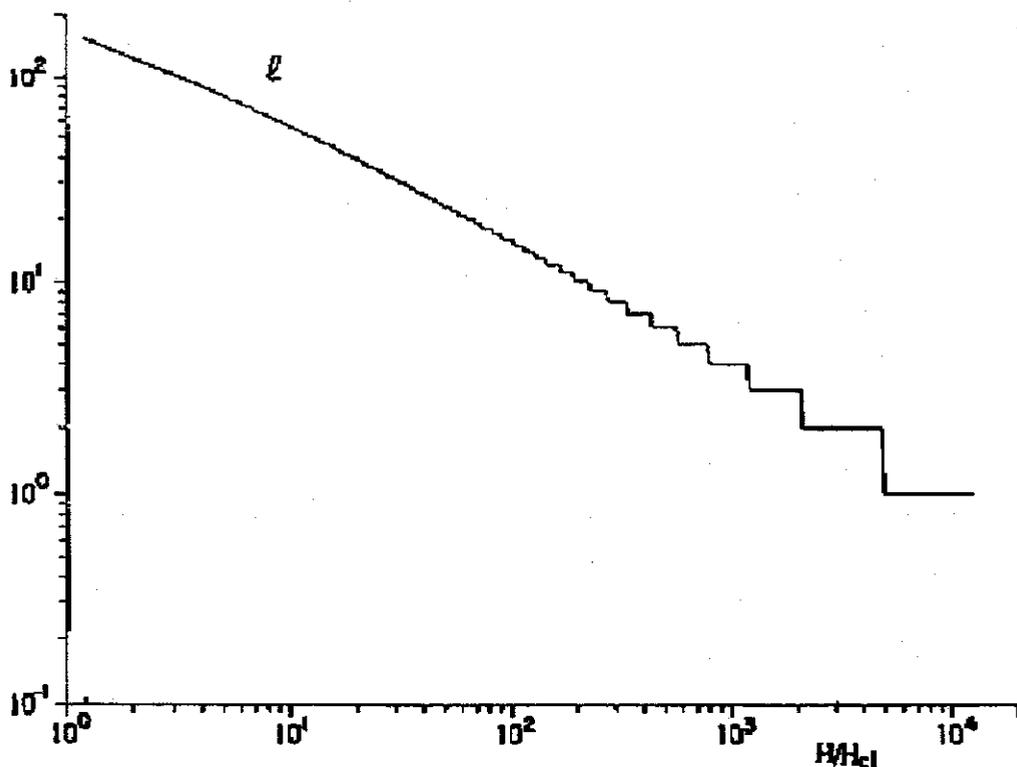


Figura 2.6:  $\ell$  em função de  $H/H_{c1}$ . Os plateaus observados para  $\ell$  em função de  $H/H_{c1}$  representam mínimos de energia do sistema. [10].

se a estrutura de camadas próprias dos HTS [15, 16] e (ii) os modelos baseados essencialmente em camadas [6–14].

Dentro deste último grupo de modelos podemos citar, especialmente, o trabalho de Horovitz [10], por melhor se ajustar aos nossos resultados. Neste trabalho, fez-se um estudo teórico de um sistema formado por  $n$  planos supercondutores com acoplamento Josephson  $J$  entre eles na presença de um campo magnético  $H$  paralelo aos planos. Sobre cada plano  $n$  se tem uma fase  $\varphi_n(\vec{r})$ , onde  $\vec{r} = (x_1, x_2)$  é uma posição dentro do plano supercondutor, existindo um acoplamento Josephson  $J$  entre as fases. O campo magnético dc é aplicado paralelo aos planos supercondutores, especificamente, na direção de  $x_2$ . Assume-se, na solução do problema, que  $\varphi_n(\vec{r})$

é contínua (não tem singularidades dentro da camada  $n$ ), o que implica que o campo  $H$  não corta aos planos e o problema envolve flutuações tanto dos laços de fluxons e das linhas de fluxons; estes induzidos pelo campo  $H$ .

Obteve-se, a partir desta abordagem, a formação de diferentes fases  $\ell$  ou estruturas de campo magnético, onde  $\ell$ , representa o número de planos separando as linhas de fluxo magnético. Cada uma destas fases  $\ell$  foi resolvida utilizando um problema equivalente de férmions, obtendo-se assim, o comportamento destas fases em função de  $H/H_{c1}$ , figura 2.6 [10], onde  $H$  é o campo magnético aplicado paralelo às camadas e  $H_{c1}$  é o campo crítico inferior abaixo do qual se tem estado Meissner.

Os plateaus na figura 2.6 correspondem à faixa de valores de  $H/H_{c1}$  onde  $\ell$  tem um mínimo de energia. A presença de um plateau para um valor inteiro de  $\ell$  se justifica devido a  $\ell$  ser discreto;  $\ell$  é uma fase estável para uma determinada faixa de campos. Estes dados coincidem com resultados experimentais, em particular, para um monocristal de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  com  $T_c = 81.8 K$  [34], em que foi considerando um espaçamento entre planos de  $d = 15.4 \text{ \AA}$ . Para estes valores obteve-se um  $\ell$  de 4.2, ou seja, um plateau em  $H/H_{c1} \sim 10^3$ , como pode ser verificado na figura 2.6. Para um monocristal como o estudado nesta tese com  $T_c = 85 K$  pode-se esperar, a partir desta teoria, valores semelhantes para  $\ell$  e para  $H/H_{c1}$ .

## 2.3 Ferromagnetismo e supercondutividade

O ferromagnetismo em supercondutores foi abordado pela primeira vez por Ginzburg no ano de 1957 [35]. Ginzburg estudou o problema a partir de um ponto de vista eletrodinâmico e mostrou que na presença de magnetização espontânea era quase impossível a existência de supercondutores ferromagnéticos. Neste trabalho [35] estudou-se um estado Meissner ferromagnético em um supercondutor do tipo I, onde os parâmetros de ordem, supercondutor e magnético, foram considerados constantes em toda a amostra. Nestas condições, a indução magnética é zero no interior da amostra devido à blindagem das correntes supercondutoras que fluem na superfície com um comprimento de penetração de London,  $\lambda_L$ .

No caso do aparecimento de um ordenamento magnético espontâneo para um determinado valor de  $H$  e  $T$ , assumiu-se que a indução neste sistema ferromagnético é grande se comparado ao campo crítico  $H_c$ . Nestas condições, primeiro Ginzburg [35] e logo depois Zharkov [36] concluíram que a coexistência é possível somente em casos excepcionais, quando o efeito da indução magnética é anulado por algum motivo, por exemplo, em filmes finos ou no caso em que a magnetização seja orientada de maneira oposta ao campo magnético aplicado. Em outros casos, a competição entre o ferromagnetismo e a supercondutividade praticamente impede a coexistência.

Os primeiros trabalhos encaminhados à observação experimental da coexistência do ferromagnetismo e da supercondutividade foram iniciados no ano de 1958 por Matthias et al. [37], introduzindo impurezas magnéticas de terras raras ( $RE$ ) em supercondutores convencionais. A principal razão para a escolha deste sistema foi que nestes materiais a interação de troca é fraca, o que poderia facilitar a coexistência.

Para os primeiros trabalhos foi escolhido o composto  $La_{1-x}Gd_x$  [37–39], onde o Lantânio é uma terra rara supercondutora e o Gadolínio é uma terra rara magnética. Compostos com baixas concentrações de Gadolínio,  $x < 0.9\% \text{ at. } Gd$ , mostraram ser supercondutores, observando-se que a temperatura crítica supercondutora  $T_c$  tem um comportamento linear com o aumento da concentração de  $Gd$ . Compostos com altas concentrações de  $Gd$ ,  $x > 3.0\% \text{ at. } Gd$ , são ferromagnetos, observando-se que a temperatura de Curie aumenta quase linearmente com o aumento da concentração de  $Gd$  no composto, figura 2.7 [37].

A extrapolação destes dados, ver figura 2.7, sugere que as curvas de  $T_c$  vs.  $\% \text{ at. } Gd$  e da temperatura de Curie vs.  $\% \text{ at. } Gd$  poderiam se encontrar em  $1.125\% \text{ at. } Gd$  a uma temperatura próxima de  $0.5 \text{ K}$ , com a interessante possibilidade de coexistência da supercondutividade e do ferromagnetismo para esta concentração ou de uma variedade de compostos ao redor desta composição, apresentando ambas as propriedades a campo magnético zero. A impossibilidade em baixar a temperatura para menos de  $1.3 \text{ K}$  não permitiu que esta dúvida fosse esclarecida nesse momento.

Posteriormente Hein et al. [38] trabalhando nestes mesmos compostos e utilizan-

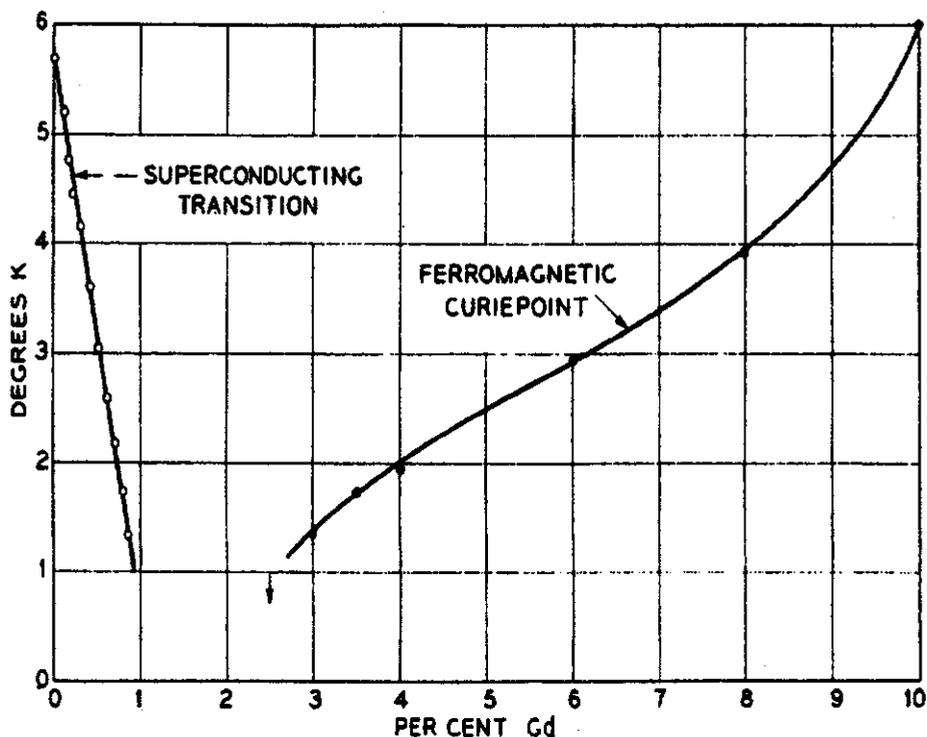


Figura 2.7: Temperatura de transição supercondutora e ferromagnética em soluções sólidas de  $La_{1-x}Gd_x$  [37].

do refrigeração magnética para baixar a temperatura a menos de 1 K, observaram que, para uma composição de 0.98% *at.* Gd o composto era supercondutor e, para 1.00% *at.* Gd, o composto era ferromagnético, não se observando a coexistência esperada.

Neste tipo de compostos observa-se que: (i) a supercondutividade é destruída por pequenas quantidades de impurezas paramagnéticas ( $\sim 1.00\%$  *at.*) [37–39] ou (ii) no estado supercondutor não se podia ter um ordenamento magnético de longo alcance (*LRO*) devido à distribuição espacial não homogênea das impurezas magnéticas [40]. A primeira destas observações é explicada pelo rompimento dos pares de Cooper, causado pela interação de troca entre o spin dos elétrons de condução e o spin das impurezas magnéticas [41]. O campo devido à interação de troca num

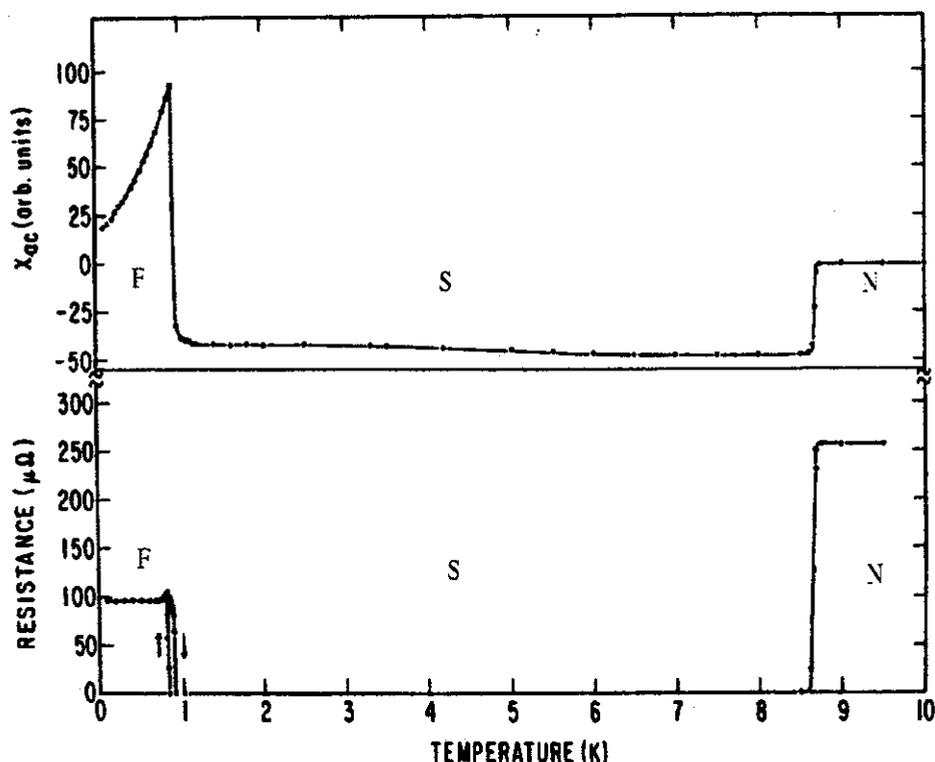


Figura 2.8: Susceptibilidade magnética ac e resistência elétrica ac em função da temperatura do  $ErRh_4B_4$  a campo magnético zero [44]. As letras  $N$ ,  $S$  e  $F$  especificam o estado normal, supercondutor e ferromagnético, respectivamente.

estado magnético ordenado tende a alinhar os spins do par de Cooper na mesma direção e sentido, destruindo o par e, portanto, a supercondutividade no material. Além deste efeito, os pares de Cooper também podem ser destruídos pelo espalhamento dos elétrons nos momentos localizados das impurezas magnéticas [42]. No segundo caso, quando a interação de troca é muito fraca, a coexistência pode ocorrer, mas com um ordenamento magnético de curto alcance [43].

Estes dois obstáculos foram superados com a descoberta, no ano de 1977, da coexistência da supercondutividade e de um ordenamento magnético de longo alcance ( $LRO$ ) em compostos ternários de terras raras ( $RE$ ) de  $RErRh_4B_4$  [44] e de

$REMo_6S_8$  [45].

Na figura 2.8 [44], mostra-se a medida da susceptibilidade magnética ac  $\chi_{ac}$  e da resistência elétrica do  $ErRh_4B_4$  em função da temperatura a campo magnético zero. Ambas as medidas mostram, claramente, a transição do estado normal ( $N$ ) para o estado supercondutor ( $S$ ) em  $T_{c1}(0) = 8.7 K$  e, em  $T_{c2}(0) = 0.9 K$ , ocorre a transição do estado supercondutor para o ordenamento magnético de longo alcance ferromagnético ( $F$ ), fenômeno que foi chamado de reentrância (*re-entrant*) da condutividade. Como pode se observar na figura 2.8, esta transição de primeira ordem apresenta uma histerese de aproximadamente  $50 mK$ .

A coexistência destes dois estados pode ser, talvez, esclarecido, observando a estrutura cristalina destes compostos, figura 2.9 [42]. Observa-se nesta figura que os átomos de  $Rh$  e  $B$  no composto  $ErRh_4B_4$  e de  $Mo$  e  $S$  no composto  $HoMo_6S_8$  formam aglomerados (*clusters*) de átomos bem distantes dos átomos das terras raras ( $RE$ ),  $5.3 \text{ \AA}$  no caso do  $ErRh_4B_4$  e de  $6.5 \text{ \AA}$  no caso do  $HoMo_6S_8$ .

Nestes compostos, a interação de troca, a qual é o principal obstáculo para a coexistência da supercondutividade com o ferromagnetismo, é bastante fraca devido à grande distância que existe entre os íons de terra raras ( $RE$ ) e os íons de  $Rh$  ou de  $Mo$ , sendo que os elétrons  $4f$  dos íons de terras raras são os responsáveis pela ordem magnética. No entanto, os elétrons  $4d$  do  $Rh$  ou do  $Mo$  são os responsáveis pela supercondutividade.

O ordenamento magnético de longo alcance ( $LRO$ ), observado neste tipo de compostos, deve-se à distribuição periódica dos íons de terras raras na rede. Este ordenamento, com parâmetro de ordem  $\lambda_s \simeq 100 \text{ \AA}$  para o  $ErRh_4B_4$  e de, aproximadamente,  $200 \text{ \AA}$  para o  $HoMo_6S_8$ , coexiste com a supercondutividade para um pequeno intervalo de temperaturas,  $T_{c2} < T < T_m$ , como assim o evidenciam medidas de difração de nêutrons [46, 47].

A difração de nêutrons é o mais eficiente método para o estudo de ordenamentos magnéticos, principalmente, porque os nêutrons não sentem os elétrons de condução e, portanto, não sentem as correntes de blindagem dos super-elétrons. Sinha et al. [48], clivaram um monocristal de  $ErRh_4B_4$  em dois pedaços, um para medidas mag-

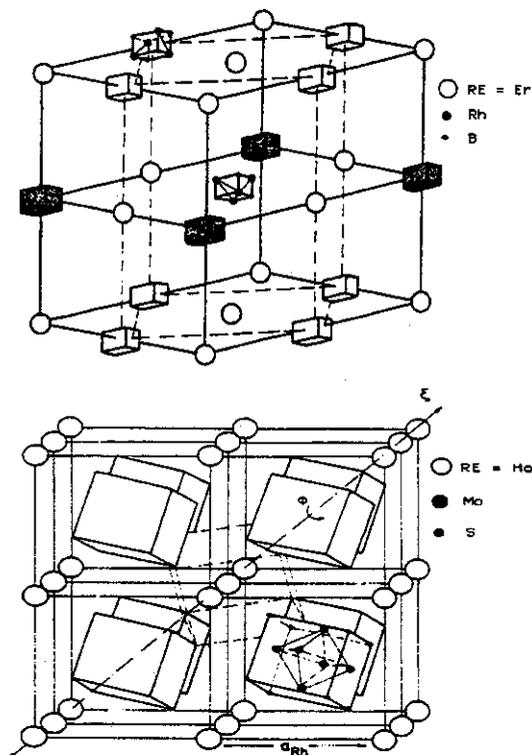


Figura 2.9: Estrutura cristalográfica da fase ferromagnética tetragonal do composto  $ErRh_4B_4$  e do composto  $HoMo_6S_8$ ,  $RE = terras\ raras$  [42].

néticas e de difração de nêutrons e o outro para medidas de resistência dc. Na figura 2.10 é mostrado o laço de histerese ferromagnética (*ferromagnetic intensity*  $I_{FM}$ ) a campo zero para  $T < 1.2\ K$ . Na região do laço, pode se observar também a ocorrência de um pico satélite (*satellite intensity*  $I_s$ ) na difração de nêutrons. O pico desaparece subitamente quando a amostra é resfriada abaixo de  $0.71\ K$  e aparece, repentinamente, quando esquentada acima de  $0.775\ K$ . A medida de resistência mostra também que a supercondutividade ( $R \sim 0$ ) coincide com o pico satélite, tanto quando a amostra é resfriada como quando é aquecida. Nota-se que o ferromagnetismo ( $I_{FM}$ ) e parte do pico satélite ( $I_s$ ) coexistem na região em que a amostra já está no estado supercondutor ( $R \sim 0$ ). Isto prova [48] que numa estreita região de temperaturas,  $T_{c2}(H) < T(H) < T_m(H)$ , o  $ErRh_4B_4$  exhibe ambos os fenômenos,

supercondutividade e ordenamento ferromagnético de longo alcance.

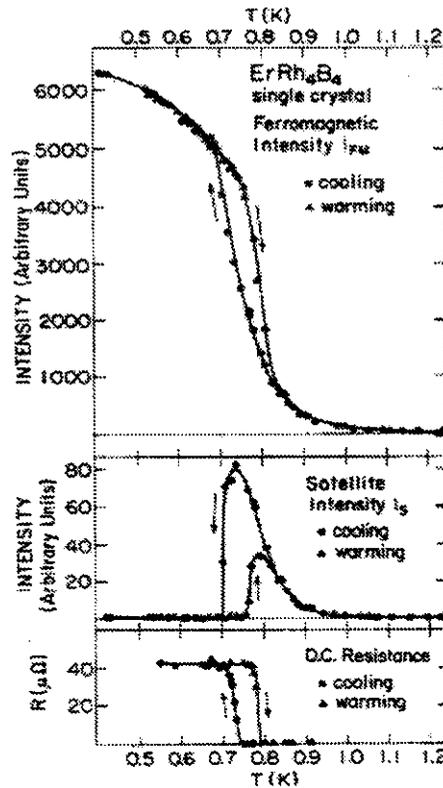


Figura 2.10: Intensidade ferromagnética  $I_{FM}$ , intensidade do pico satélite da difração de nêutrons e resistência dc do composto  $ErRh_4B_4$  monocristalino em função da temperatura [48].

Sinha et al. [48] também concluíram, a partir das medidas de difração de nêutrons, que o ordenamento magnético dos spins é sinusoidal e não espiral como era previsto pela teoria [49, 50].

Anderson e Suhl [49] previram que na presença de magnetização espontânea num supercondutor, em que aparecem correntes de blindagem para compensar a magnetização, os momentos magnéticos se curvam levemente para minimizar a energia do sistema, formando um estado de comprimento de onda oscilatório. Esta estrutura magnética não uniforme foi chamada de *cryptoferromagnetismo*. Bulaevskii

et al. [50] previram o aparecimento de uma estrutura magnética em espiral, porém esta não foi observada, pois o monocristal utilizado nas medidas não apresentava características ideais [42].

Na figura 2.11 [42] é mostrada, no diagrama de fases deste composto, a região em que esta coexistência acontece. O composto é paramagnético acima de  $T_{c1}(H)$ , é supercondutor entre  $T_{c1}(H)$  e  $T_{c2}(H)$  e é ferromagnético abaixo de  $T_m(H)$ , onde  $T_{c1}(0) = 8.7 K$ ,  $T_{c2}(0) = 0.8 K$  e  $T_m(0) \sim 1.0 K$ . No caso do  $HoMo_6S_8$  se tem um diagrama de fases parecido com aquele acima descrito, com  $T_{c1}(0) = 1.2 K$ ,  $T_{c2}(0) = 0.6 K$  e  $T_m(0) \sim 0.74 K$ . A coexistência ocorre entre  $T_{c2}(H) < T < T_m(H)$ .

Por outro lado, nem todos estes compostos são ferromagnéticos; alguns como o  $REM_o_6S_8$  ( $RE = Gd, Tb, Dy, Er$ ) e o  $RERh_4B_4$  ( $RE = Nd, Sm, Tm$ ) são supercondutores antiferromagnéticos [52,53]. Estes compostos são supercondutores abaixo da temperatura crítica  $T_c$  e antiferromagnéticos abaixo da temperatura de Neel  $T_N$ ,  $T_N < T_c$ . Por exemplo, o  $GdMo_6S_8$  tem  $T_c(0) = 1.4 K$  e  $T_N(0) = 0.8 K$ , o  $TbMo_6S_8$  tem  $T_c(0) = 1.8 K$  e  $T_N(0) = 1.0 K$  e no  $DyMo_6S_8$  se tem  $T_c(0) = 2.0 K$  e  $T_N(0) = 0.4 K$ .

Além destes sistemas, em outros compostos foi observada a reentrância devido a um ordenamento magnético de curto alcance no estado supercondutor, por exemplo, em silicatos de metais de transição  $(RE)_2T_3Si_5$  com  $T = Fe, Co$  [54] e em compostos da família do estanho com composição química  $RET_xSn_y$  com  $T = Rh, Os$  [55, 56]. No  $Tm_2Fe_3Si_5$ , a transição  $NS$  ocorre em  $T_{c1} = 1.3 K$  e logo depois, em  $T_m = T_{c2} = 1.1 K$  ocorre a reentrância magnética no estado supercondutor [54]. No  $ErRh_{1.1}Sn_{3.6}$ ,  $ErOs_xSn_y$  e no  $TmOs_xS_y$  [55, 56], comportamento similar tem sido encontrado com  $T_{c1} = 1.2 K$  e  $T_m = T_{c2} \simeq 0.6 K$ . Bulaevskii et al. [50] alegam que a coexistência não é possível nestes sistemas, onde o  $T_{c1}$  e o  $T_m$  têm valores muito próximos.

Recentemente, Felner et al. [57–59] observaram a coexistência de ferromagnetismo fraco ( $WFM$ ) e de supercondutividade no  $R_{1.4}Ce_{0.6}RuSr_2Cu_2O_{10-\delta}$  ( $R = Eu, Gd$ ) [57, 58] e no  $Eu_{1.4}Ce_{0.6}MSr_2Cu_2O_{10-\delta}$  ( $M = Nb, Ru$ ) [59].

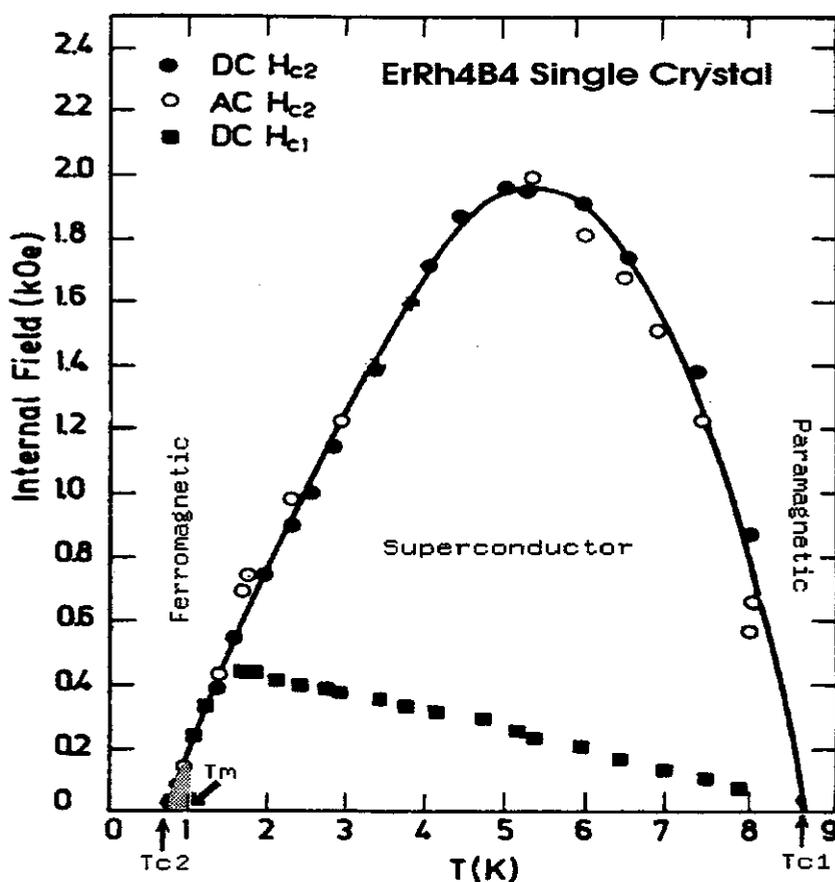


Figura 2.11: Diagrama de fases do composto ternário  $ErRh_4B_4$  [42]. Para  $T_{c2}(H) < T < T_m(H)$  ocorre a coexistência da supercondutividade e do ferromagnetismo. Abaixo de  $T_{c2}(0)$  o composto é ferromagnético e para  $T > T_{c1}(0)$  é paramagnético.

Estes compostos apresentam uma estrutura tetragonal ( $I4/mmm$ ) com parâmetros de rede  $a \simeq 3.846 \text{ \AA}$ ,  $b \simeq 3.844 \text{ \AA}$  e  $c \simeq 28.50 \text{ \AA}$ . Ao centro da célula unitária se encontra o átomo de  $Ru$  (ou  $Nb$ ) rodeado por 6 átomos de oxigênio, dando lugar a uma estrutura octaédrica de estequiometria  $RuO_6$  cuja base forma um plano de  $RuO_4$ . A uma distância de aproximadamente  $4.5 \text{ \AA}$  destes planos encontram-se os planos de  $CuO_2$ . Nos planos de  $Cu_2O$  ocorre a supercondutividade e o caráter metálico do composto, e as propriedades magnéticas associam-se aos planos de

*Ru* – *O*.

A figura 2.12 mostra a susceptibilidade magnética ( $\chi = M/H$ ) do composto *EuCeRuSrCuO* e do *EuCeRu<sub>0.87</sub>Fe<sub>0.13</sub>SrCuO* em função da temperatura. Na região de baixas temperaturas na medida a *ZFC*, observa-se no *EuCeRuSrCuO* (■) um momento magnético negativo devido ao estado superconductor. Na medida em que se aumenta a temperatura, podemos observar, também, um momento magnético positivo associado à componente paramagnética do *Eu* e um comportamento ferromagnético para  $T_m < 89(5) K$  [57,58,60] devido à sub-rede do *Ru* [58]. A temperatura crítica ( $T_c = 32 K$ ), obtida anteriormente a partir da resistividade [57], pode ser também deduzida a partir da medida a *ZFC* de  $\chi(T)$ , como pode se observar na figura 2.12. A ausência de parte negativa na  $\chi(T)$  (*ZFC*) no *EuCeRu<sub>0.87</sub>Fe<sub>0.13</sub>SrCuO* (▲) indica que a supercondutividade é suprimida, como consequência da substituição de uma pequena porcentagem de átomos de *Ru* pelo *Fe*.

A figura 2.13 mostra o laço de histerese magnético a  $T = 5 K$  associado ao ferromagnetismo fraco dos sítios do *Ru* do composto *Eu<sub>1.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>RuSr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>* (○) e do *Eu<sub>1.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>(Ru<sub>0.87</sub>Fe<sub>0.13</sub>)Sr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>* (■). Nota-se que nesta temperatura o composto *Eu<sub>1.4</sub>Ce<sub>0.6</sub>RuSr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub>* é superconductor, figura 2.12. Observa-se que o momento remanescente e o momento de saturação diminuem com a substituição dos átomos de *Ru* pelos átomos de *Fe* na estrutura e que isto se repete em função da temperatura. Com o aumento da concentração de *Fe*,  $M_{rem}$  e  $M_{sat}$  diminuem mais ainda [58]. Pode-se entender que com a substituição do *Fe* nas posições do *Ru* não se tem o ordenamento magnético, provocando uma diminuição no momento magnético do *Ru* e, portanto, um decréscimo nos parâmetros magnéticos. Isto indica claramente que o (*WFM*), observado neste composto, origina-se na sub-rede do *Ru*.

Outro composto em que foi observada a coexistência de ferromagnetismo e de supercondutividade é o *RuSr<sub>2</sub>GdCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>* [61]. Bernhard et al. [61] caracterizaram este composto por *uSR* - múon spin rotation -, magnetização dc e resistividade. Observaram uma transição ferromagnética em  $T_m = 133 K$  e uma transição supercondutora em  $T_c = 16 K$ , constatando também que o ferromagnetismo existe no

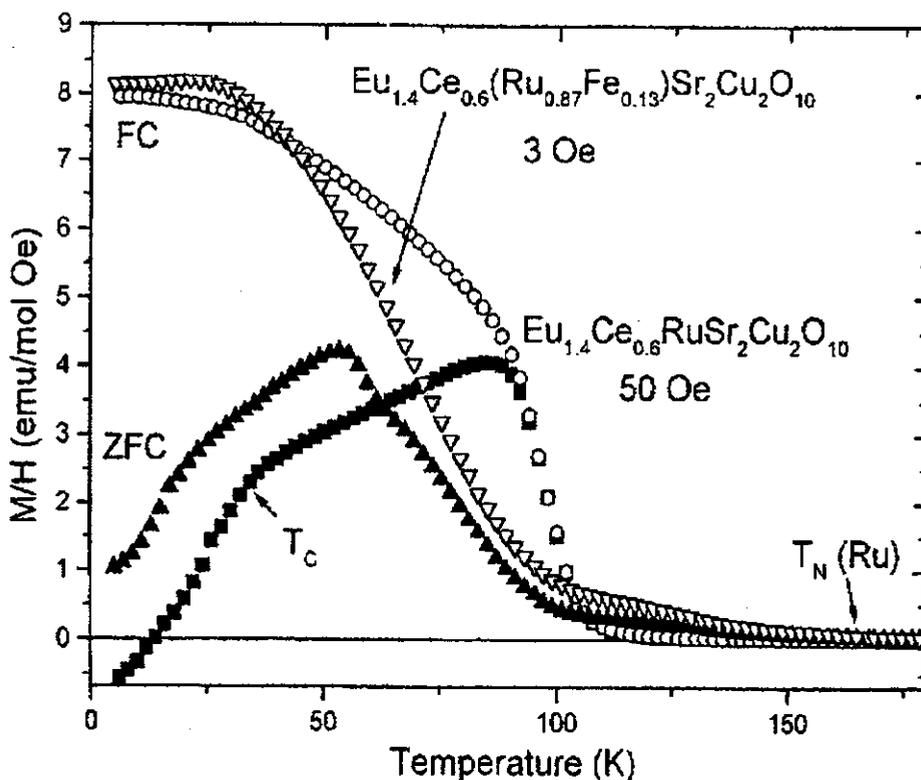


Figura 2.12: Susceptibilidade magnética do  $\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}(\text{Ru}_{0.87}\text{Fe}_{0.13})\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  a ZFC ( $\blacktriangle$ ) e FC ( $\nabla$ ) e do  $\text{Eu}_{1.4}\text{Ce}_{0.6}\text{RuSr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  a ZFC ( $\blacksquare$ ) e FC ( $\circ$ ) [58].

estado supercondutor. As medidas de  $\mu\text{SR}$  [61] mostraram que o parâmetro de ordem magnético é homogêneo no espaço à escala microscópica e que toma conta da maior parte do volume da amostra. Portanto, a supercondutividade surge dentro deste panorama, sem afetar significativamente o ordenamento ferromagnético do composto.

Novamente, a explicação da coexistência pode ser dada em função de um confinamento da supercondutividade nos planos de  $\text{CuO}_2$  e do confinamento do ferromagnetismo nos planos de  $\text{RuO}_2$ , onde o  $\text{Ru}$  tem um momento magnético  $\mu(\text{Ru}) \sim 1 \mu_B$ . O  $\text{Gd}$ , também presente neste composto, tem um momento magnético  $\mu(\text{Gd}) \sim 7.4 \mu_B$ , mas se comporta paramagneticamente até  $T_N = 2.6 \text{ K}$ , quando se experi-

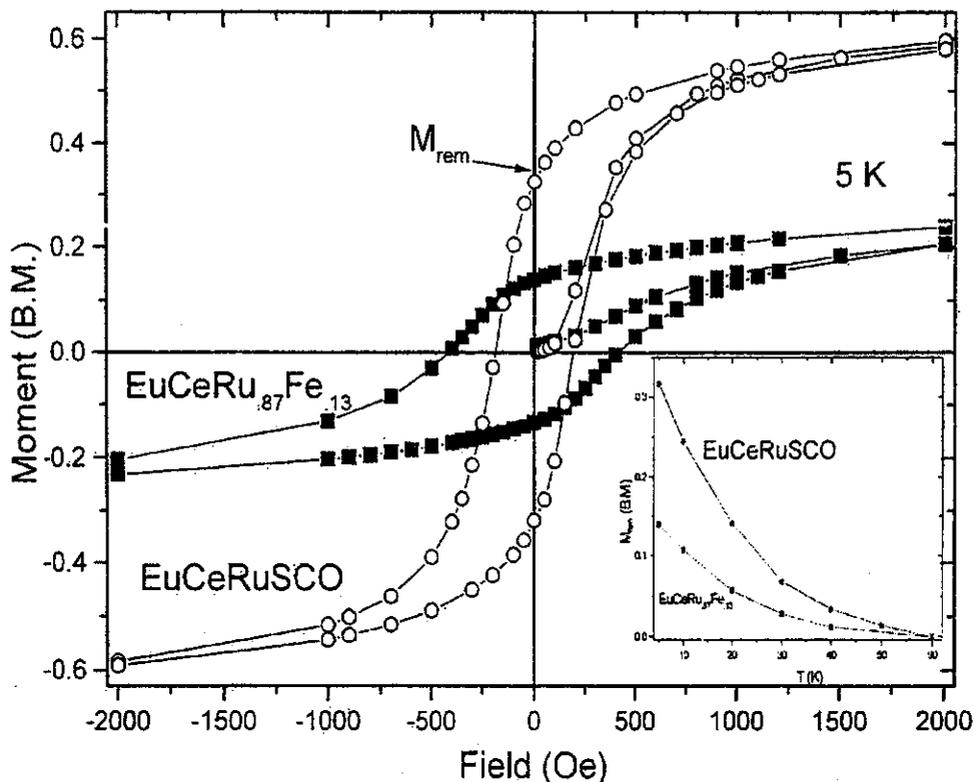


Figura 2.13: Laços de histerese do  $\text{EuCeRuSCO}$  ( $\circ$ ) e do  $\text{EuCeRuFe}_{0.13}$  ( $\blacksquare$ ) a  $T = 5\text{ K}$  [58]. Momento magnético expresso em magnetons de Bohr, ( $B.M.$ ).

menta uma transição antiferromagnética.

Finalmente, outro sistema em que se tem observado a coexistência da supercondutividade e do antiferromagnetismo é o  $(RE)\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  [62, 63]. Em dois destes compostos, no  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  e no  $\text{TbNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , observa-se, inicialmente, uma transição paramagnética-antiferromagnética [64, 65] e, em seguida, a mais baixa temperatura se tem uma transição para um estado ferromagnético [65, 66]. Recentemente a coexistência de supercondutividade e de ferromagnetismo tem sido observada no composto  $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [67]. As medidas de difração de nêutrons nestes compostos não permitiram localizar qualquer tipo de ordenamento ferromagnético perto de  $T_m = 2.5\text{ K}$ . Os autores [67] sugerem a interessante hipótese de que o ferromagnetismo neste composto seja intrínseco, podendo ser atribuída à geração espontânea da

rede de vórtices a campo zero.

Pode-se concluir que a coexistência da supercondutividade e do ferromagnetismo tem sido observada apenas em compostos que apresentam uma estrutura cristalina que favorece a separação física dos dois efeitos, como nos casos do  $ErRh_4B_4$  e do  $HoMo_6S_8$ . Nestes compostos, os elétrons  $d$  dos íons de metais de transição são os responsáveis pela supercondutividade e os íons das camadas  $f$ , das terra-raras magnéticas, pelo ferromagnetismo, encontrando-se ambos os fenômenos separados no espaço, mas coexistindo no mesmo composto.

No caso dos compostos de  $RCeRuSCO$  ( $R = Eu, Gd, Nb$ ), a supercondutividade está confinada aos planos de  $CuO_2$  e o ferromagnetismo fraco aos planos de  $Ru - O$ . A substituição de  $Ru$  pelo  $Fe$  destrói parcialmente o ordenamento de longo alcance dos átomos de  $Ru$ , observando-se, com isso, uma diminuição nos parâmetros magnéticos, por exemplo, na magnetização remanescente.

No composto  $RuSr_2GdCu_2O_8$ , novamente, a supercondutividade é confinada nos planos de  $CuO_2$  e o ferromagnetismo nos planos de  $RuO_2$ , fracamente acoplados entre si.

No caso do  $ErNi_2B_2C$ , o mecanismo é diferente; sugere-se a geração espontânea da rede de vórtices a campo zero.

### 2.3.1 Ferromagnetismo itinerante e supercondutividade

O ferromagnetismo itinerante e a supercondutividade têm sido observados no composto  $Y_9Co_7$  [68, 69]. Yamaguchi et al. [68] mostraram que a magnetização espontânea no estado normal,  $M(0, T)$ , comporta-se como prevista pela teoria de flutuações de spin para ferromagnetismo fraco de elétrons itinerantes [70], obtendo-se uma transição em  $T_m = 4.2 K$ . Este comportamento é verificado, experimentalmente, em outros compostos metálicos com ferromagnetismo itinerante fraco, como por exemplo, no  $Sc_3In$  e no  $Ni_3Al$  [71, 72]. O valor de  $T_m$  se encontra em concordância com as medidas de magnetização em outras amostras similares,  $4 K < T_m < 5 K$  [73]. Mais evidências de ferromagnetismo itinerante também têm sido observadas nas medidas de resistividade em função da temperatura e do

campo magnético [74, 75], na relaxação magnética [76] e em medidas de expansão térmica [77].

Medidas de *NMR* (*nuclear magnetic resonance*) [78] mostraram que a origem do ferromagnetismo itinerante, observado neste composto, deve-se aos elétrons *3d* das cadeias de átomos de *Co*, localizados nos sítios *2b* da estrutura. Este composto possui uma estrutura hexagonal com parâmetros de rede  $a = 11.52 \text{ \AA}$  e  $c = 4.05 \text{ \AA}$ , onde os átomos de *Co* ocupam três diferentes sítios da estrutura, em notação cristalográfica chamados *6h*, *2d* e *2b*. Os átomos localizados nos sítios *2b* formam cadeias de átomos de *Co* ao longo do eixo *c*.

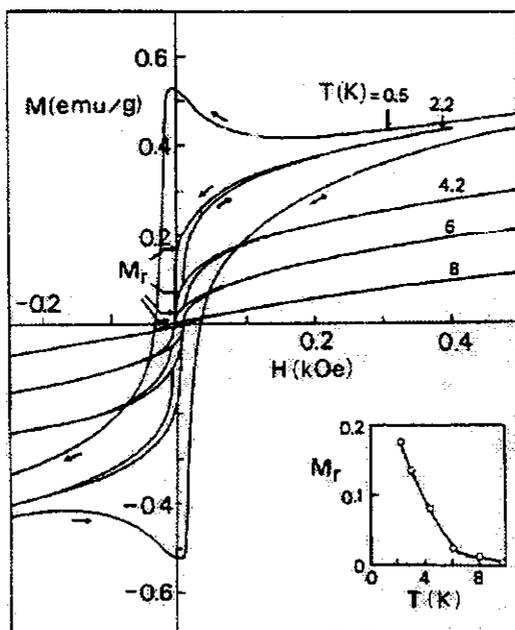


Figura 2.14: Histerese magnética do  $Y_9Co_7$  para várias temperaturas. No *inset*, o comportamento da magnetização remanescente em função da temperatura [69].

Por outro lado, a supercondutividade é associada aos elétrons *4d* do *Y*. Uma larga transição supercondutora é observada neste composto, estimando-se em  $T_c \sim 2.2 \text{ K}$  o ponto médio da transição obtido a partir das medidas de resistência elétrica [69]. A largura da transição tem mostrado também forte dependência da potência e

do tamanho da amostra nas medidas de susceptibilidade ac e de resistência elétrica [68, 69].

Nas curvas de magnetização em função do campo  $M(H)$ , figura 2.14 [69], é mostrada uma série destas curvas para vários valores de temperatura. No estado normal,  $T > 2.2 K$ , observa-se claramente um laço de histerese magnético causado pelo ferromagnetismo itinerante, associado às cadeias de átomos de  $Co$  nos sítios  $2b$  da estrutura. Para  $T = 0.5 K$ , no estado supercondutor, observa-se no laço de histerese um aumento no valor da magnetização próximo de  $H = 0$ , devido, provavelmente, ao diamagnetismo próprio deste estado. Observa-se, também, um forte incremento na magnetização remanescente  $M_r$ , *inset* da figura 2.14.

Este ferromagnetismo, bem explicado pela teoria de flutuação de spin de ferromagnetismo de elétrons itinerantes [70, 79], pode ser que coexista, como sugerem Sarkissian e Grover [80] e Huang et al. [81], existindo um parâmetro de ordem supercondutor variável que compete com os elétrons itinerantes numa ampla região de temperaturas.

## 2.4 Impurezas magnéticas em supercondutores A-15

Na década de 70, surgiu o interesse em estudar o efeito de compensação entre o termo paramagnético,  $-g\mu_B \vec{H} \vec{\sigma}$ , e o termo negativo da interação de troca,  $c_j \vec{S} \vec{\sigma}$ , o que foi proposto, inicialmente, por Jaccarino e Peter [82]. Este efeito já havia sido observado, pela primeira vez, por Fischer et al. [83]. O principal interesse destes estudos era produzir supercondutores com mais altos  $H_{c2}$ . Os compostos A – 15 fornecem um sistema interessante para o estudo deste efeito devido ao alto valor de campo crítico  $H_{c2}$  que possuem, onde se pode alinhar as impurezas magnéticas na direção do campo magnético aplicado, sem destruir a supercondutividade do composto.

Nestes sistemas de estrutura cristalina compacta com parâmetro de rede  $a \sim 5.4 \text{ \AA}$  é difícil introduzir íons magnéticos  $4f$  de raio atômico  $\langle r_f \rangle \sim 1.8 \text{ \AA}$ , mas podem ser introduzidas impurezas  $3d$  de raio atômico  $\langle r_f \rangle \sim 1.3 \text{ \AA}$ , com alguma

facilidade. As boas propriedades supercondutoras destes sistemas devem-se, principalmente, à alta densidade de estados onde, como foi mostrado por Anderson [84] e Wolff [85], as impurezas 3d perdem seus momentos magnéticos, mas, apesar disto, alguns sistemas com estruturas  $A - 15$  com alto  $T_c$  e  $H_{c2}$  apresentam uma densidade de estados relativamente baixa.

Composto	Referencias
$Mn_{75}Os_{25-x}M_x$ ( $M = Fe, Co, Ru$ )	[86]
$Mo_{77}Ir_{23-x}Fe_x$	[87]
$Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$	[88]
$Nb_yPt_{100-y-x}M_x$ ( $y = 73 - 78$ ) ( $M = Fe, Ru$ )	[89,90]
$Nb_{75}Al_{25-x}M_x$ ( $M = Ni, Cr, Fe$ )	[91]
$Nb_{75}Sn_{25-x}M_x$ ( $M = Fe, Co, Mn$ )	[91]
$V_{75}Si_{25-x}Fe_x$	[91]
$V_{3-x}GaM_x$ ( $M = Cr, Mn, Fe$ )	[92]
$Nb_{78}Gd_{22-x}Fe_x$ e o $Nb_{80}Ga_{20-x}Fe_x$	[93]
$Nb_{78}Ga_{22-x}Mn_x$ e o $Nb_{80}Gd_{20-x}Mn_x$	[94]
$Nb_{80}Ga_{20-x}Co_x$	[95]
$Nb_{80}Ga_{20-x}M_x$ ( $M = Cr, Ni$ )	[96]

Tabela 2.1: Compostos  $A - 15$  dopados com impurezas magnéticas 3d.

Alguns destes compostos foram estudados introduzindo-se impurezas 3d em função da sua estequiometria, ver tabela 2.1. Observou-se que algumas das impurezas magnéticas como o  $Fe$  possuem um momento magnético efetivo diferente de zero e outras, como o  $Ru$  e o  $Co$ , não possuem um momento magnético efetivo diferente de zero [86–90]. Por exemplo, no composto  $Mo_{75}Os_{25-x}Fe_x$  [86], o  $Fe$  tem um momento efetivo de  $2\mu_B$ , enquanto o  $Ru$  e o  $Co$  são não-magnéticos ( $\mu \sim 0$ ), devido à posição da impureza na estrutura. Observaram também, como já tinha sido previsto [41], que a supercondutividade no composto é destruída rapidamente com o incremento de  $Fe$  ( $x \geq 1.3$ ), o que não ocorre com o  $Ru$  e o  $Co$ , em que o efeito da impureza é desprezível, se comparado ao efeito do  $Fe$ .

A partir desta descoberta, surgiu também o interesse em estudar com maior controle a formação de momentos magnéticos na estrutura  $A - 15$ , onde existem dois

diferentes sítios atômicos. Os compostos A – 15 com estequiometria  $A_3B$  possuem estrutura cúbica de corpo centrado, formado pelos átomos B e três cadeias de átomos perpendiculares entre si formado pelos átomos A, figura 2.15.

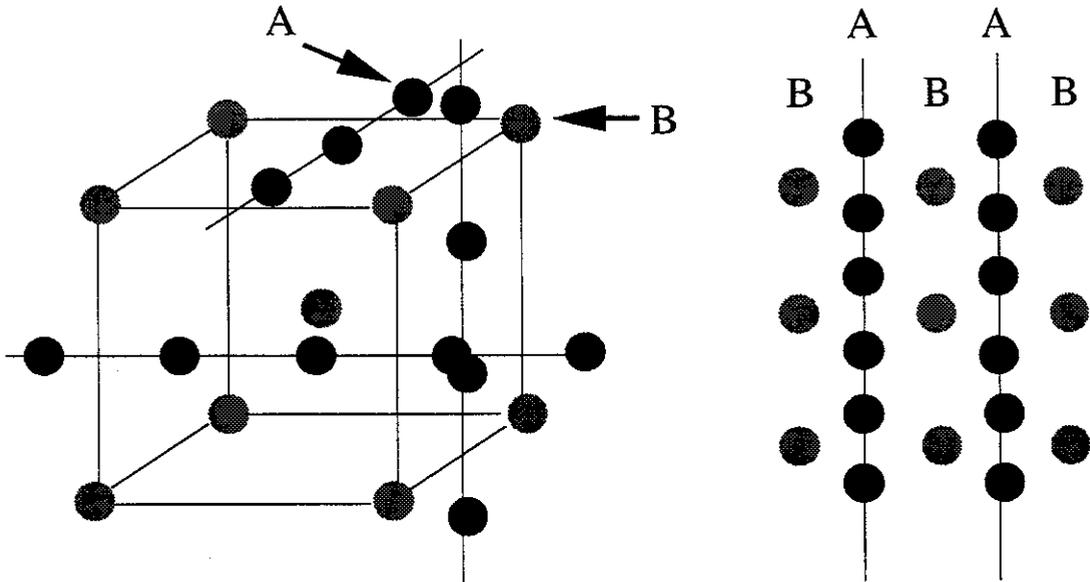


Figura 2.15: Estrutura A – 15. Observa-se a formação de cadeias perpendiculares entre si de átomos A nas faces da rede cúbica formada pelos átomos B. A figura à direita mostra uma projeção da parte superior da estrutura A – 15.

Fischer et al. [87] estudaram o composto  $Mo_{77}I_{23-x}Fe_x$  em duas séries de amostras com tratamentos térmicos diferentes: a primeira série sofreu um tratamento térmico de  $1650 - 1700^\circ C/4h$  e logo as amostras foram resfriadas lentamente, conseguindo-se, desta maneira, amostras com bom ordenamento cristalográfico; a segunda série de amostras foi tratada termicamente a  $1950^\circ C/9h$  e, depois disso, foi rapidamente resfriada (*quenched*), conseguindo-se, desta maneira, amostras bem desordenadas.

Encontraram, a partir da inversa da susceptibilidade magnética em função da temperatura  $\chi^{-1}(T)$ , que o momento magnético do Fe, nas amostras desordenadas, decresce com o aumento da concentração,  $\mu = 3.7\mu_B$  para  $x = 0.1$  e  $\mu = 2.4\mu_B$  para  $x = 0.8$  e, nas amostras ordenadas, o momento magnético fica quase constante,

$\mu = 2.6\mu_B$  para  $x = 0.1$  e  $\mu = 2.85\mu_B$  para  $x = 2.0$ .

As diferenças nos momentos magnéticos entre as amostras ordenadas e desordenadas podem se dever à posição do *Fe* na estrutura cristalográfica, a qual poderia estar parcialmente determinada pelo tratamento térmico [87]. Nas amostras ordenadas, devido ao tratamento térmico de baixa temperatura e resfriadas lentamente, pode-se esperar que os átomos de *Fe* possam se difundir até escolher um dos sítios da estrutura, seja *A* ou *B*. No segundo caso, devido a alta temperatura e ao resfriamento rápido, pode-se esperar um sistema mais desordenado e não uma localização preferencial dos átomos de *Fe* dentro da estrutura.

Para verificar esta hipótese, uma amostra com  $x = 0.2$  (da série das amostras desordenadas) sofreu um tratamento térmico de  $1100^\circ\text{C}/45\text{dias}$ , com a finalidade de se conseguir uma amostra mais ordenada. Observaram um incremento no momento magnético de  $\mu = 2.65\mu_B$  para  $\mu = 3.15\mu_B$ , verificando-se que as diferenças entre as duas séries de amostras eram apenas uma questão de ordem [87].

Na procura de um sistema mais apropriado para estudar estas questões de ordem e de desordem, assim como os efeitos das impurezas magnéticas, Bongi et al. [88] estudaram o composto  $Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$ , sendo este escolhido pelo fato da solubilidade do *Fe* no  $Nb_{76}Pt_{24}$  ser máxima, permitindo, assim, um melhor estudo das impurezas para esta composição. Devido à alta solubilidade do *Fe* no composto de *Nb* – *Pt*, espera-se que os átomos de *Fe* se encontrem bem diluídos, formando uma solução sólida na matriz de *Nb* – *Pt*, e que esses átomos tenham uma interação muito fraca entre eles, podendo até não ocorrer esta interação.

As amostras foram preparadas por fusão a arco numa atmosfera de argônio, logo depois trituradas e novamente fundidas, repetindo-se este procedimento pelo menos três vezes. As amostras foram divididas em duas séries: as ordenadas e as desordenadas. A série das amostras ordenadas recebeu um tratamento térmico de  $1600^\circ\text{C}/7h$  ( $10^{-6}\text{Torr}$ ), que serve para homogeneizar a composição na fase *A* – 15, seguido de um segundo tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}/30\text{dias}$  em tubos de quartzo fechados a vácuo de  $10^{-5}\text{Torr}$ , o que permite aumentar a ordem atômica no sistema de *Nb* – *Pt*, ao mesmo tempo que se evita, com este tratamento de baixas temperaturas,

efeitos de cristalização ou de segregação das impurezas [97]. A série das amostras desordenadas recebeu apenas um tratamento térmico de  $1600^{\circ}\text{C}/7\text{h}$  ( $10^{-6}\text{Torr}$ ).

O parâmetro de ordem dos compostos  $A - 15$  na estequiometria ideal  $A_3B$  pode ser definido pelo parâmetro  $S$ , extraído do raio-x, como será mostrado no capítulo 3. Para qualquer outra estequiometria fora da ideal há de se levar em conta dois parâmetros, o  $S_A$  e o  $S_B$ . O primeiro é o parâmetro de ordem das cadeias de átomos  $A$  e o segundo é o parâmetro de ordem dos átomos  $B$  localizados nas arestas, figura 2.15. O parâmetro de ordem das amostras que tiveram apenas o primeiro tratamento de  $1600^{\circ}\text{C}/7\text{h}$  ( $10^{-6}\text{Torr}$ ) é de  $S_A = 0.92$ , que aumentou para  $S_A = 0.96$  após o segundo tratamento de  $900^{\circ}\text{C}/30\text{dias}$ .  $S_A = 1.00$  significa ordenamento perfeito.

No caso dos compostos ternários não é possível medir o parâmetro  $S$  a partir das intensidades dos picos de raio-x, porque as configurações diferentes dos mesmos elementos podem gerar a mesma intensidade. Portanto, foi suposto [88] que para baixas concentrações de  $Fe$  o valor de  $S_A$  não deveria variar muito em relação aos valores observados para o caso binário de  $Nb - Pt$  com os mesmos tratamentos térmicos.

As medidas mostraram que, tanto na série de amostras ordenadas quanto na de amostras desordenadas, a inclusão de impurezas magnéticas, como o  $Fe$ , destrói a supercondutividade [41]. Observa-se este efeito no diagrama de fases do composto  $Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$ , figura 2.16 [88]. Pode-se inferir, destes diagramas de fases, que aproximadamente 5% *at.*  $Fe$  são suficientes para destruir por completo a supercondutividade neste composto. Resultados similares foram obtidos para composições diferentes [89, 90].

As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura  $\chi(T)$ , realizadas nos compostos  $Nb_yPt_{100-y-x}Fe_x$  ( $y = 73 - 78$ ) [88-90], evidenciaram um comportamento paramagnético. Na figura 2.17 [90], observa-se este comportamento para várias composições.

Em particular, no composto  $Nb_{75}Pt_{25-x}Fe_x$  ( $x = 0, 0.5, 2.0$ ) pode-se observar que para  $x = 0$  se tem uma resposta não-magnética, pois não depende da temperatura, e uma resposta paramagnética com o aumento de  $x$ . Fazendo o gráfico da inversa

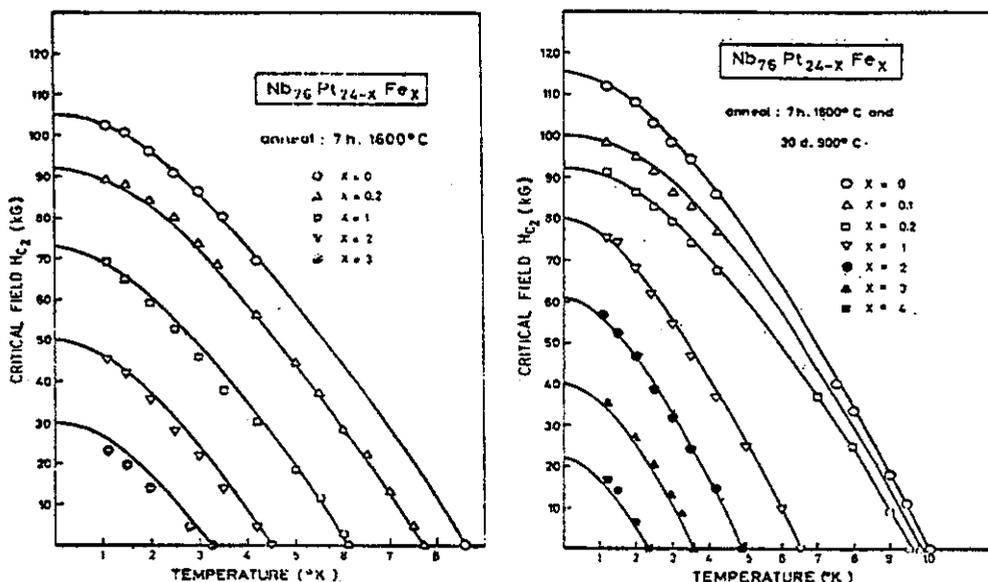


Figura 2.16: Diagrama de fases do composto  $Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$  antes e depois do tratamento térmico de ordenamento cristalográfico [88].

de  $\chi(T)$  em função da temperatura foi obtida a temperatura de Curie  $\Theta$ , obtendo-se para  $\Theta$  valores negativos. Na figura 2.17 [88], mostra-se o comportamento de  $\Theta$  para o composto  $Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$ . Este comportamento é similar para todas as concentrações estudadas [88–90].

Bongi et al. [88–90] encontraram, também, no  $Nb_yPt_{100-y-x}Fe_x$  ( $y = 73-78$ ), que a temperatura crítica em função da concentração  $x$ ,  $T_c(x)$  tinha valores maiores que os previstos pela teoria de Abrikosov-Gorkov [41], a qual trata as impurezas magnéticas sem interações mútuas. Esta observação está em concordância com os valores negativos da temperatura de Curie  $\Theta$ , obtidos a partir da inversa da medida de susceptibilidade magnética, figura 2.17. Este desvio da teoria [41] poderia ter sua origem num efeito Kondo [98] - correção logarítmica na amplitude de espalhamento dos elétrons, devido à interação  $s-d$ , a qual se manifesta no valor da temperatura, onde  $s$  é o spin do elétron e  $d$  é o orbital da impureza -, nas flutuações de spin [99] ou numa interação antiferromagnética de curto alcance entre as impurezas [88], cuja Hamiltoniana pode ser escrita como [87]:

$$H = -I(\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2) \quad (2.13)$$

onde a interação é dada por um arranjo de pares de momentos magnéticos, sendo que estes pares não interagem entre si.  $\vec{S}_1$  e  $\vec{S}_2$  são os spin dos íons de cada par. Neste último caso, a constante de Curie em função da concentração de impurezas  $C(x)$  deveria experimentar uma saturação a altas concentrações, o que de fato acontece para  $x \sim 4$ .

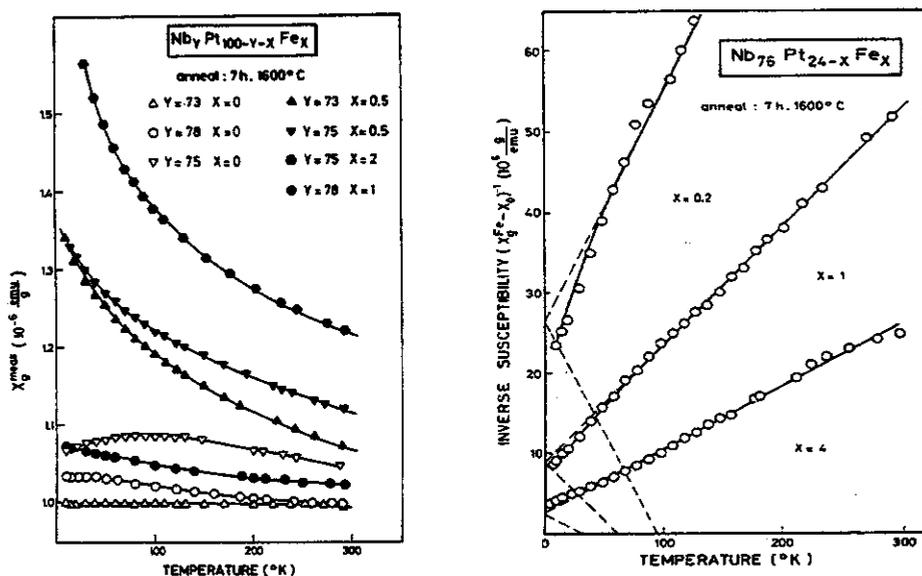


Figura 2.17: Susceptibilidade em função da temperatura para várias estequiometrias do composto  $Nb_yPt_{100-y-x}Fe_x$  que receberam apenas o primeiro tratamento para homogeneizar os compostos na fase A – 15 [90]. Inversa da susceptibilidade ac em função da temperatura para o composto  $Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$ ,  $x = 0.2, 1, 2$  [88].

Bongi et al. [88] entenderam que a saturação de  $C(x)$  estava relacionada também com a saturação do número de átomos de  $Fe$ , que possuíam um momento magnético diferente de zero,  $n_{eff}$ . A existência de um  $n_{eff}$  permite supor uma repartição estatística das impurezas atômicas nos sítios A e B. Num destes sítios o  $Fe$  é magnético e, no outro, é não-magnético.

No composto  $Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$  mantém-se constante o número de átomos de  $Nb$ , mas o número de átomos de  $Pt$  diminui com o incremento dos átomos de  $Fe$ , o qual aumenta com  $x$ . Espera-se que os átomos de  $Fe$  substituam os átomos de  $Pt$  nos sítios  $B$  da estrutura. Para altas concentrações de  $Fe$ , o momento magnético efetivo é menor que o observado em baixas concentrações, indicando que os sítios  $B$  estão associados a um momento magnético igual a zero. O coeficiente  $n_{eff}$  descreve, portanto, o número de impurezas de  $Fe$  nos sítios  $A$ , formando cadeias de átomos de  $Fe$  [88].

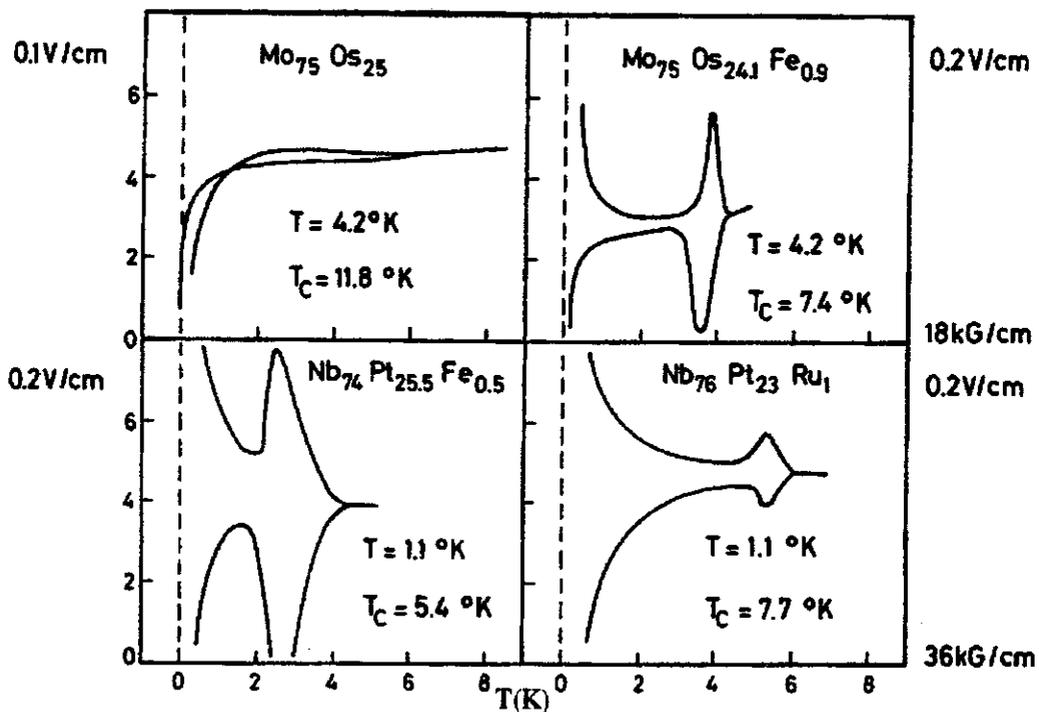


Figura 2.18: Efeito pico em compostos  $A - 15$  contendo impurezas magnéticas  $3d$ . Observa-se que na amostra de  $Mo_{75}Os_{25}$ , sem impurezas, não há o efeito pico. Na amostra  $Nb_{76}Pt_{23}Ru_1$ , contendo  $Ru$  como impureza, o pico é menor que nas amostras em que a impureza é o  $Fe$ ,  $Mo_{75}Os_{24.1}Fe_{0.9}$  e  $Nb_{74}Pt_{25.5}Fe_{0.5}$ .

Trabalhos posteriores [89, 90] verificaram esta hipótese, encontrando-se que o momento magnético dos átomos de  $Fe$  presentes nas cadeias é de  $\mu = 4.5\mu_B$ , o que

corresponde a um spin de  $S = 2$  por impureza.

O efeito dos íons de  $Fe$  é observado também nas medidas de magnetização, figura 2.18. Na presença de defeitos de tamanho comparável com o comprimento de coerência, os vórtices podem ancorar fortemente nestes defeitos, dando lugar a uma curva de magnetização irreversível. Normalmente, as impurezas magnéticas não produzem este tipo de defeitos, porém a supercondutividade é destruída próximo da impureza, sendo esta, portanto, uma região que favorece a presença de vórtices. É de se esperar, portanto, uma magnetização irreversível devido às impurezas [86]. Na figura 2.18, observa-se que na amostra de  $Mo_{75}Os_{25}$ , sem impurezas, não há o efeito pico. Na amostra  $Nb_{76}Pt_{23}Ru_1$ , contendo  $Ru$  como impureza, o pico é menor que nas amostras  $Mo_{75}Os_{24.1}Fe_{0.9}$  e  $Nb_{74}Pt_{25.5}Fe_{0.5}$ , em que a impureza é o  $Fe$  [86, 89].

De todos esses trabalhos em estruturas  $A - 15$  dopadas com impurezas magnéticas podemos concluir que:

(i) O campo de troca, devido às impurezas magnéticas, pode compensar o campo aplicado aumentando o campo crítico  $H_{c2}(T)$  para valores acima dos previstos, efeito Jaccarino-Peter.

(ii) Pequenas quantidades de impurezas magnéticas destroem rapidamente a supercondutividade.

(iii) O comportamento magnético ou não-magnético das impurezas depende da posição da impureza na estrutura  $A - 15$ . O  $Fe$  no composto  $Nb - Pt$  se comporta magneticamente, quando localizado nas cadeias de átomos  $A$ , e de modo não-magnético, quando localizado nos sítios  $B$  da estrutura  $A - 15$ .

(iv) As impurezas magnéticas podem dar origem às irreversibilidades magnéticas, efeito pico.

(v) As impurezas magnéticas nos compostos  $A - 15$  têm comportamento paramagnético.

(vi) Apesar das altas concentrações de impurezas magnéticas e da formação de cadeias destas impurezas não foi observado, em nenhum dos casos, ferromagnetismo nos compostos  $A - 15$  e, menos ainda, a coexistência com a supercondutividade.

Até nossos dias, não foi observado ferromagnetismo em compostos supercondutores  $A - 15$ , tanto nos compostos dopados quanto nos não dopados com impurezas magnéticas. Neste trabalho de tese de doutorado, verificamos a presença de ferromagnetismo no supercondutor  $A - 15 : Nb - Pt$ . Como veremos no capítulo 3, a estequiometria final do composto estudado aqui é  $Nb_{75.1}Pt_{24.9-x}Fe_x$  com  $x = 0.0001$ . As partes por milhão (*ppm*) de  $Fe$  foram introduzidas acidentalmente como impureza da  $Pt$ , que coexiste com o  $Fe$  na natureza. Temos visto até aqui que inúmeros trabalhos com altas dopagens de  $Fe$  no composto  $Nb - Pt$  e outros compostos  $A - 15$  têm sido realizados, não sendo observado um ordenamento de longo alcance nestes compostos. Devido à alta solubilidade do  $Fe$  no  $Nb - Pt$ , os átomos de  $Fe$  devem formar uma solução sólida e devem estar bem distantes entre si, impossibilitando, desta maneira, a formação de um momento magnético de longo alcance. A origem deste ferromagnetismo no supercondutor  $A - 15 : Nb - Pt$  -praticamente na ausência de impurezas magnéticas e que evidenciou uma forte dependência da desordem cristalográfica- pode ser atribuída aos elétrons itinerantes da banda de condução.

A existência de ferromagnetismo itinerante em metais desordenados foi proposta, por exemplo, por Fukujama [100] e Andreev e Kamenev [101]. O estudo das propriedades termodinâmicas e de transporte em sistemas desordenados de elétrons tem sido objeto de intenso estudo teórico-experimental [102, 103] e um dos aspectos mais interessantes é a existência de ferromagnetismo itinerante em tais sistemas [104–107].

Em metais, o problema é, normalmente, abordado desconsiderando a interação de Coulomb de longo alcance, a qual é blindada, mas considerando a interação repulsiva de curto alcance que dá lugar a fortes correlações no líquido de elétrons no nível de Fermi.

Em metais ordenados, esta interação de curto alcance dá lugar a instabilidades ferromagnéticas intensas. Estas podem formar um estado de spin polarizado quando é satisfeito o critério de Stoner,  $V = UN(0) \approx 1$ , onde  $N(0)$  é a densidade de estados no nível de Fermi e  $U$  é a energia da interação repulsiva de curto alcance ou

de troca entre elétrons. No caso destas interações serem suficientemente fortes, a energia adquirida, devido à interação de troca no estado de spin polarizado, é maior que as perdas em energia cinética no sistema.

Em metais desordenados, a interação  $V$  se incrementa, porque os elétrons gastam mais tempo, uns próximos dos outros, e têm um movimento mais difuso se comparado ao caso de metais ordenados [102, 103]. Este incremento em  $V$  é muito mais forte em sistemas de baixa dimensionalidade,  $d \leq 2$ , já que os efeitos de localização são mais intensos [100, 101]. Portanto, é possível a ocorrência de ferromagnetismo num sistema paramagnético desordenado e com maior possibilidade, ainda, para um sistema desordenado de baixa dimensionalidade, como no caso de filmes ultra-finos metálicos amorfos.

Fukujama analisa, teoricamente, a interação entre a supercondutividade e a localização de Anderson e o comportamento desta em função da desordem. Apesar de o teorema de Anderson [111, 112] afirmar que impurezas normais não afetam o valor de  $T_c$ , a revisão deste teorema [113] mostra que, se são levadas em conta as interações entre elétrons e a desordem, o  $T_c$  pode ser afetado por impurezas normais. Uma vez que a supercondutividade é, fundamentalmente, um fenômeno físico de interações mútuas dos elétrons, é de se esperar que a desordem afete a resposta dinâmica desses, o que pode provocar um aumento da resistividade e mudanças nas propriedades termodinâmicas do composto, por exemplo, na sua temperatura crítica de transição supercondutora,  $T_c$ .

Resultados experimentais têm sido realizados confirmando estas idéias no que se refere ao comportamento do  $T_c$  e da resistividade  $\rho$  em sistemas supercondutores desordenados, por exemplo, em filmes ultra-finos amorfos de  $Mo - Ge$  [108], em filmes finos metálicos desordenados [109] ou em filmes ultra-finos de  $W - Re$  ( $Re = terra\ rara$ ) [110].

Quando a interação coulombiana de curto alcance é forte, como ocorre em sistemas altamente correlacionados, os efeitos devido à interação não podem ser ignorados, uma vez que existem flutuações de spin associadas com correlações fortes, as quais também afetam a supercondutividade.

Em sistemas ordenados os efeitos de correlação podem ser abordados usando o modelo de Hubbard com interação de curto alcance repulsiva  $U$ , a qual prediz, dentro da aproximação de Hartree-Fock, instabilidades ferromagnéticas quando se satisfaz:

$$1 - UN(0) = 0 \quad (2.14)$$

Dentro da teoria de renormalização auto-consistente (*SCR*) de Moriya, a equação 2.14 pode ser reescrita como:

$$1 - UN(0) + \varphi_o \equiv \eta_o = 0 \quad (2.15)$$

onde  $\varphi_o$  representa o efeito de acoplamento modo-modo entre flutuações de spin, as quais diminuem a tendência para o ferromagnetismo ( $\varphi_o > 0$ ), mas na presença de desordem as correções quânticas,  $\gamma'(T)$ , modificam a equação 2.15 para [114]:

$$1 - UN(0) + \varphi_o - \gamma'(T) = \eta_o - \gamma'(T) \equiv \eta = 0 \quad (2.16)$$

Como pode se observar, a equação 2.16 descreve uma competição entre o acoplamento das flutuações de spin do sistema ordenado e as correções quânticas devido à desordem introduzida no sistema. Da equação 2.16 ( $\eta_o - \gamma'(T) \equiv \eta$ ) podemos dizer que, com o aumento da desordem, ocorre um aumento em  $\gamma'(T)$  e, portanto,  $\eta_o$  diminui. No estado paramagnético, a susceptibilidade pode ser escrita como  $\chi(0) = \chi_o/\eta_o$ , onde  $\chi_o$  é a susceptibilidade do sistema sem interação. Já em sistemas desordenados  $\eta_o$  diminui, com o aumento da desordem, e a equação 2.16 implica que, com o aumento da localização dos elétrons, o sistema fica mais magnético, em outras palavras, as flutuações de spin aumentam devido a localização [100, 101, 104, 114, 115].

O sistema estudado nesta tese, o  $NbPt_3$ , é um composto metálico supercondutor com alguns *ppm* de íons de  $Fe$ . Neste composto observamos um aumento do ferromagnetismo devido ao aumento da desordem estrutural do composto, o qual foi induzido por tratamentos térmicos, assim como, uma forte diminuição na temperatura crítica de transição,  $T_c$ , acompanhada de um significativo aumento na resistividade

no estado normal ( $T \geq T_c$ ). Estes resultados estão em concordância com aqueles realizados em filmes finos desordenados [108–110] e com os resultados provenientes da abordagem teórica proposta, por exemplo, por Fukujama [100].



# Capítulo 3

## Descrição Experimental

### 3.1 Introdução

Neste trabalho de tese de doutorado utilizamos dois tipos de materiais: monocristais de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 - Bi(2212)$  e compostos policristalinos de  $Nb - Pt$ . Descrevemos neste capítulo os processos de preparação destes dois tipos de materiais, as montagens experimentais utilizadas e os tipos de caracterizações e medidas realizadas.

Nos monocristais de  $Bi(2212)$  centralizamos nosso estudo nas propriedades dinâmicas e estáticas dos vórtices. Para isto, realizamos principalmente medidas de susceptibilidade magnética utilizando um sistema de medida comercial ( $PPMS - 9 - Quantum Design$ ), que permite aplicar campos magnéticos dc de até  $\pm 9$  Tesla.

Nos compostos de  $Nb - Pt$ , fase  $A - 15$ , estudamos o efeito da desordem cristalográfica nas propriedades magnéticas e de transporte elétrico no estado normal e no estado supercondutor. Para realizar as medidas de transporte usamos o sistema de medidas  $PPMS - 9 Quantum Design$  e o magnetômetro  $MPMS - 5 Quantum Design$ , o qual adaptamos para este propósito [17]. As medidas de magnetização foram feitas no magnetômetro  $MPMS - 5$ . A desordem estrutural foi gerada variando a estequiometria das amostras dentro da região de homogeneidade da fase  $A - 15$  do  $Nb - Pt$  e também realizando *quenching* de temperatura

(*resfriamento rápido*). Uma forma de quantificar esta desordem cristalográfica através de medidas de difração de raios-x será apresentada neste capítulo.

## 3.2 Amostras

### 3.2.1 Monocristais de Bi(2212)

Monocristais de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ -Bi(2212) foram crescidos pela primeira vez em 1988 por Hazen et al. [116]. Este composto supercondutor possui uma estrutura ortorrômbica altamente anisotrópica, com os seguintes parâmetros de rede:  $a \cong 5,40\text{Å}$ ,  $b \cong 5,42\text{Å}$  e  $c \cong 30,8\text{Å}$ . Esta estrutura cristalográfica é de forma lamelar e caracteriza-se por possuir dois planos de  $CuO_2$ , que são os responsáveis pela supercondutividade do material que tem uma temperatura crítica a  $T_c \sim 92K$ . Os dois planos de  $CuO_2$  estão separados entre si por uma camada de átomos de  $Ca$ . Este conjunto forma camadas condutoras que se encontram separadas por um conjunto isolante formado por planos de  $SrO$  e de  $BiO$ , figura 3.1. Esta estrutura pode ser vista como composta por uma unidade ( $Sr_2Ca_{n-1}Cu_n$ ), chamada perovskita, e outra com bi-camadas de  $Bi_2O_3$ , de estrutura do cloreto de sódio (rock-salt).

#### 3.2.1.1 Preparação

Os métodos mais usados para o crescimento de cristais de Bi(2212) são: auto-fluxo [117], fluxo de haletos alcalinos [118], cristalização por “laser-heated pedestal” [119] e “travelling solvent floating zone” (TSFZM) [120]. O método que usamos para o crescimento dos cristais de Bi(2212) [3] foi o de auto-fluxo, por ser este um método simples e existir na literatura bons resultados na utilização deste método [117, 121, 122]. A solução supersaturada [123] é preparada com a mistura dos reagentes químicos do sistema  $Bi - Sr - Ca - Cu - O$  fora da estequiometria (2212), utilizando excesso de óxido de bismuto,  $Bi_2O_3$ . Esta mistura é colocada em um cadinho e levada a uma temperatura acima da temperatura de fusão do composto de Bi(2212) e mantida nesta temperatura por um certo tempo para assegurar uma

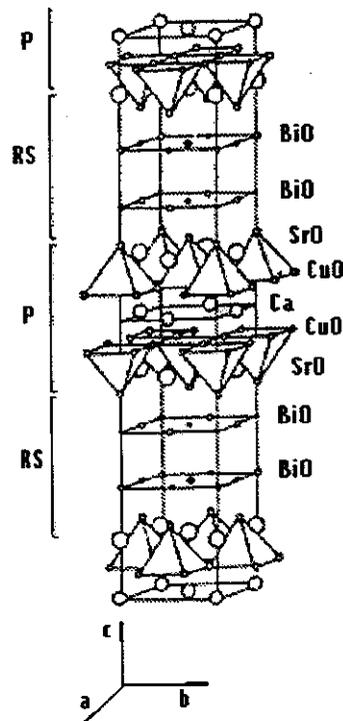


Figura 3.1: Estrutura cristalográfica do composto  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ .

boa homogeneidade na solução. Em seguida, o cadinho é resfriado a uma taxa bem lenta,  $dT/dt(^{\circ}C/h)$ , no intervalo de temperatura onde o soluto (cristal) é precipitado.

No nosso caso em particular, na temperatura ambiente misturaram-se os pós de carbonato de estrôncio, carbonato de cálcio e óxido de cobre, homogeneizados na estequiometria 2 – 1 – 2, respectivamente. Esta mistura foi calcinada e sinterizada a  $1000^{\circ}C$  por 30 horas sem a presença do óxido de bismuto, para se evitar a perda de massa do mesmo já que ele é bastante volátil e assim ter maior controle da estequiometria final no composto. O óxido de bismuto foi adicionado após o processo de sinterização e a mistura foi homogeneizada. Neste caso em particular, adicionou-se o óxido de bismuto de maneira que a estequiometria do composto final fosse de (2, 4 : 2 : 1 : 2), ou seja, supersaturado com bismuto. Depois de ter sido moído várias vezes para homogeneizar o máximo possível, a mistura foi colocada num cadinho

de  $Al_3O_2$  marca Coors em forma de barquinha de  $9 \times 1,9 \times 1,1 \text{ cm}$ , e foi iniciado o ciclo térmico para o crescimento dos cristais mostrado na figura 3.2.

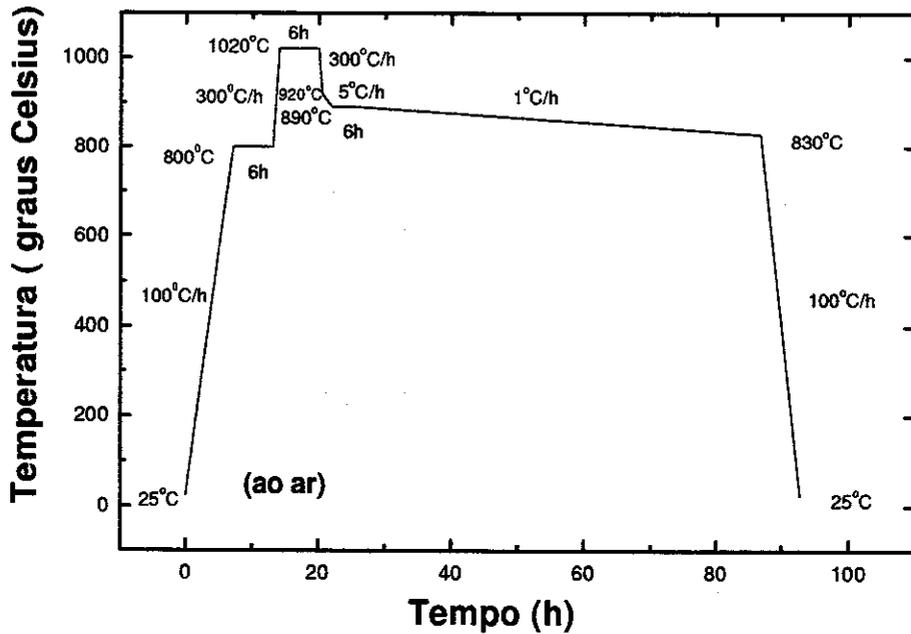


Figura 3.2: Rampa térmica utilizada para a fabricação dos monocristais de  $Bi(2212)$  de alta qualidade.

A amostra foi aquecida rapidamente a uma taxa de  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  desde temperatura ambiente até atingir os  $800^\circ\text{C}$ , temperatura em que ficou por 6 horas, com a finalidade de eliminar os possíveis excessos de  $CO_2$  da mesma. Depois foi elevada a temperatura até  $1020^\circ\text{C}$  numa taxa de  $300^\circ\text{C}/\text{h}$ , temperatura em que o material já se encontra na fase líquida, totalmente fundido. Nesta temperatura ficou por mais 6 horas com a finalidade de favorecer a reação química e homogeneizar a composição final. Durante este intervalo de tempo deve ter-se perdido, principalmente, já

que se encontra em excesso, uma parte de óxido de bismuto,  $Bi_2O_3$ . Foi resfriado rapidamente até  $920^\circ C$  numa taxa de  $300^\circ C/h$ , com a finalidade de manter as características do material quando estava a  $1020^\circ C$ . Após isto, foi resfriado a uma taxa de  $5^\circ C/h$  desde  $920^\circ C$  até  $890^\circ C$ , e ficou nesta temperatura por 6 horas. Logo após isto, foi resfriado a uma taxa lenta de  $1^\circ C/h$  até chegar em  $830^\circ C$ , em que ocorre a nucleação e crescimento dos monocristais de  $Bi(2212)$ . Depois de obtidos os cristais, estes foram resfriados rapidamente até temperatura ambiente a uma taxa de  $300^\circ C/h$ .

Cabe ressaltar aqui, que o processo de preparação de monocristais de alta qualidade é complexo, já que envolve muitos parâmetros, tais como: gradiente de temperatura dentro do cadinho com a solução, fusão incongruente das fases destes compostos, instabilidade química e volatilidade dos componentes, reação química do material fundido com o cadinho, etc., o que faz da fabricação destes materiais uma área semi-empírica. Os monocristais utilizados nesta tese foram crescidos e caracterizados no *LMD* [3].

### 3.2.1.2 Caracterizações

Os monocristais de  $Bi(2212)$  como crescidos foram submetidos a várias caracterizações. A composição química final foi medida pelo método de ICP (Inductively Coupled Plasma). O espectrômetro usado foi o ICP modelo 3410 da ARL (Applied Research Laboratories). Com este espectrômetro é possível caracterizar quantitativamente a presença de cada elemento (cátion) no monocristal. Este espectrômetro em particular, analisa as amostras a partir da forma líquida. A amostra é dissolvida em ácido e aspirada pelo tubo de aspiração do nebulizador e na câmara de nebulização ela é condicionada a formar um fino aerosol através do canal (tubo injetor) da tocha de plasma. O plasma de argônio opera em temperaturas elevadas que dissociam a amostra em átomos livres e íons que emitem luz em comprimentos de onda característicos dos elementos presentes na solução da amostra.

Os monocristais, logo após de crescidos, foram submetidos a difração de raio-x. No difratograma de raio-x destes cristais, figura 3.3, pode-se observar picos intensos

e estreitos como esperado para um monocristal. Observa-se também, que todos os picos pertencem à mesma família de planos de difração  $(0, 0, l)$ , com igual espaçamento entre eles.

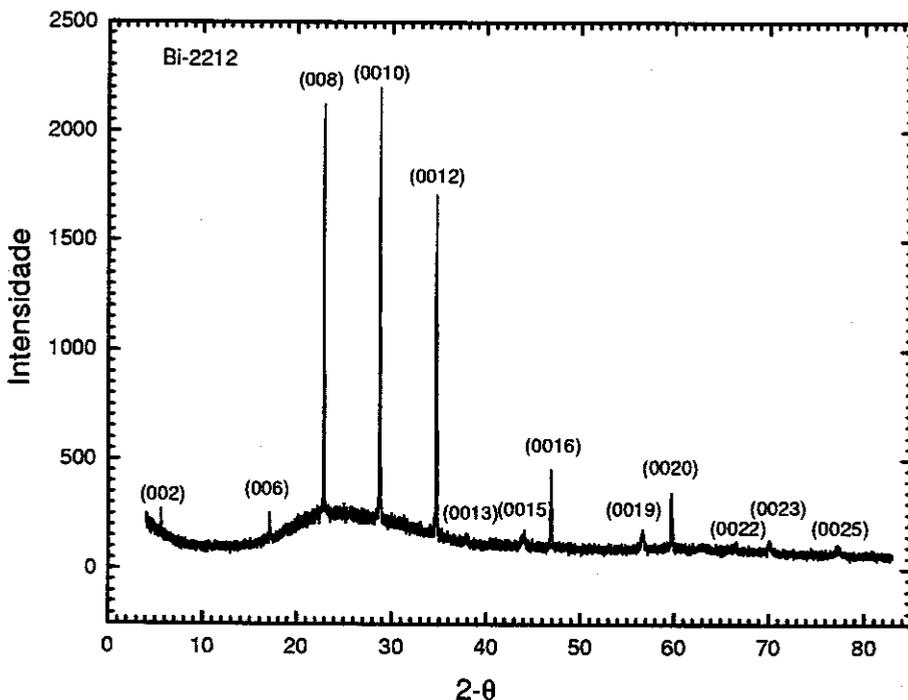


Figura 3.3: Difratoograma de raio-x do composto de  $Bi(2212)$  utilizado.

Também foram realizadas, nestes monocristais, medidas de resistividade em função da temperatura,  $\rho(T)$ , usando o método de quatro pontas. Para isto, a superfície do monocristal foi coberta com finas tiras de papel alumínio, deixando expostas, quatro regiões em forma de trilhas onde foi depositado um filme de  $Ag$  de aproximadamente  $2500\text{\AA}$  de espessura. O filme de  $Ag$  foi depositado por sputtering dc a uma taxa de deposição de aproximadamente  $2\text{\AA}/s$ .

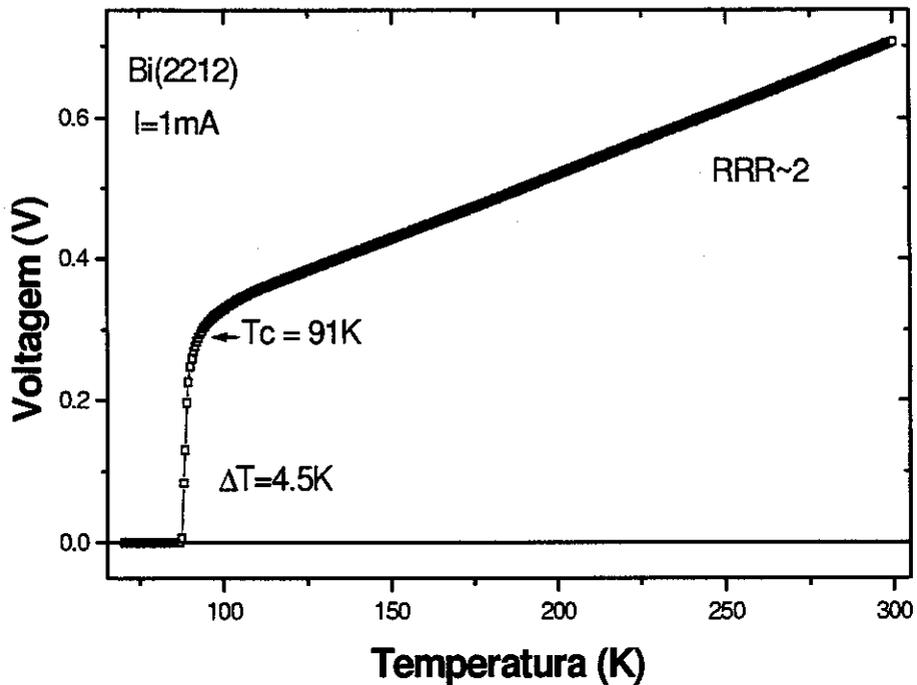


Figura 3.4: Voltagem em função da temperatura num dos monocristais de  $Bi(2212)$  assim como crescidos. Corrente elétrica aplicada  $1\text{ mA}$ . Transição em  $T_c = 91\text{ K}$  e largura da transição supercondutora  $\Delta T_c = 4.5\text{ K}$ .

Depois era retirada a máscara de alumínio e a amostra era colocada dentro de um forno a  $400^\circ\text{C}$  por  $15\text{ min}$ , com a finalidade de difundir as trilhas de  $Ag$  no interior do monocristal e estabelecer uma boa interface entre o monocristal e o filme. Depois disto, a amostra era colada com verniz GE sobre uma chapa de alumínio anodizado (*isolante*) que serve de suporte de amostra. Os contatos elétricos eram feitos aplicando uma gota de epoxy condutora (*Lakeshore*) sobre o fio de  $Au$  de  $60\mu$  de diâmetro em contato com as trilhas de  $Ag$  no monocristal. Finalmente, a amostra com os fios presos apenas pela tensão superficial da gota de epoxy era introduzida

novamente ao forno a  $200^{\circ}\text{C}$  por  $5\text{min}$  com a finalidade de curar a tinta epoxy. Estes contatos resultaram ôhmicos, de baixa resistência elétrica ( $0,3 - 10\ \Omega$ ) e de boa resistência mecânica.

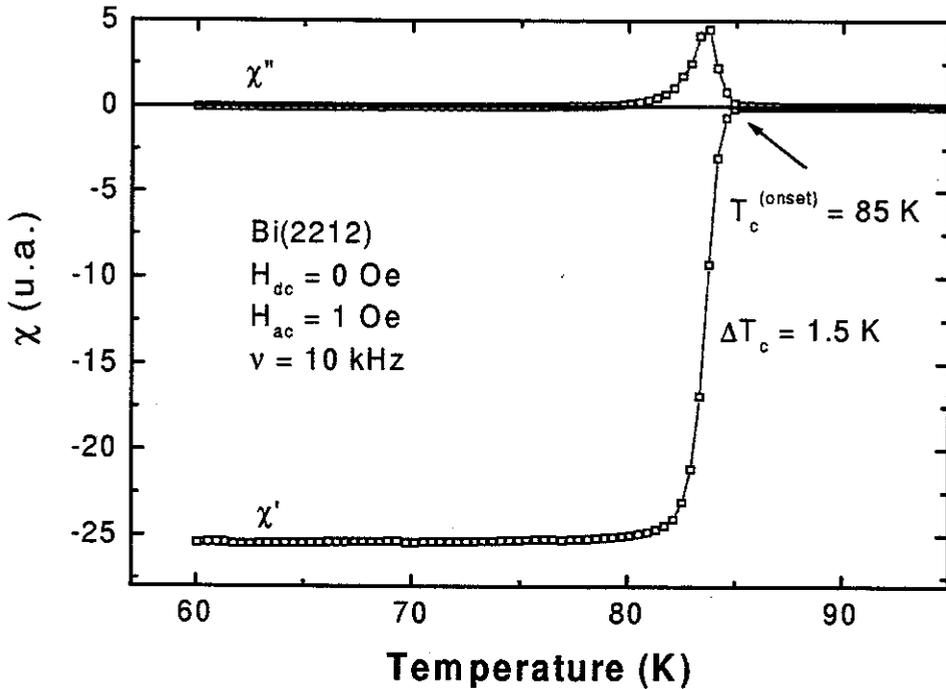


Figura 3.5: Susceptibilidade ac em função da temperatura no monocristal de  $Bi(2212)$  após tratamento térmico de  $400^{\circ}\text{C}/10\ \text{horas}$  ao ar.

Na figura 3.4, mostramos uma medida de resistividade vs. temperatura num monocristal de  $Bi(2212)$  usando este tipo de contatos. Este cristal, mostrou ter um perfeito comportamento metálico na região normal. A transição supercondutora acontece a  $T_c = 91\ \text{K}$  com uma largura da transição de  $\Delta T_c = 4.5\ \text{K}$ . A largura da transição,  $\Delta T_c$ , a definimos como o intervalo de temperatura compreendido entre o 90% e 10% do valor da resistência *onset*.

A susceptibilidade magnética ac  $\chi''(H, T, h_{ac}, \nu)$ , medida neste mesmo mono-

cristal, logo após crescido, mostrou ter uma transição supercondutora a  $T_c = 91 K$  com uma largura de transição de  $\Delta T_c = 4.5 K$ , em concordância com a medida de resistividade realizada no cristal anterior. Logo depois, o monocristal foi submetido a um tratamento térmico de  $400^\circ C/10 horas$  ao ar e sua susceptibilidade foi medida novamente.

Este cristal, como é mostrado na figura 3.5, depois do tratamento térmico, mostrou ter uma transição supercondutora bastante estreita,  $\Delta T_c = 1.5 K$ , e um  $T_c^{onset} = 85.0 K$ . O tratamento térmico baixou, portanto, o  $T_c$  de  $91 K$  para  $85 K$  e diminuiu a largura da transição de  $4.5 K$  para  $1.5 K$ . A medida mostrada na figura 3.5, foi feita com o campo magnético ac paralelo ao eixo  $c$  do monocristal,  $h_{ac} \parallel c$ . A boa qualidade deste monocristal é evidente e está à altura dos melhores crescidos hoje. Assim, escolhemos este monocristal de  $1.7 \times 0.64 \times 0.02 mm^3$  para estudar especialmente a dinâmica de vórtices Josephson ou anomalia em  $30 K$ .

### 3.2.2 Composto A-15:Nb-Pt

Os compostos A-15 foram descobertos no ano de 1933 [124] e a supercondutividade nestes materiais foi detectada, pela primeira vez, no ano de 1953 por Hardly e Hulm [125] no composto de  $V_3Si$ . Os A – 15 são compostos que apresentam uma estrutura cúbica cuja composição estequiométrica é  $A_3B$ , onde o elemento  $A$  é um metal de transição pertencente aos grupos  $IV - VI$  da tabela periódica de elementos e  $B$  são elementos metálicos ou não, que se encontram à direita da linha determinada pelos elementos  $Mn - Tc - Re$  na tabela periódica. Os átomos do elemento  $B$  formam uma sub-estrutura cúbica de corpo centrado,  $bcc$ , e os átomos do elemento  $A$  formam três cadeias lineares ortogonais entre si, que se encontram sobre as faces da estrutura cúbica formada pelos átomos do elemento  $B$ , figura 3.6.

Na maioria dos compostos A – 15 a razão entre os raios atômicos dos elementos constituintes é próxima da unidade ( $r_B/r_A \sim 1$ ) [126], o que favorece a formação destes compostos. A maioria dos compostos A – 15 são supercondutores sendo esta estrutura favorável para a ocorrência da supercondutividade. Os compostos A – 15 supercondutores mais comuns são os que têm como elemento  $A$  ao  $Nb$ ,  $V$  e  $Mo$ , e

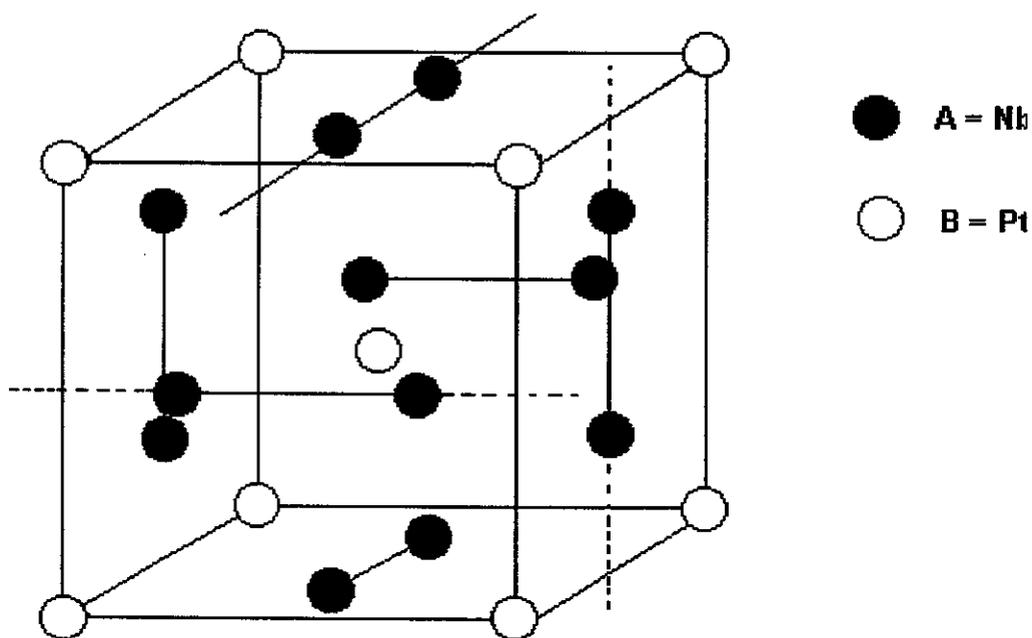


Figura 3.6: Estrutura A – 15. Os átomos B formam uma estrutura cúbica de corpo centrado e os átomos A formam 3 cadeias lineares ortogonais entre si sobre as faces da estrutura cúbica formada pelos átomos B. No caso do Nb – Pt, A = Nb e B = Pt.

como elemento B existe uma grande possibilidade de elementos ( p.ex.: Ge, Al, Sn, Si, Pt, Au, etc. ). No nosso caso em particular, estudamos o composto Nb – Pt, onde o elemento A é o Nb e o elemento B é o Pt. Este composto supercondutor tem uma região de homogeneidade da fase A – 15 entre 19,5%at. de Pt e 29,1%at. de Pt a 1800°C [127], como é mostrado no diagrama de fases deste sistema [128], figura 3.7. As propriedades supercondutoras deste composto A – 15 em função da composição já foram estudadas quanto a ordem atômica [127], a irradiação de nêutrons [129] e campo crítico superior,  $H_{c2}$  [130].

Posteriormente, um novo conjunto de amostras de Nb – Pt foi preparado para o estudo da resistividade elétrica pelo método de quatro pontas [131] em fun-

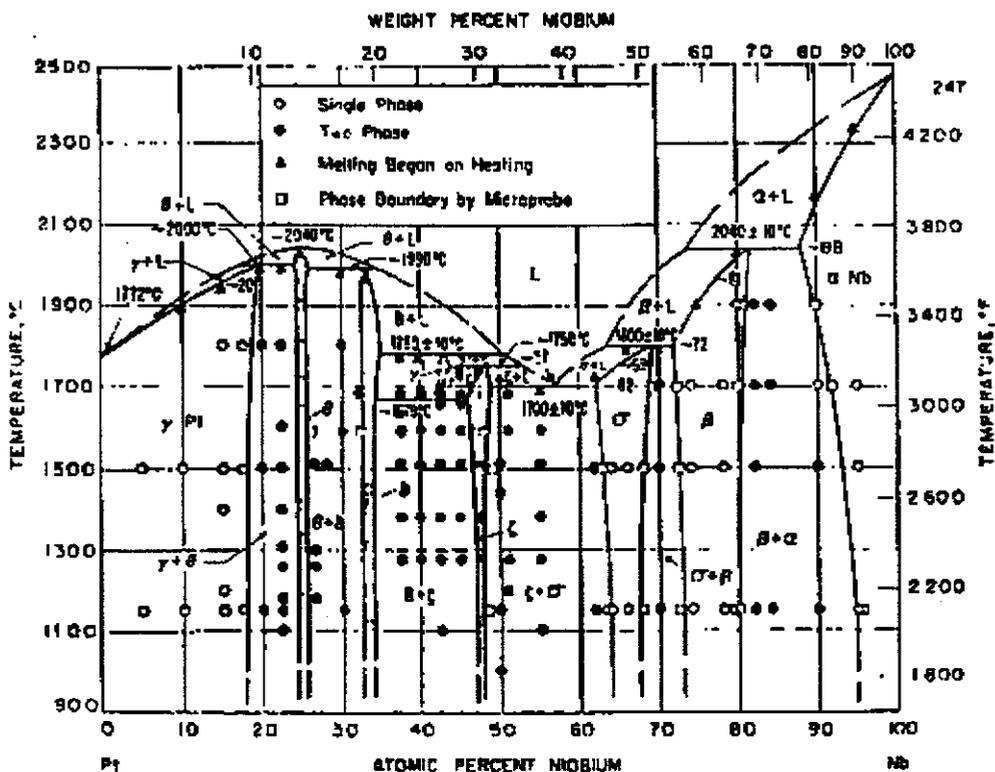


Figura 3.7: Diagrama de fases do composto  $Nb - Pt$  [128].

ção da composição no estado normal. Uma destas amostras, de composição estequiométrica  $Nb_3Pt$ , que não recebeu o tratamento térmico de baixas temperaturas ( $900^\circ C/10$  dias), que causa o ordenamento atômico de  $Nb$  e  $Pt$  nas posições  $A$  e  $B$  foi estudada [17], no que se refere a suas propriedades magnéticas: magnetização dc e loops de histerese magnética; e de transporte: resistividade elétrica e de efeito Hall em função do campo magnético aplicado e temperatura no estado normal e supercondutor pelos métodos de Van der Pauw [132] e de Van der Pauw com ciclagem dos contatos [133].

### 3.2.2.1 Preparação

As amostras foram preparadas [131] usando o método de fusão a arco numa atmosfera de argônio de alta pureza, repetindo-se este procedimento pelo menos quatro vezes. Posteriormente, cada amostra foi cortada em duas semi-“esferas” e submetida a um tratamento térmico de  $1800^{\circ}\text{C}/12 \text{ horas}$  em vácuo de  $10^{-6} \text{ Torr}$ , com a finalidade de obter a fase única. O erro na composição é estimado em menos de  $0,2\% \text{ at.}$ , devido às perdas em peso durante o processo de fusão. A composição final foi posteriormente corrigida pelas medidas do parâmetro de rede. O parâmetro de rede da amostra estequiométrica é  $5,1552 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ , o que corresponde a  $24,9\% \text{ at. Pt}$ . Para as medidas de raio-x foi usado o método de Debye-Scherrer, com irradiação de  $\text{CuK}_{\alpha}$  e a extrapolação de Nelson-Riley, onde pode-se observar também a ocorrência de fase única nesta amostra.

Cortamos a amostra tratada a  $1800^{\circ}\text{C}/12 \text{ horas}$  em dois pedaços, que chamaremos de amostra 1 e amostra 2. A amostra 1 para ser usada somente nas medidas de magnetização e a amostra 2 para medir as propriedades de transporte: resistividade e magneto-resistividade. A amostra 1 tem forma piramidal com uma base quase retangular de aproximadamente  $1,90 \text{ mm}$  de comprimento,  $1,65 \text{ mm}$  de largura e  $1,75 \text{ mm}$  de altura. A amostra 1 tem  $m = 0,02501 \text{ g}$  de massa e o volume calculado a partir da massa e a densidade do composto  $\rho = 11,5 \text{ gr/cm}^3$  é de  $V = 0,00274 \text{ cm}^3$ . A amostra 2 foi cortada com uma serra de diamante em forma quase-retangular de aproximadamente  $2,7 \text{ mm}$  de comprimento e  $2,2 \text{ mm}$  de largura e espessura média de  $0,3 \text{ mm}$ . Posteriormente, esta amostra 2 teve suas duas faces maiores polidas, ficando pronta para a colocação dos contatos elétricos de  $\text{In}$  sobre a superfície da amostra na configuração de Van der Pauw. Para a colocação dos contatos devemos levar em conta vários cuidados, em especial a limpeza tanto da superfície da amostra como do  $\text{In}$  a ser difundido. A limpeza do  $\text{In}$  foi feita usando ácido clorídrico diluído em água na proporção de  $1 : 1$ , durante 3 minutos, com o que se elimina a oxidação superficial que experimenta este elemento quando exposto ao ar. Após isto, deve-se enxaguar o  $\text{In}$  em água abundante com a finalidade de eliminar traços de  $\text{HCl}$  que por ventura possam ter ficado no material devido

ao ataque químico, já que esses resíduos podem gerar falhas e/ou falta de aderência com a superfície da amostra. Posteriormente, deve-se ter cautela de deixá-lo bem seco. A limpeza da superfície da amostra foi feita utilizando uma mistura de ácidos ( $HF + HNO$ ) diluídos em água (1 : 1 : 1) durante 3 minutos, com o que eliminamos as primeiras camadas da superfície da amostra que poderiam conter óxidos e/ou gorduras. A difusão do  $In$  na amostra depende consideravelmente da temperatura e do tempo, tendo-se encontrado que as melhores condições para a difusão do  $In$  são  $450^{\circ}C$  durante 3 minutos num fluxo de argônio,  $Ar$ , com a finalidade de evitar que o  $In$  e a amostra se oxidem. Para este fim, usamos um forno tubular Lindberg (modelo 55342-4) onde era introduzida a amostra e o  $In$  dentro de um cadinho de alumina é colocado próximo de um termopar usado para o controle da temperatura. Uma vez conseguida a difusão, soldam-se os fios de ouro de  $60 \mu$  de diâmetro nas esferas de  $In$  usando um ferro de solda de baixa potência com ponta fina. A difusão ocorre em forma pontual e as dimensões efetivas dos contatos dependem principalmente da quantidade de  $In$  usado em cada contato. Utilizando um microscópio óptico com escala estimamos que a área média dos contatos é aproximadamente  $0,1 \text{ mm}^2$ . Deste modo, o diâmetro dos contatos é da ordem de 10% do menor comprimento do lado da amostra “retangular”, o que faz com que o tamanho destes contatos não interfiram nas medidas [132]. Estes contatos apresentaram também boa rigidez mecânica (o que facilita seu manuseio), um comportamento ôhmico e uma baixa resistência elétrica ( $\sim 0,3 \Omega$ ), reduzindo-se assim possíveis problemas de aquecimento da amostra. Estes contatos possibilitaram o uso de correntes de até  $20 \text{ mA}$  sem ter-se observado problemas de aquecimento em toda a faixa de temperaturas medidas ( $2,3 \text{ K} - 300 \text{ K}$ ). Estas duas amostras 1 e 2 foram chamadas de *unannealed*.

Posteriormente, foram realizadas medidas de magnetização, loops de histerese e medidas de transporte em função do campo magnético e temperatura nas duas amostras. Após isto, retiramos mecanicamente os contatos elétricos da amostra 2 para realizarmos o tratamento térmico de baixas temperaturas ( $900^{\circ}C/10 \text{ dias}$ ), que ordena cristalograficamente o material. Para isto, embrulhamos as duas amostras,

separadas, em folhas de *Nb* bem limpas. Colocamos cada uma delas em um tubo de quartzo bem limpo de aproximadamente 10 mm de diâmetro. A limpeza dos tubos de quartzo foi feita com ácido fluorídrico diluído em água (1 : 1) e secados com um jato de argônio de alta pressão. Foi feito um vácuo da ordem de  $10^{-3}$  mbar e o vácuo foi quebrado várias vezes usando hélio gasoso sendo finalmente selados na chama de maçarico. Estimamos que a pressão parcial ao interior do tubo de quartzo seja da ordem de  $\sim 10^{-5}$  Torr. O tratamento térmico foi feito utilizando um forno tubular Lindberg (modelo 55342-4). Depois de terminado o tratamento, foram realizadas na amostra 1 novas medidas de magnetização e loops de histerese. Na amostra 2 foram recolocados os contatos elétricos, mas desta vez usamos a epoxy condutora *Lakeshore* com um tratamento térmico de cura de  $200^{\circ}\text{C}/5$  min ao ar. Os contatos elétricos obtidos foram igualmente ôhmicos, possuem boa resistência mecânica e baixa resistência elétrica ( $\sim 0,1 \Omega$ ) e área de contato pequena. O tamanho destes contatos é da ordem de uma gota de epoxy suspensa pela tensão superficial ao redor do fio de *Au* de  $60 \mu$  de diâmetro, mais o espalhamento da tinta na hora de fazer contato com a superfície da amostra ( $\sim 0,1 \text{ mm}^2$ ). Uma vez colocados os contatos realizamos novas medidas de resistividade em função da temperatura e campo magnético aplicado. Estas duas amostras 1 e 2 tratadas a  $900^{\circ}\text{C}/10$  dias foram chamadas de *annealed*.

### 3.2.2.2 Ordenamento cristalográfico

Dois fatores importantes que influem no  $T_c$  de um supercondutor *A - 15* são a composição química e o grau de ordenamento cristalino dentro da fase *A - 15*. A relação entre estes fatores e o  $T_c$  tem sido produto de várias pesquisas [134–136] e é bem aceito que o máximo  $T_c$  em um *A - 15* está associado com o máximo grau de ordenamento dentro de uma composição química determinada [18]. Os materiais supercondutores *A - 15*, em geral, são muito sensíveis ao seu ordenamento cristalográfico e isto se reflete diretamente no valor de sua temperatura crítica,  $T_c$  [18, 134–136]. As amostras estudadas aqui foram fabricadas pelo método de fusão a arco, misturando-se os pós na estequiometria desejada e posteriormente sub-

metidas a um tratamento térmico de  $1800^{\circ}\text{C}/12 \text{ horas}$ , com o que foi obtida a fase  $A - 15$ . Algumas amostras receberam depois outros tratamentos térmicos com a finalidade de se obter uma fase mais ordenada. Como pode-se observar na figura 3.8, aquelas amostras que receberam apenas o tratamento térmico de  $1800^{\circ}\text{C}/12 \text{ horas}$  apresentaram um baixo  $T_c$ . Aquelas amostras que receberam um tratamento de  $1800^{\circ}\text{C}/12 \text{ horas}$  seguido de um tratamento de  $900^{\circ}\text{C}/10 \text{ dias}$ , mostraram ter um  $T_c$  mais elevado. Tratamentos de  $900^{\circ}\text{C}$  por mais tempo não mudaram muito o  $T_c$  do material.

Para medir o ordenamento cristalográfico destes materiais, foi usado o difratômetro de raios-x e um programa computacional [18]. Para isto, a amostra a ser estudada era moída até um tamanho de grão de  $400 \text{ mesh}$  ( $38 \mu\text{m}$ ) e colocada em uma placa de alumínio com uma cavidade, no seu interior, de forma retangular de  $2,5 \text{ mm}$  de comprimento,  $1,25 \text{ mm}$  de largura e  $0,025 \text{ mm}$  de altura. O pó era prensado nesta cavidade e colocado sobre um vidro. Usou-se um difratômetro da General Electric modelo XRD5 para obter por difratometria os planos de reflexão do composto. Entre o feixe e a amostra, usou-se um filtro de grafite, com a finalidade de eliminar a radiação  $\text{CuK}\beta$  proveniente da fonte de  $\text{CuK}$ . Com a eliminação desta radiação é otimizada, consideravelmente, a relação sinal/ruído, com o que melhora a resolução dos picos na difração. Repetia-se para cinco posições diferentes o difratograma e era feita uma média integrada das intensidades medidas. Isto porque, com a mudança de posição da amostra, observou-se uma mudança de aproximadamente 10% na intensidade dos picos.

Desta maneira, obtêm-se da difração de raios-x o parâmetro de rede da estrutura, a posição e intensidade dos picos. Este valores são processados pelo programa. O programa leva em conta o fator de estrutura para um composto  $A - 15$ .

$$F = \overline{f_B} \left[ 1 + \cos 2\pi \left( \frac{h + k + l}{4} \right) \right] \exp \left( \frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda} \right) \dots \quad (3.1)$$

$$\dots + 2\overline{f_A} \left[ \cos 2\pi \left( \frac{h}{4} + \frac{1}{2} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{h}{2} + \frac{k}{4} \right) + \cos 2\pi \left( \frac{k}{2} + \frac{1}{4} \right) \right] \exp \left( \frac{-B \sin^2 \theta}{\lambda} \right)$$

onde,  $\overline{f_A}$  e  $\overline{f_B}$  representam os fatores de espalhamento médio das posições dos átomos.

$$\overline{f_A} = \left( \frac{3-x}{3} \right) f_A + \left( \frac{x}{3} \right) f_B \quad (3.2)$$

e

$$\overline{f_B} = (1-x-y) f_B + (x+y) f_A \quad (3.3)$$

Definido desta maneira, podemos escrever uma expressão geral para a fase  $A - 15$ , que tem em conta parâmetros da posição dos átomos e da composição do composto,  $(A_{3-x}B_x)[B_{1-x-y}A_{x+y}]$ . O parâmetro  $y$  determina o desvio da estequiometria ideal no composto e pode tomar valores positivos ou negativos dependendo se o composto é pobre em  $B$  ( $< 25at.\%$ ) ou rico em  $B$  ( $> 25at.\%$ ). O parâmetro  $x$  determina a ocupação fracionária dos sítios  $A$  e  $B$  de uma dada composição. Os parâmetros  $x$  e  $y$  podem ser expressos em função do parâmetro de longo alcance de Bragg-Williams,  $S$ , tomando em consideração que para compostos fora da estequiometria devemos considerar diferentes valores para  $S$  associados a cada elemento,  $S_A$  e  $S_B$ . Os parâmetros  $S_A$  e  $S_B$  são definidos da seguinte maneira:

$$S_A = \frac{P_A - \Gamma_A}{1 - \Gamma_A} = 1 - \frac{4x}{3(1-y)} \quad (3.4)$$

e

$$S_B = \frac{P_B - \Gamma_B}{1 - \Gamma_B} = 1 - \frac{4(x+y)}{3+y} \quad (3.5)$$

onde  $P_A = \frac{(3-x)}{3}$  é a fração dos lugares  $A$  ocupados pelos átomos  $A$ , e  $P_B = 1-x-y$  é a fração dos lugares  $B$  ocupados pelos átomos  $B$ ,  $\Gamma_A = \frac{(3+y)}{4}$  é a fração de

átomos do elemento  $A$  no composto, e  $\Gamma_B = \frac{(1-y)}{4}$  é a fração de átomos do elemento  $B$  no composto. Note-se que para a composição estequiométrica,  $y = 0$ ,  $S_A = S_B$ .

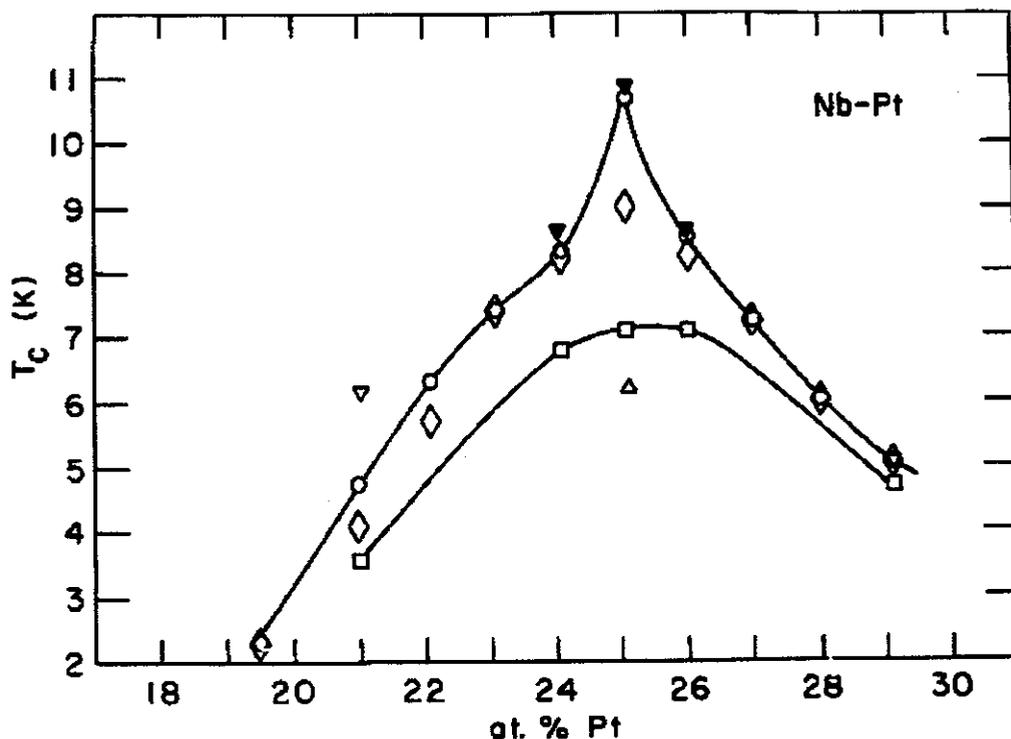


Figura 3.8:  $T_c$  vs tratamento térmico. (○)  $1800^\circ\text{C}/12$  horas +  $900^\circ\text{C}/10$  dias, (◇)  $1800^\circ\text{C}/12$  horas, (□) rapidamente resfriado desde  $1800^\circ\text{C}$  (Quenched), (▼)  $1800^\circ\text{C}/12$  horas +  $900^\circ\text{C}/30$  dias, (▽)  $1800^\circ\text{C}/12$  horas +  $900^\circ\text{C}/40$  dias e (△) splat cooled from melt [18].

Refinamento de mínimos quadrados da intensidade foi feita usando um programa, o qual permite que cada pico seja especificado em termos das reflexões das fases que possam contribuir. Além de tudo que foi especificado para a fase  $A - 15$ , foram usados parâmetros apropriados para o fator de estrutura do  $Si$  (padrao interno) e de outras fases que podem estar presentes. Para os parâmetros de espalhamento foram assumidos átomos neutros e correções apropriadas por efeitos de dispersão. Fatores

da instrumentação também foram considerados. A concordância entre as intensidades observadas e as calculadas foi determinada pelo fator  $R$ , definido como:

$$R = \frac{\Sigma}{I_{obs}} - \frac{I_{calc}}{\Sigma I_{obs}} \quad (3.6)$$

e o fator de peso

$$R_w = \left\{ \frac{\Sigma w (I_{obs} - I_{calc})^2}{\Sigma w (I_{obs})^2} \right\}^{1/2} \quad (3.7)$$

onde  $w = \frac{1}{\sigma^2}$ , e  $\sigma$  é o desvio padrão. Com este procedimento o erro cometido na determinação do parâmetro de longo alcance foi  $\Delta S = \pm 0.02$ .

Este processo foi usado no estudo de compostos  $A - 15$  e os resultados mostram, em particular, para o composto de  $Nb_3Pt$  (25 %  $Pt$ ) que quando a ordem for maior a transição supercondutora ocorre a uma temperatura maior que no caso de um composto mais desordenado. Tratamentos térmicos de  $900^\circ C/10$  dias ou de mais tempo, também ordenam o composto. Na figura 3.8, podemos observar a mudança na temperatura da transição em função do tempo de annealing.

Para amostras sem o tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias, linha inferior na figura 3.8, pode-se observar que a temperatura de transição supercondutora é menor que nos compostos que receberam o tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias ou de mais tempo, linha superior na figura 3.8. Em particular, vemos que no caso do composto estequiométrico, sem tratamento, a temperatura de transição é  $T_c \sim 7 K$ , e que na amostra que recebeu o tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias, a temperatura de transição é  $T_c \sim 11 K$ .

### 3.3 Medidas Magnéticas

#### 3.3.1 Susceptibilidade ac

As medidas de susceptibilidade ac nos monocristais de  $Bi(2212)$  foram realizadas no PPMS-Physical Properties Measurements System- 9T da Quantum Design.

Este sistema pode realizar tanto medidas de transporte elétrico: resistividade, magnetoresistência, assim como medidas de susceptibilidade ac. As medidas realizadas no monocristal de  $Bi(2212)$  foram realizadas em função do campo magnético de aplicado e em função da temperatura. O campo magnético foi aplicado de modo perpendicular e paralelo aos planos de  $CuO_2$ . Para isto, o monocristal foi montado, com muito cuidado, sobre uma base de teflón do mesmo diâmetro interno que o tubo de plástico que serve de porta-amostras.

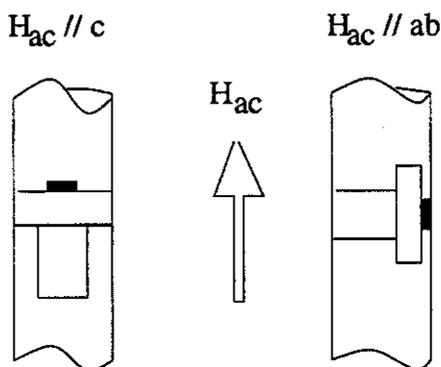


Figura 3.9: Montagem experimental dos monocristais de  $Bi(2212)$  nas duas configurações medidas,  $H \parallel h_{ac} \parallel c$  e  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$ , no interior do susceptômetro. O erro experimental entre a direção dos campos aplicados e a amostra estima-se  $\leq 3^\circ$ .

Este suporte tem um pino que serve tanto para segurá-lo com pinça, assim como para ficar preso dentro do tubo, quando este é girado  $90^\circ$ . O monocristal foi fixado sobre a superfície de teflón usando graxa apiezon N. Desta maneira, as primeiras medidas foram feitas com o campo dc perpendicular aos planos de  $CuO_2$ . Depois, o monocristal foi girado para medir a susceptibilidade ac com o campo magnético dc paralelo aos planos de  $CuO_2$ .

O susceptômetro funciona com uma bobina principal e duas secundárias de maneira que a campo zero e com a amostra centrada, a força eletromotriz ( $fem$ ) induzida nas bobinas secundárias é zero. A amostra é presa a um suporte móvel que pode descer e subir acionada por um motor de passo. Quando o suporte se move entre as bobinas secundárias, a amostra desbalança o campo interno e induz nas bobinas uma

*fem*. A *fem* é um complexo e a parte real é proporcional a susceptibilidade ac e a parte imaginária a dissipação de energia.

As medidas foram realizadas a ZFC, ou seja, em primeiro lugar baixamos a temperatura do sistema até uma temperatura abaixo da transição supercondutora,  $T_c$ . No caso deste material, abaixo de  $85 K$ . Fixamos uma frequência do campo magnético ac, aplicamos o campo dc e medimos a susceptibilidade aumentando a temperatura. Repetimos esta operação para cada frequência utilizada.

### 3.3.2 Magnetização dc

As medidas de magnetização  $M(H, T)$  em função da temperatura e campo magnético foram feitas em um magnetômetro com sensor SQUID da Quantum Design, modelo *MPMS – 5*. Este magnetômetro pode fornecer um campo magnético entre  $-5,5T$  e  $5,5T$  e temperaturas entre  $1,8K$  e  $400K$ . Para realizar as medidas de  $M(H, T)$  utilizamos um comprimento de varredura da amostra de  $3cm$  (36 pontos por varredura e média de duas varreduras por medida), o que causa uma inhomogeneidade do campo da ordem de  $0,05\%$ .

Foram realizadas, nestes compostos, medidas de loops de magnetização em função do campo magnético dc aplicado a temperatura constante, loops de histerese. A amostra era colocada a uma temperatura dada e depois era medido o primeiro ponto sem campo aplicado. Depois era aplicado o campo magnético em intervalos fixos típicos de  $50 Oe$  e  $100 Oe$  sendo medida a magnetização cada vez que o campo atingia um valor dentro do intervalo. A operação era repetida, tanto quando o campo era incrementado como quando era diminuído, durante todo o laço de histerese.

## 3.4 Medidas Elétricas

### 3.4.1 Resistividade dc

Para realizar as medidas de transporte em função do campo e da temperatura no *Nb – Pt*, adaptamos o próprio magnetômetro MPMS-5 da Quantum Design para

este fim [17]. Este sistema possui um software com uma opção chamada EDC (External Device Control) que permite a abertura de uma “janela” para a introdução de programas externos e, ao mesmo tempo, utilizar seu controle de campo magnético e de temperatura, ficando o sensor SQUID sem uso. No lugar do suporte de amostras usual colocamos um suporte fixo com dez fios ligando a região da amostra com o exterior. Estes 10 fios foram conectados a uma caixa de distribuição de contatos contendo 10 terminais BNC. Os quatro fios que saem da amostra são ligados a 4 conectores BNC por onde é possível aplicar a corrente elétrica e medir a voltagem. A corrente elétrica foi aplicada usando uma fonte de corrente Keitley modelo 228A. A corrente era medida usando um multímetro digital Keitley modelo 196A e a voltagem usando um nanovoltímetro Keitley modelo 181. A ciclagem dos contatos era feita por um circuito de chaveamento acionado pelo trigger do computador. A resistividade era calculada pelo método de Van der Pauw [132]. O campo magnético era monitorado com os programas em EDC, assim como a aquisição dos dados.

### 3.4.2 Resistividade ac

Para as medidas de resistividade ac no  $Nb - Pt$  utilizamos o *PPMS - 9* da *Quantum Design*. Este sistema permite medir a resistividade ac em função da temperatura e campo magnético dc aplicado. Para isto, a amostra com os contatos prontos foi colocada no porta-amostras do *PPMS*, em que os quatro fios da amostra são soldados em quatro terminais. Por dois destes terminais é aplicada a corrente elétrica ac e, pelos outros dois, é medida a voltagem. As medidas foram realizadas utilizando uma frequência de  $7\text{ Hz}$  e corrente de  $5.14\text{ mA}$ .



# Capítulo 4

## Resultados experimentais no Bi(2212)

### 4.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os principais resultados experimentais obtidos das medidas de susceptibilidade ac,  $\chi(H, T, \nu, h_{ac})$ , em função do campo magnético dc aplicado,  $H$ , da temperatura,  $T$ , da frequência,  $\nu$ , e amplitude do campo magnético ac,  $h_{ac}$ . Como foi descrito no capítulo 3, para estas medidas usamos o susceptômetro do *PPMS* – 9 da Quantum Design em que os campos magnéticos dc e ac são coaxiais. Utilizando as duas configurações descritas anteriormente, foram aplicados estes campos tanto em forma paralela ao eixo  $c$  como também paralelo aos planos  $ab$  do monocristal de *Bi(2212)*. Das medidas com campos paralelos ao eixo  $c$  detectamos a presença de um pico na parte imaginária das medidas e dois picos, quando os campos foram aplicados paralelos aos planos  $ab$ . Neste capítulo mostramos estes picos, sua dependência com o campo magnético dc, temperatura, amplitude e frequência do campo magnético ac e discutimos sua origem (vórtices Abrikosov ou vórtices Josephson).

Apresentamos, também, resultados experimentais das medidas de magnetização dc,  $M(H, T)$ , em função do campo magnético dc aplicado,  $H$ , e da temperatura,  $T$ . Usamos para estas medidas o magnetômetro com sensor *SQUID MPMS* – 5 da Quantum Design.

A partir destes resultados experimentais construímos um diagrama  $H \times T$  e calculamos a energia de ativação das panquecas de vórtices e dos vórtices Josephson.

## 4.2 Susceptibilidade ac do $Bi(2212)$ - $H//h_{ac}//c$

A amostra que usamos foi um monocristal de  $Bi(2212)$  de boa qualidade crescido no nosso laboratório, ver capítulo 3. As principais características deste monocristal podem ser verificadas nas suas caracterizações iniciais depois de um tratamento térmico de  $400^\circ C/10$  horas.

Da susceptibilidade ac a campo magnético DC zero em função da temperatura,  $\chi(T)$ , obtivemos a temperatura de transição,  $T_c = 85K$ , com uma largura de transição bastante estreita,  $\Delta T_c = 1.5K$ , figura 4.1. A largura da transição,  $\Delta T_c$ , a definimos como o intervalo de temperatura compreendido entre o 90% e 10% do valor absoluto da parte real da susceptibilidade ac,  $|\chi'_{ac}|$ . Na parte real desta medida observa-se uma transição bastante regular, sem protuberâncias ou anomalias, que indica tratar-se de um monocristal bastante homogêneo.

Nos raios-x, figura 3.3, observa-se apenas reflexões de planos da família  $(0, 0, l)$  da fase 2212 e nenhuma reflexão devido à presença de alguma outra fase.

Medidas de magnetização em função do campo magnético [4] mostraram um segundo pico de magnetização a baixas temperaturas,  $T \sim 27K$ , típico neste tipo de supercondutores.

Trata-se, portanto, de um monocristal de uma única fase com largura de transição bem estreita, principais características de um monocristal de boa qualidade.

Como foi descrito anteriormente, as medidas de susceptibilidade ac foram realizadas a  $ZFC$  e  $FCC$  para vários campos dc e ac. A amplitude de oscilação do campo ac foi variada de  $1 Oe$  até  $15 Oe$  e a frequência de  $100 Hz$  até  $10 kHz$ . Neste capítulo nos concentramos nos resultados obtidos com uma amplitude de oscilação de  $10 Oe$  mas, nem por isso, deixamos de apresentar algumas medidas realizadas usando outros valores.

Começamos a apresentação de resultados com a susceptibilidade ac a campo

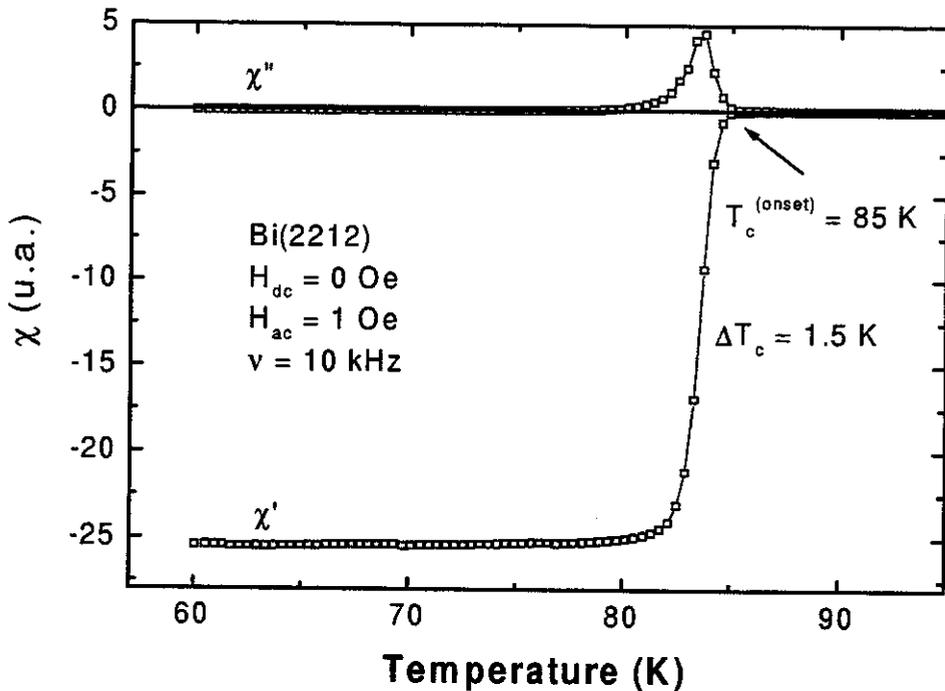


Figura 4.1: Susceptibilidade magnética ac em função da temperatura sem campo magnético dc aplicado. Campo magnético ac com amplitude de 1 Oe e frequência de 10 kHz aplicados paralelo ao eixo c.

magnético zero em função da temperatura,  $\chi(T)$ , figura 4.1. Na parte real da medida,  $\chi'(T)$ , com o aumento da temperatura, observa-se, como esperado, um decréscimo nas correntes de blindagem até o valor de zero para o estado normal.

Na parte imaginária,  $\chi''(T)$ , temos, por outro lado, um pico que chamamos de  $T_p$ , cujo máximo coincide com o ponto de inflexão que se observa na parte real. A formação deste pico deve-se à dissipação de energia devido à penetração do campo magnético ac no interior da amostra.

Como dissemos no capítulo 2, a interação do campo magnético ac será maior à medida que se aumente a temperatura, porque a que a penetração do campo mag-

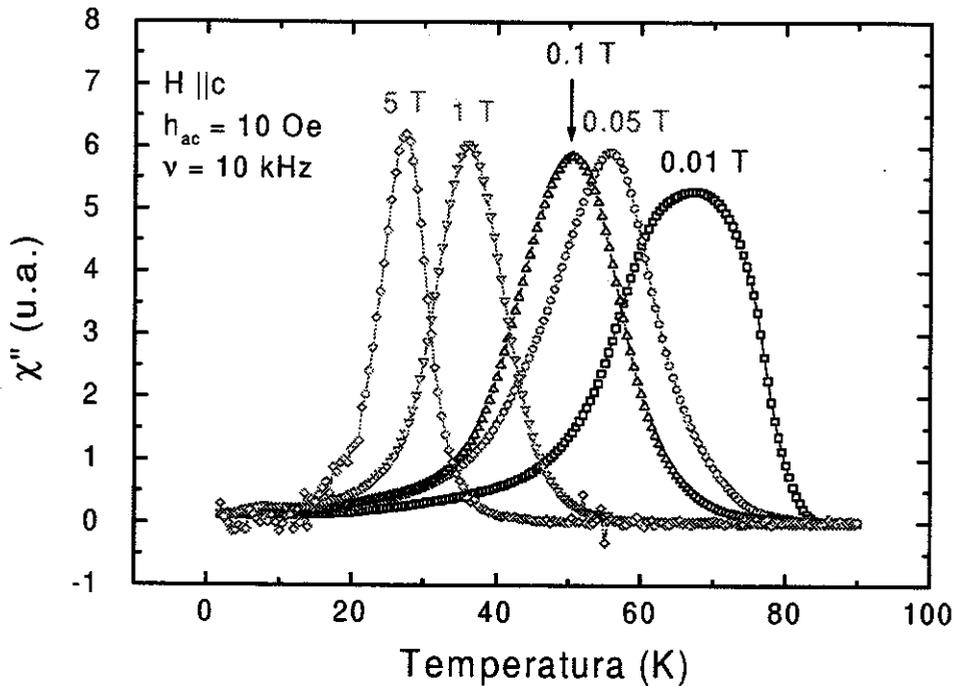


Figura 4.2: Parte imaginária da susceptibilidade ac em função da temperatura (ZFC) para diferentes campos magnéticos dc, amplitude do campo magnético ac 10 Oe e frequência de 10 kHz constantes.

nético ac é diretamente proporcional à resistividade do material,  $\delta = \sqrt{\frac{\rho(H,T)}{\nu}}$ . O pico  $T_p$  é atingido quando o campo magnético ac penetra por completo em uma das dimensões da amostra, no caso na espessura. A dissipação ocorre quando os vórtices movimentam-se depois de sair dos centros de ancoramento (*pinning*) e oscilam na frequência de oscilação do campo magnético ac. Depois de atingido o máximo de penetração,  $\delta = d$ , onde  $d$  pode ser, por exemplo, a espessura, a amostra começa a ficar transparente ao campo magnético ac e, portanto, experimenta-se uma queda na dissipação de energia.

Na figura 4.2 mostramos a parte imaginária da susceptibilidade ac,  $\chi''(H, T)$ , em

função da temperatura com a amplitude do campo magnético ac de 10 Oe e frequência de 10 kHz, para vários campos magnéticos dc,  $H = 0.01 T, 0.05 T, 0.1 T, 1 T$  e  $5 T$ . Com o aumento do campo magnético dc o pico  $T_p$  desloca-se para baixas temperaturas. Verifica-se, portanto, que o pico em  $T_p$  depende fortemente do campo magnético dc aplicado.

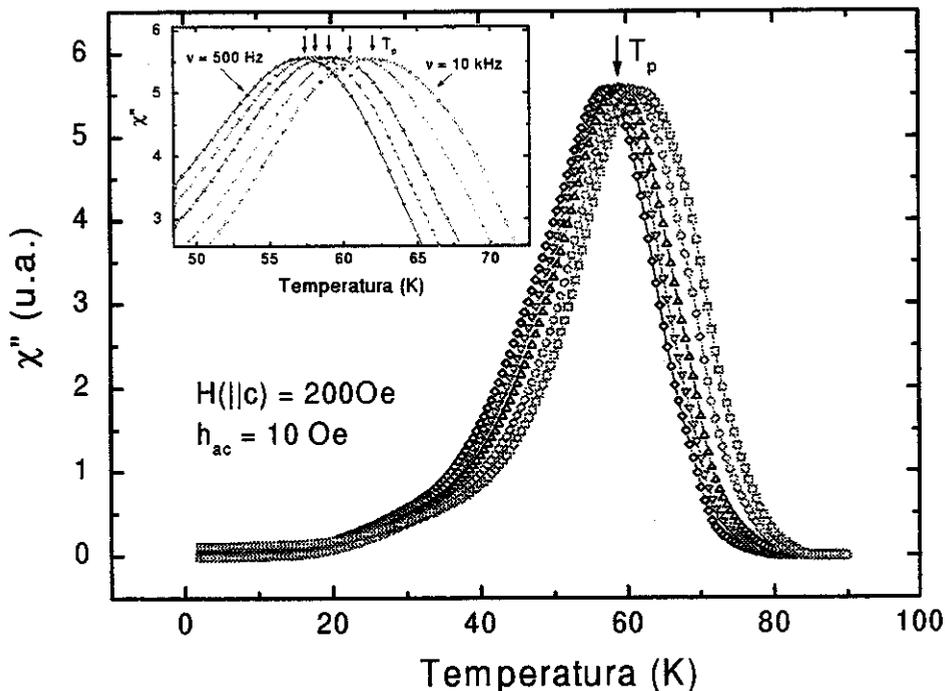


Figura 4.3: Parte imaginária da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura (ZFC) para um campo magnético dc de 200 Oe, campo magnético ac com amplitude de 10 Oe e frequências entre 500 Hz e 10 kHz, aplicados paralelo ao eixo c.

Na figura 4.3 mostramos, em detalhe, a parte imaginária da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura,  $\chi''(T)$ , para um campo magnético dc de 200 Oe, amplitude ac de 10 Oe e frequências de 500 Hz, 1 kHz, 2 kHz, 5 kHz e 10 kHz,

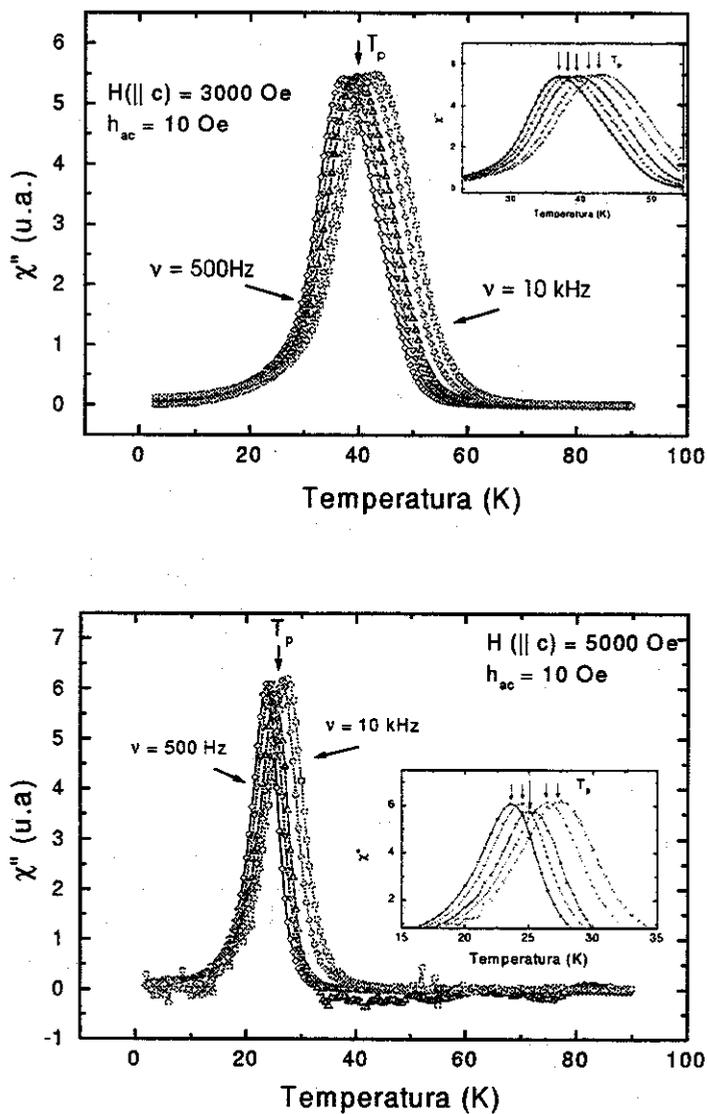


Figura 4.4: Parte imaginária da susceptibilidade ac em função da temperatura (ZFC) para dois diferentes campos magnéticos dc aplicados (3000 Oe e 5000 Oe), campo magnético ac com amplitude de 10 Oe e frequências entre 500 Hz e 10 kHz.

aplicados paralelo ao eixo  $c$ . Observa-se, no *inset* da figura 4.3, que a posição do pico  $T_p$  depende da frequência do campo magnético ac. Como foi mencionado, anteriormente, o pico em  $T_p$  ocorre quando o campo ac penetrou por completo em uma das dimensões da amostra, nesta configuração a largura,  $w$ . A penetração do campo magnético ac,  $\delta$ , depende da frequência,  $\nu$ , e da resistividade  $\rho(H, T)$  do material,  $\delta = \sqrt{\frac{\rho(H, T)}{\nu}}$ . É de se esperar que, para diferentes frequências, a penetração total do campo ac ocorra a diferentes temperaturas.

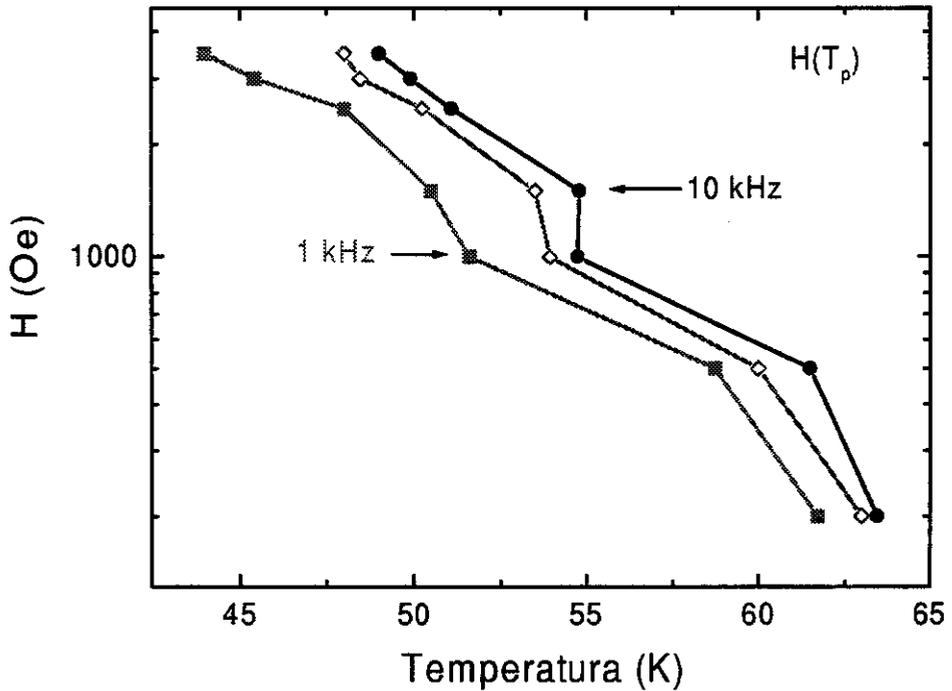


Figura 4.5: Posição do pico  $T_p$  no plano  $H$  vs  $T$  em função da frequência,  $\nu = 1$  kHz, 5 kHz e 10 kHz com amplitude de campo magnético ac de 10 Oe. (■)  $\nu = 1$  kHz e (●)  $\nu = 10$  kHz são indicados por setas, (◇)  $\nu = 5$  kHz entre elas.

A dependência de  $T_p(H)$  com a frequência foi observada para todos os campos medidos. Na figura 4.4, mostramos  $T_p(H)$  para mais dois campos magnéticos dc,

$H_{dc} = 3000 \text{ Oe}$  e  $5000 \text{ Oe}$ , mesmas freqüências e amplitude do campo magnético ac, mostradas na figura 4.3, verificando-se o mesmo comportamento.

Na figura 4.5 graficamos a dependência da posição do pico  $T_p$  obtido usando a configuração  $H_{dc} \parallel h_{ac} \parallel c$  em função do campo magnético dc aplicado para várias freqüências de campo magnético ac. Como foi observado, figura 4.2, a posição do pico  $T_p$  desloca-se para baixas temperaturas com o incremento do campo magnético dc e, para um valor de campo magnético qualquer, desloca-se para altas temperaturas com o aumento da freqüência. Mostram-se, para maior clareza, apenas três das freqüências utilizadas,  $\nu = 1 \text{ kHz}$ ,  $5 \text{ kHz}$  e  $10 \text{ kHz}$  e pode-se observar que existe um deslocamento quase paralelo entre elas.

Com a finalidade de se obter facilmente a posição mais correta do pico  $T_p$ ,  $\frac{d\chi''(T)}{dT} = 0$ , derivamos em função da temperatura a parte imaginária da susceptibilidade ac. Na figura 4.6 mostramos a derivada da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para vários campos magnéticos dc aplicados em forma paralela ao eixo  $c$ ,  $H_{dc} = 1500 \text{ Oe}$ ,  $H_{dc} = 3000 \text{ Oe}$  e  $H_{dc} = 10000 \text{ Oe}$ , amplitude ac de  $10 \text{ Oe}$  e freqüência de  $5 \text{ kHz}$ . Podemos ver nesta figura, para campos acima de  $3000 \text{ Oe}$  pelo menos, que a derivada é uma função suave que nos permite localizar, facilmente, o pico  $T_p(H)$ , indicado por uma seta na figura 4.6.

Inesperadamente, para campos menores do que  $H_{dc} = 1500 \text{ Oe}$ , observamos uma pequena protuberância, ver *inset* na figura 4.6. A temperatura em que acontece esta anomalia a chamamos de  $T^*$ . Para campos menores que  $H_{dc} = 1500 \text{ Oe}$ , pelo menos, não temos certeza deste valor limite porque não medimos no intervalo  $1500 \text{ Oe} < H < 3000 \text{ Oe}$ , esta anomalia persiste para todos os valores de amplitude de campo magnético ac e para qualquer freqüência medida.

Para campos magnéticos dc menores esta protuberância cresce, figura 4.7. Na figura 4.7 mostramos várias medidas realizadas para várias freqüências,  $\nu = 500 \text{ Hz}$ ,  $1 \text{ kHz}$ ,  $5 \text{ kHz}$  e  $10 \text{ kHz}$ , para um campo magnético dc de  $100 \text{ Oe}$  e amplitude ac de  $10 \text{ Oe}$ . Observa-se que a dependência da posição da anomalia em  $T^*$  com a freqüência é pequena, muito menor que a dependência com a freqüência observada na posição do pico  $T_p$ .

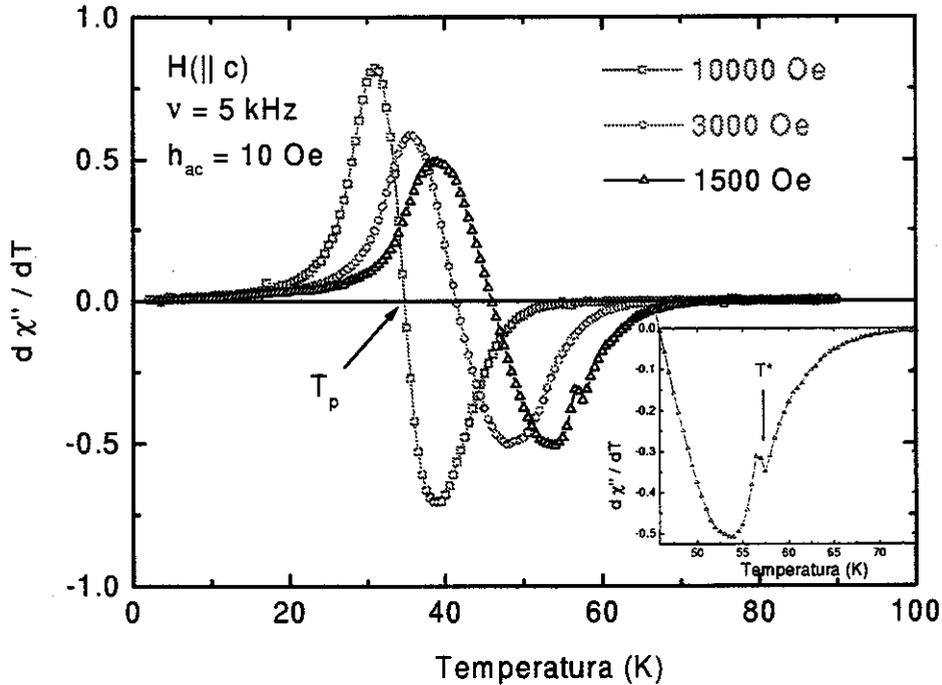


Figura 4.6: Derivada em função da temperatura da parte imaginária da susceptibilidade magnética ac para diferentes campos magnéticos dc aplicados (10000 Oe, 3000 Oe e 1500 Oe), com campo magnético ac com amplitude de 10 Oe e frequência de 5 kHz.

Na figura 4.8 mostramos a derivada da parte imaginária da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para um campo magnético dc de 200 Oe paralelo ao eixo  $c$  mas, desta vez, para várias amplitudes de campo magnético ac, de 1 Oe até 10 Oe,  $\Delta h_{ac} = 1 \text{ Oe}$ , frequência de 5 kHz. Podemos observar que o pico  $T_p$ ,  $\frac{d(\chi'')}{dT} = 0$  desloca-se para temperaturas maiores, de  $\sim 60\text{K}$  para  $\sim 65\text{K}$ , com a diminuição da amplitude de oscilação do campo ac, de 10 Oe para 1 Oe, como era de se esperar. Com o aumento de  $h_{ac}$  a energia efetiva do centro de ancoramento (*pinning*)  $U_{eff}$  diminui, permitindo o desancoramento (*depinning*) dos vórtices

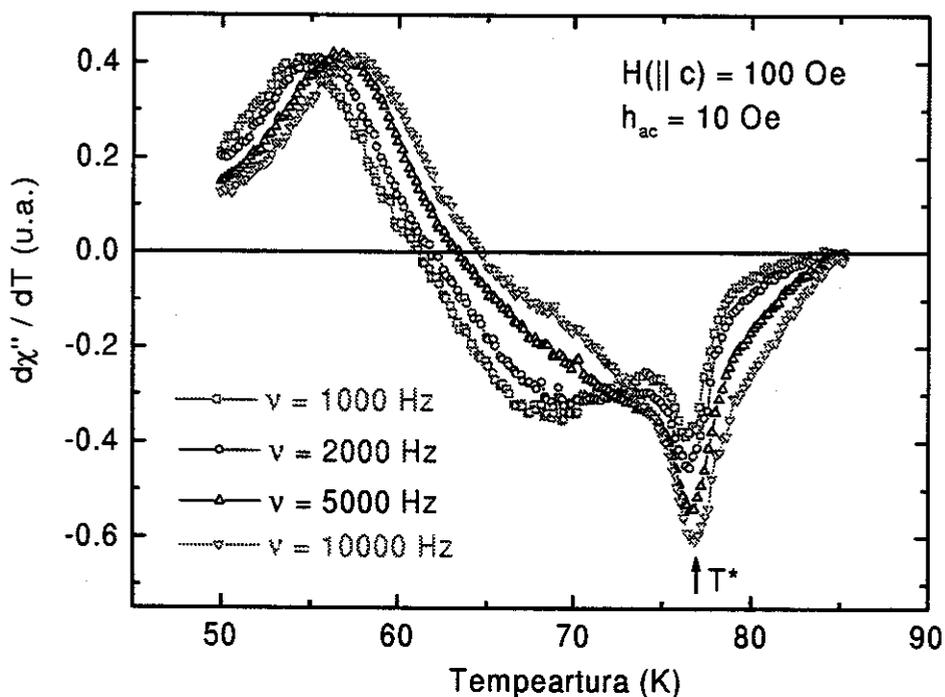


Figura 4.7: Derivada da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para um campo magnético dc de 100 Oe aplicado paralelo ao eixo  $c$ , amplitude do campo ac de 10 Oe e frequências entre 1000 Hz e 10000 Hz.

por flutuações térmicas a temperaturas mais baixas.

No caso do pico  $T^*$ , observa-se uma variação pequena na posição da anomalia,  $\Delta T \sim 0,75$  K, com a diminuição da amplitude do campo magnético ac, de 10 Oe para 1 Oe. A dependência da anomalia com a amplitude do campo magnético  $h_{ac}$  mostra-se mais intensa que a sua dependência com a frequência do campo magnético  $h_{ac}$ , figuras 4.8 e 4.7.

Na figura 4.9 graficamos a posição da anomalia em  $T^*$  em função do campo magnético dc, para uma amplitude de 10 Oe e para várias frequências do campo magnético ac. Observa-se que a dependência com a frequência aumenta com o au-

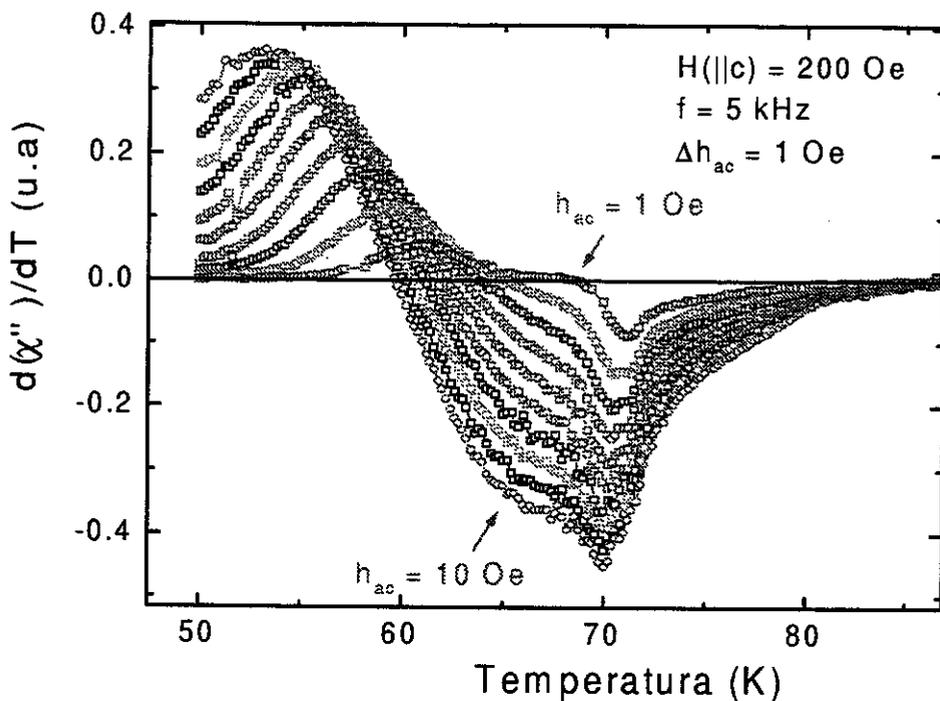


Figura 4.8: Derivada da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura para um campo magnético dc de 200 Oe aplicado paralelo ao eixo  $c$ , frequência de 5 kHz e amplitudes do campo magnético ac de 1 Oe até 10 Oe com intervalo de 1 Oe.

mento do campo dc. Na derivada da magnetização dc observamos um pico que coincide com  $T^*$  que será mostrado na seguinte seção.

### 4.3 Magnetização dc

A magnetização,  $M(H, T)$ , foi medida aumentando e diminuindo o campo magnético dc, ZFC, a temperatura constante ou aumentando e diminuindo a temperatura, ZFC e FCC, a campo magnético dc constante. Em qualquer um dos casos, a mag-

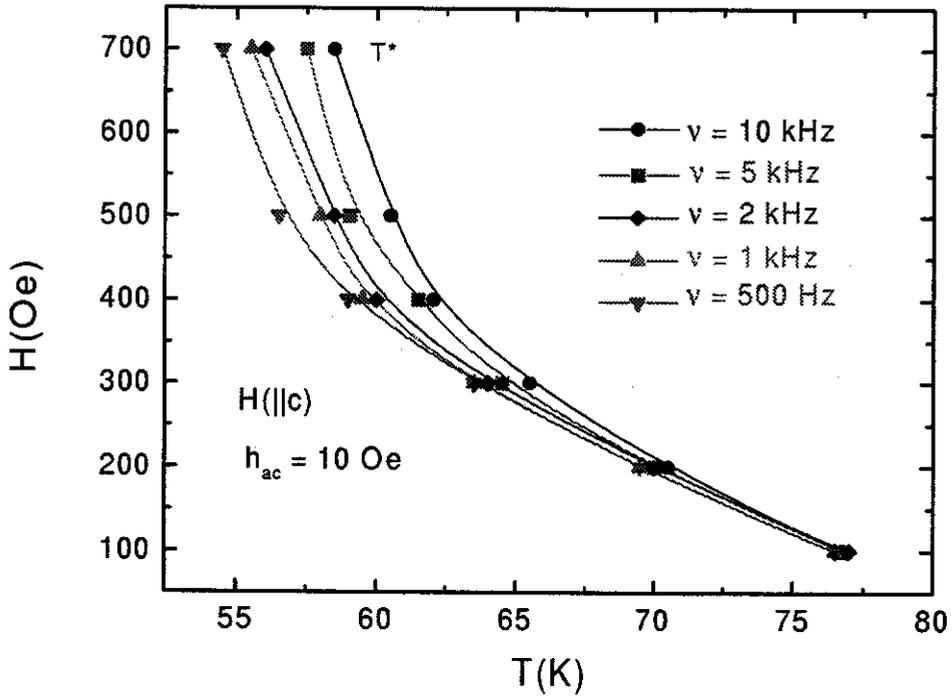


Figura 4.9:  $T^*$  em função do campo magnético dc e da frequência do campo magnético ac.

netização,  $M(H, T)$ , começa a ser medida aumentando a temperatura ou o campo magnético dc até um certo valor em que a magnetização é reversível. Quando se diminui a temperatura ou o campo magnético dc, a magnetização medida,  $M(H, T)$ , é reversível até um certo valor de campo magnético ou temperatura. A parte em que ambas as curvas se sobrepõem é chamada de região reversível, ( $T > T_{IRR}$ ) e ( $H > H_{IRR}$ ), figura 4.10 e, a partir do momento em que elas se separam, é chamada de região irreversível, ( $T < T_{IRR}$ ) e ( $H < H_{IRR}$ ), figura 4.10. Adotamos como critério para definir  $H_{IRR}$  e  $T_{IRR}$ , o ponto em que as curvas se separam em um 1% do seu valor de magnetização, ( $\Delta M/M = 1\%$ ). Todas as medidas de magnetização neste monocristal foram realizadas com o campo magnético dc paralelo ao eixo  $c$  do

monocristal.

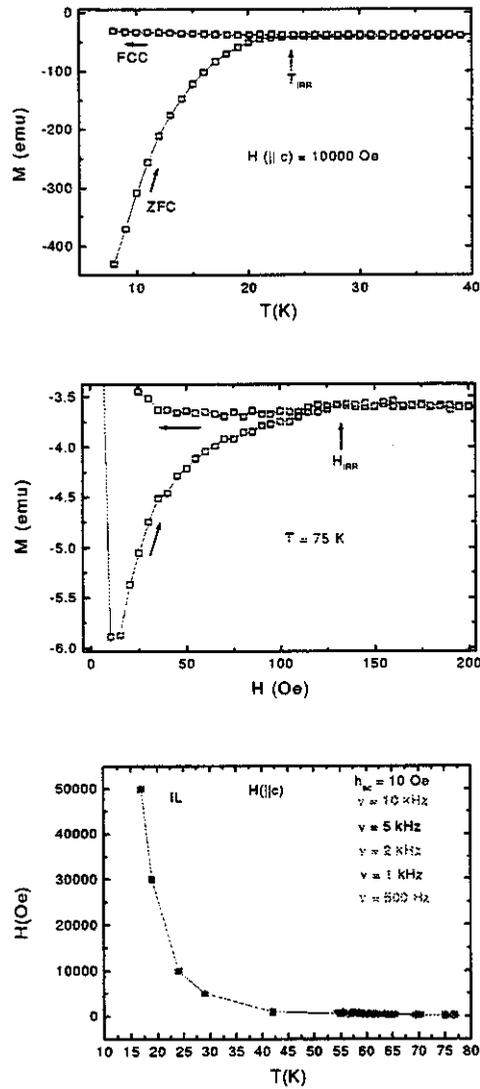


Figura 4.10: Momento magnético dc,  $M(H, T)$ ,  $H = 10000$  Oe e  $T = 75$  K respectivamente. Utilizando  $\Delta M/M \sim 1\%$ , obtivemos a “linha de irreversibilidade” ( $IL$ ) mostrada na parte inferior.

A figura 4.10 mostra uma destas medidas de magnetização dc em função da tem-

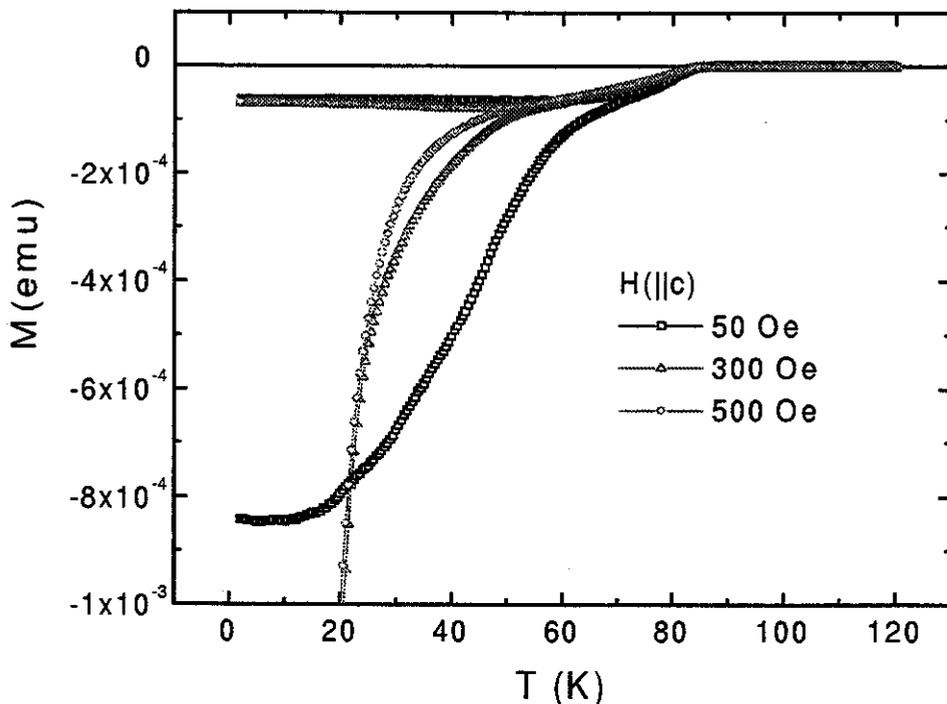


Figura 4.11: Momento magnético dc (*ZFC - FCC*) em função da temperatura para vários campos magnéticos dc,  $H = 50 \text{ Oe}$ ,  $300 \text{ Oe}$  e  $500 \text{ Oe}$ .

peratura para um campo magnético constante de  $10000 \text{ Oe}$ . Encontramos que, para este valor de campo magnético dc, a irreversibilidade magnética começa aproximadamente em  $24 \text{ K}$ ,  $T_{IRR} \sim 24 \text{ K}$ . Na figura 4.10 mostramos também a magnetização dc em função do campo magnético dc aplicado para uma temperatura de  $75 \text{ K}$ ,  $H_{IRR} \sim 130 \text{ Oe}$ . Destes dois tipos de medidas e utilizando o critério  $\Delta M/M \sim 1\%$  em ambos os casos determinamos a “linha de irreversibilidade”, figura 4.10. Rigorosamente, a “linha de irreversibilidade” não existe como tal, mas dá uma idéia aproximada da separação entre a região irreversível e reversível.

Na figura 4.11 mostramos a magnetização em função da temperatura para três campos magnéticos dc,  $H = 50 \text{ Oe}$ ,  $300 \text{ Oe}$  e  $500 \text{ Oe}$ . Na derivada da magnetização,

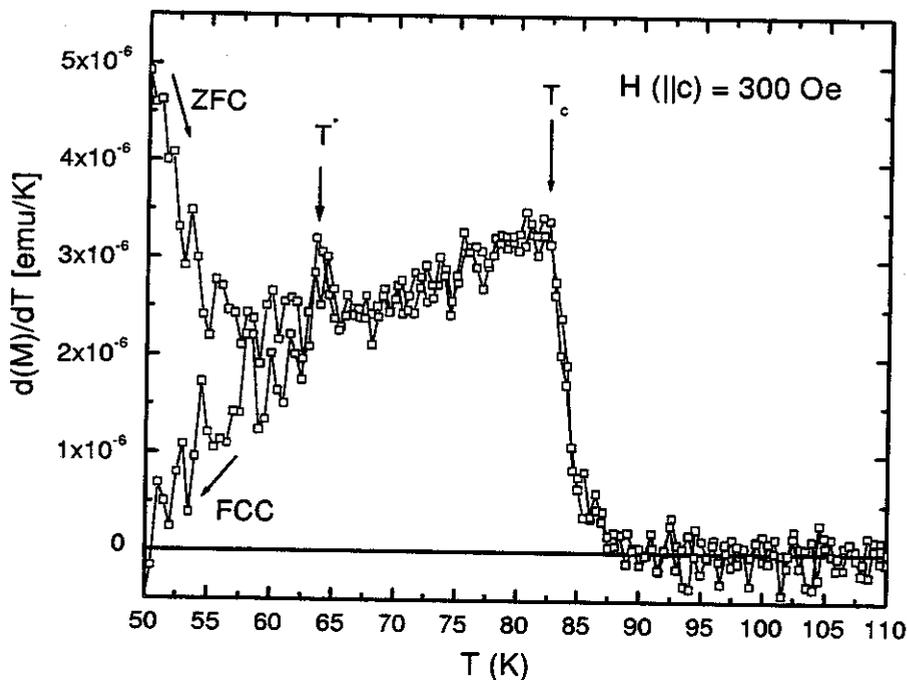


Figura 4.12: Derivada do momento magnético em função da temperatura para  $H = 300$  Oe. A figura mostra a posição da anomalia em  $T^*$  e a transição supercondutora em  $T_c$ .

$dM(T)/dT$ , observamos um salto em  $T^*$  bem abaixo de  $T_c$ ,  $T \ll T_c$ , ver figura 4.12. A temperatura em que este salto ocorre coincide com a temperatura  $T^*$  da anomalia observada na derivada da susceptibilidade ac,  $d\chi''/dT$ , evidenciando que a anomalia observada em  $T^*$  é relacionada ao salto experimentado na magnetização dc, figura 4.13.

Em supercondutores de alta temperatura crítica, HTS, devido às fortes flutuações térmicas, foi prevista a ocorrência de uma transição de fase da fusão da rede de vórtices em  $H_m(T) \ll H_{c2}(T)$  [137, 138], onde  $H_m(T)$  é o campo magnético de fusão da rede ou de *melting*.

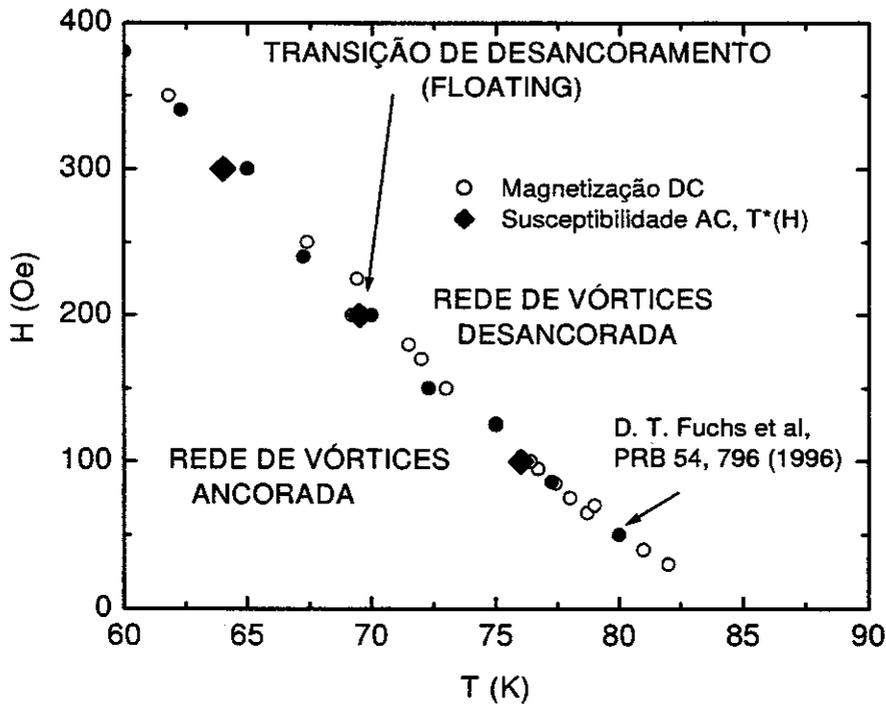


Figura 4.13: Plano  $H \times T$  mostrando a posição de  $T^*$ . ( $\circ$ ) obtido da derivada da magnetização DC, ( $\blacklozenge$ ) medidas de susceptibilidade ac com  $\nu = 1\text{kHz}$  e amplitude de de  $10\text{Oe}$  e ( $\bullet$ ) medidas de magnetização dc [139].

Nesta região,  $T^* < T_{c2}$  e  $H \ll H_{c2}$ , foi observado por Zeldov et al. [140] um pequeno salto na magnetização,  $\Delta M(H, T) \sim 0.2\text{G}$ , em medidas que foram realizadas usando micro sensores Hall. Este resultado foi interpretado como se tratando de uma transição de fusão da rede de vórtices de primeira ordem.

Outra explicação alternativa deste salto na magnetização é que esta se deva a um desacoplamento da rede de vórtices da rede atômica, atingindo a rede de vórtices um estado mais ordenado [141]. Esta transição é conhecida como *floating transition* e foi proposta, inicialmente, por Nelson e Halperin [142]. Esta fase de vórtices devia estar situada entre uma fase de sólido de vórtices aprisionados e uma fase de líquido

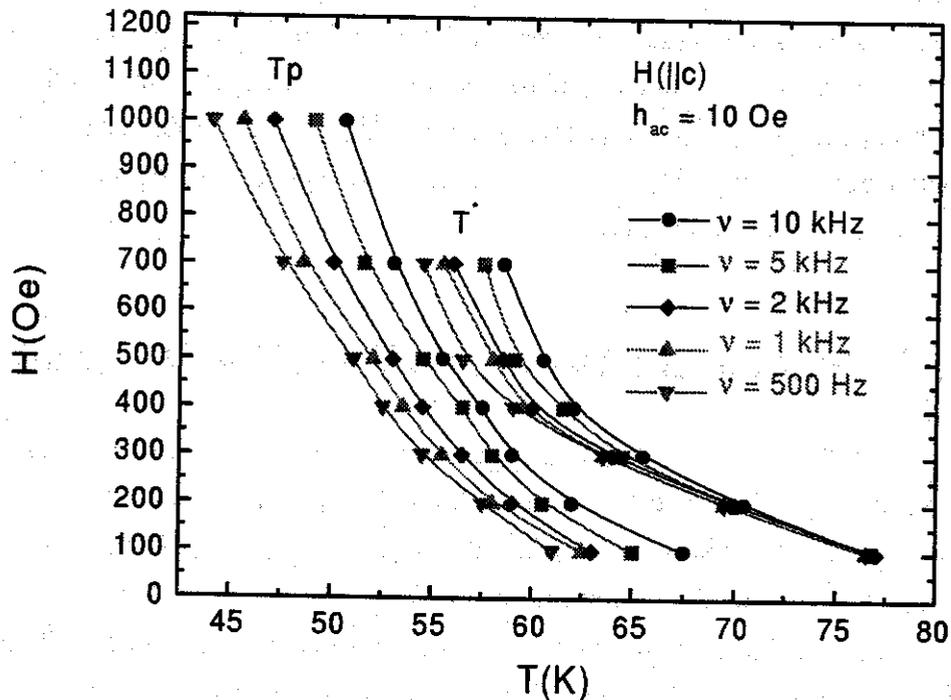


Figura 4.14:  $T^*$  e  $T_p$ , em função do campo magnético dc e da temperatura para várias frequências.

de vórtices [142, 143].

Na figura 4.13 mostramos a posição de  $T^*$  obtida das medidas de magnetização dc e de susceptibilidade ac para uma frequência de  $1\text{kHz}$  e amplitude de  $10\text{Oe}$ , assim como os resultados de Fuchs et al. [139]. A coincidência destes três resultados é evidente. Seguindo a interpretação de Kopelevich e Esquinazi, a linha sobre  $H(T^*)$  separa duas regiões, uma em que a rede de vórtices se encontra ancorada ou aprisionada de uma outra em que a rede se encontra desancorada. Sobre esta linha ocorre a transição de *floating* em que a rede desancora passando para um estado de maior ordem.

Na figura 4.14 mostramos a posição de  $T_p$  e de  $T^*$  obtidas para vários campos

magnéticos e várias frequências das medidas de susceptibilidade ac. Observa-se, em todos os casos, que para um campo magnético fixo,  $T^*$  é maior que  $T_p$ . Observa-se também um deslocamento paralelo dos valores de  $T_p(\nu)$ , em bom acordo com o comportamento esperado para o desancoramento das panquecas de vórtices. Finalmente, para campos baixos,  $H_{dc} \leq 200 \text{ Oe}$ ,  $T^*(\nu)$  não depende da frequência utilizada, isto dentro da resolução da medida.

#### 4.4 Susceptibilidade ac do Bi(2212)-H// $h_{ac}$ //ab

Medimos, neste monocristal, a susceptibilidade magnética ac,  $\chi(H, T, \nu, h_{ac})$ , com os campos magnéticos dc e ac paralelos aos planos  $ab$ . Para isto giramos a amostra dentro do suporte em torno de  $90^\circ$  e esta configuração foi mantida até completar todas as medidas apresentadas aqui.

Como se pode ver na figura 4.15, só o fato de girar a amostra  $90^\circ$  permite observar claramente dois picos de dissipação na parte imaginária da susceptibilidade magnética ac. O pico a baixas temperaturas o chamamos de  $T_x$  e o pico a altas temperaturas o identificamos como  $T_p$ .

Neste caso, o campo magnético dc penetra o interior do monocristal quase em forma paralela aos planos  $ab$ . É de se esperar, devido à falta de um alinhamento perfeito entre o campo magnético e a amostra, que exista uma componente de campo perpendicular aos planos  $ab$ . O mesmo podemos afirmar em relação ao campo magnético ac. A componente paralela ao eixo  $c$  permite a aparição do pico  $T_p$ , devido ao desancoramento das panquecas de vórtices.

O pico a baixas temperaturas,  $T_x$ , deve-se à interação da componente paralela aos planos  $ab$ . Neste caso, o campo magnético penetra entre os planos  $ab$  ao longo da amostra, na forma de vórtices Josephson. O desalinhamento que existe entre a amostra e o campo aplicado faz que o campo magnético corte os planos de  $\text{CuO}_2$ , formando-se, nestes planos, panquecas de vórtices. Assim, a penetração do campo se dá com a formação de algumas panquecas sobre os planos  $ab$ , unidos por cordas de campo magnético ou vórtices Josephson. A interação do campo ac sobre os

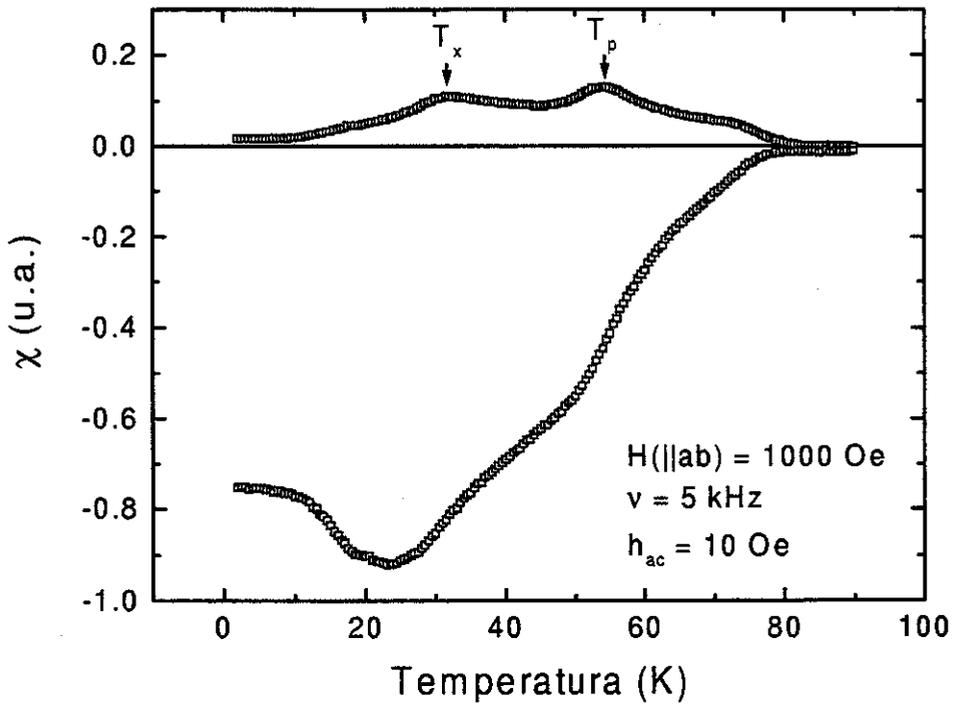


Figura 4.15: Parte real e imaginária da susceptibilidade ac em função da temperatura (ZFC), campo magnético dc de 1000 Oe, campo magnético ac com amplitude de 10 Oe e frequência de 5 kHz aplicados paralelos aos planos ab.

vórtices Josephson, como no caso das panquecas de vórtices, também dissipa energia. A dissipação ocorre com o desancoramento dos vórtices Josephson, devido às flutuações térmicas a baixas temperaturas, dando lugar à formação do pico em  $T_x$ .

Nas medidas de  $\chi(H, T, \nu, h_{ac})$  realizadas a ZFC e FCC, observa-se na parte real,  $\chi'(H, T, \nu, h_{ac})$ , que para baixas temperaturas estas medidas não coincidem, figura 4.16. A separação observada a baixas temperaturas,  $T \leq 30K$ , figura 4.16, é associada [145, 146] a correntes fluindo na direção  $c$  do monocristal ou entre planos. A ZFC o sistema é resfriado até  $T \sim 2K$  sem campo magnético e, quando é aplicado o campo magnético dc em forma paralela aos planos  $ab$ , este penetra em forma de vór-

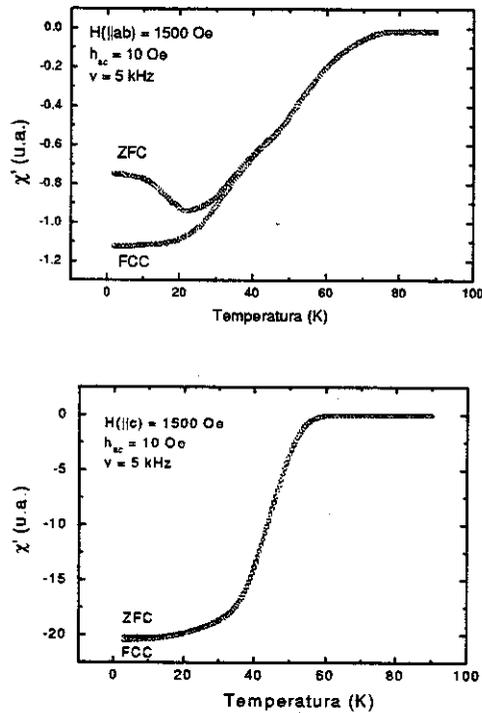


Figura 4.16: Parte real da susceptibilidade ac em função da temperatura (ZFC e FCC), campo magnético dc de 1500 Oe, campo magnético ac com amplitude de 10 Oe e frequência de 5 kHz aplicados paralelo aos planos *ab*.

tices Josephson. Devido ao desalinhamento entre a amostra e os campos magnéticos, o campo corta os planos supercondutores, formando-se também algumas panquecas, como foi descrito anteriormente. A baixas temperaturas, o campo magnético aloja-se fortemente nos centros de ancoramento de uma maneira deformada, não tendo uma direção preferencial definida. Quando aumentamos a temperatura ocorre lentamente o desancoramento devido às flutuações térmicas, aumentando, com isto, a correlação entre os vórtices Josephson e também, a corrente de blindagem resultante, paralela à direção *c*, até seu valor máximo próximo de  $T \sim 20$  K, figura 4.15. Na medida a FCC o campo magnético dc ou vórtices Josephson penetram bem mais correlacionados e alinhados entre si, porque, a altas temperaturas, encontram-se quase livres

dos centros de ancoramento. Com a diminuição da temperatura este alinhamento se mantém, observando-se, a baixas temperaturas, um comportamento mais suave nas correntes de blindagem.

Na figura 4.16 mostramos a parte real da susceptibilidade magnética ac a *ZFC* e *FCC* com campos magnéticos ac e dc paralelos ao eixo *c* da amostra. No caso, o campo magnético dc aplicado foi de 1500 *Oe* e o campo magnético ac 10 *Oe* com frequência de 5 *kHz*. Observa-se que existe uma boa superposição entre as curvas obtidas a *ZFC* e *FCC* ao longo de toda a faixa de temperaturas medidas, exceto a baixas temperaturas,  $T \leq 10 K$ . Como se pode observar nesta região,  $T \leq 10 K$ , na parte real da susceptibilidade, quando medida a *ZFC*, gera-se um sinal um pouco maior que quando a medida é realizada a *FCC*. O efeito a baixas temperaturas foi observado em todas as medidas realizadas na ampla faixa de campos magnéticos dc e ac utilizados, tanto para baixas frequências,  $\nu = 100 Hz$ , como para altas frequências,  $\nu = 10 kHz$ . Estimamos que este efeito deva ser causado por uma pequena falta de alinhamento entre os campos magnéticos com o eixo *c* da amostra e não com um possível comportamento bidimensional dos vórtices Abrikosov a baixas temperaturas. Devido a isto, deve existir alguma contribuição no sinal causado pelo desancoramento de vórtices Josephson.

Na figura 4.17 mostramos a parte imaginária destas medidas para dois campos magnéticos dc bem separados entre si,  $H_{dc} = 200 Oe$  e  $H_{dc} = 3000 Oe$ , para várias frequências compreendidas entre  $\nu = 500 Hz$  e  $\nu = 10 kHz$ . Cabe mencionar que este conjunto de medidas sempre foi realizado no intervalo de frequências de  $\nu = 100 Hz$  e  $\nu = 10 kHz$ , com os seguintes valores discretos:  $\nu = 100 Hz$ , 200 *Hz*, 500 *Hz*, 1 *kHz*, 2 *kHz*, 5 *kHz* e 10 *kHz*. Ocasionalmente, medimos algum outro valor, *p.e.*, 700 *Hz* e 7 *kHz*. Na figura 4.17 mostramos estas medidas para 4 frequências diferentes,  $\nu = 500 Hz$ , 1 *kHz*, 5 *kHz* e 10 *kHz*, com campo dc de 200 *Oe* e para 3 frequências,  $\nu = 2 kHz$ , 5 *kHz* e 10 *kHz*, no caso do campo dc ser de 3000 *Oe*.

Na figura 4.17 observa-se como o pico  $T_p$  passa de  $\sim 62K$  a  $H_{dc} = 200 Oe$ , para  $\sim 46K$  a  $H_{dc} = 3000 Oe$ , enquanto  $T_x$  permanece constante,  $T_x \sim 30K$ . Podemos

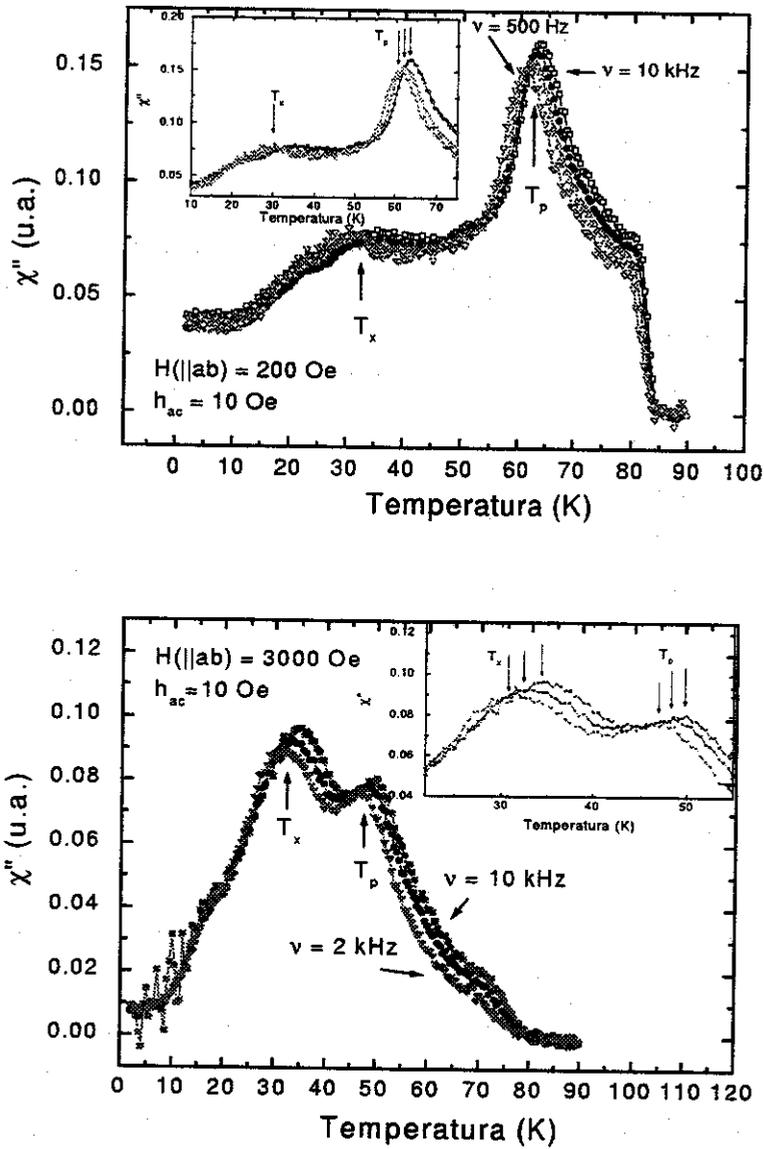


Figura 4.17: Parte imaginária da susceptibilidade magnética ac em função da temperatura (ZFC) para dois campos magnéticos dc (200 Oe e 3000 Oe), campo magnético ac com amplitude de 10 Oe e frequências de 200 Hz até 10 kHz.

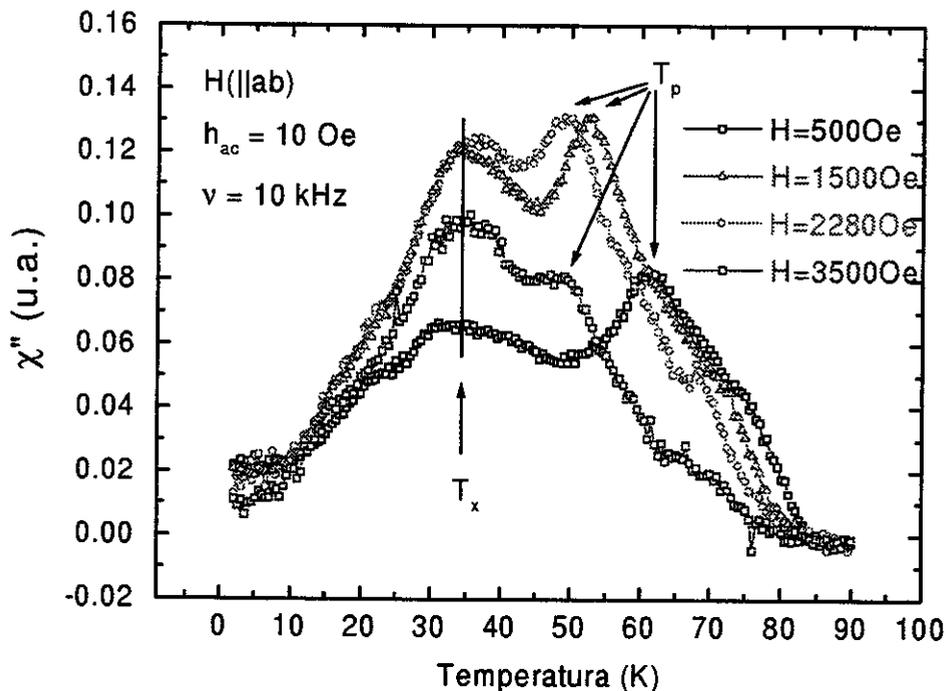


Figura 4.18: Parte imaginária da susceptibilidade ac em função da temperatura (ZFC) a diferentes campos magnéticos dc aplicados e amplitude do campo magnético ac de 10 Oe e frequência de 10 kHz constantes.

observar, também, que a intensidade relativa do pico  $T_p$  diminui em relação à intensidade do pico  $T_x$ , com o incremento do campo magnético dc. No *inset* da medida a  $H_{dc} = 200$  Oe, parte superior da figura 4.17, podemos observar que  $T_x$  depende da frequência do campo magnético ac. O pico em  $T_x$  desloca-se para temperaturas mais altas com o aumento da frequência. Este efeito pode ser observado, claramente, a campos mais altos, *inset* da medida a  $H_{dc} = 3000$  Oe, figura 4.17, o que evidencia um aumento na energia de ativação deste pico,  $T_x$ , como veremos mais adiante.

Por outro lado,  $T_x$ , foi apenas observado a baixos campos magnéticos dc,  $H_{dc} \leq 300$  Oe [2]. No nosso caso foi possível observar a ocorrência deste pico até um

campo magnético de  $H_{dc} \sim 4700 \text{ Oe}$ , em que o pico  $T_p$  começa a se sobrepôr acima do pico  $T_x$ , ocultando-o. A nosso modo de ver, estas diferenças podem estar refletindo a qualidade das amostras utilizadas.

Na figura 4.18 apresentamos algumas medidas da susceptibilidade ac, parte imaginária, para vários campos magnéticos dc paralelos aos planos  $ab$ ,  $H_{dc} \parallel ab = 500 \text{ Oe}$ ,  $1500 \text{ Oe}$ ,  $2280 \text{ Oe}$  e  $3500 \text{ Oe}$ , amplitude de campo magnético ac de  $10 \text{ Oe}$  e frequência de oscilação de  $10 \text{ kHz}$ . Na figura 4.18 podemos observar que o pico  $T_p$  desloca-se para baixas temperaturas a medida que se incrementa o campo magnético dc. Isto não ocorre com o pico  $T_x$ , para uma frequência fixa, mantendo-se sempre na mesma temperatura,  $T_x \sim 33\text{K}$ , mostrando-se independente do campo magnético dc aplicado.

Em resumo, como foi visto até aqui, (i) os picos  $T_x$  e  $T_p$  mostraram dependência com a frequência do campo magnético ac aplicado, ver figuras 4.3, 4.4 e 4.17. No caso do pico em  $T_x$ , esta é a primeira vez que se observa esta dependência [5]. Por outro lado,  $T_x \sim 33\text{K}$ , para um valor fixo de frequência, não mostra ter dependência com o campo magnético dc aplicado, (ii)  $T_p$  mostrou ter forte dependência com o campo magnético dc aplicado e com a frequência do campo magnético ac.

É claro até aqui que a natureza dos dois picos,  $T_x$  e  $T_p$ , é diferente, sendo que  $T_p$  tem sua origem na dissipação de energia nos planos  $ab$ , devido ao desancoramento de panquecas de vórtices, e  $T_x$  tem sua origem na dissipação de energia entre os planos  $ab$ , devido ao desancoramento de vórtices Josephson [1].

## 4.5 Energia de Ativação

A energia térmica tem grande influência nos processos dissipativos em materiais supercondutores de alta temperatura. A ativação térmica faz com que os vórtices adquiram energia suficiente para pular a barreira de potencial que os prendem em centros de aprisionamento [147]. Não havendo corrente elétrica fluindo no supercondutor, a probabilidade de um vórtice saltar de um centro de aprisionamento para outro vizinho é igual em todas as direções. A energia da barreira de potencial que

prendem os vórtices é  $U_o$ . A energia que tem que ser entregue ao sistema para provocar o desancoramento dos vórtices pode ser escrita como,

$$\ln \nu = \ln \nu_o - \frac{U_o}{k} \frac{1}{T} \quad (4.1)$$

onde  $\nu_o$  é a frequência característica da vibração da linha de fluxo e  $k$  é a constante de Boltzmann.

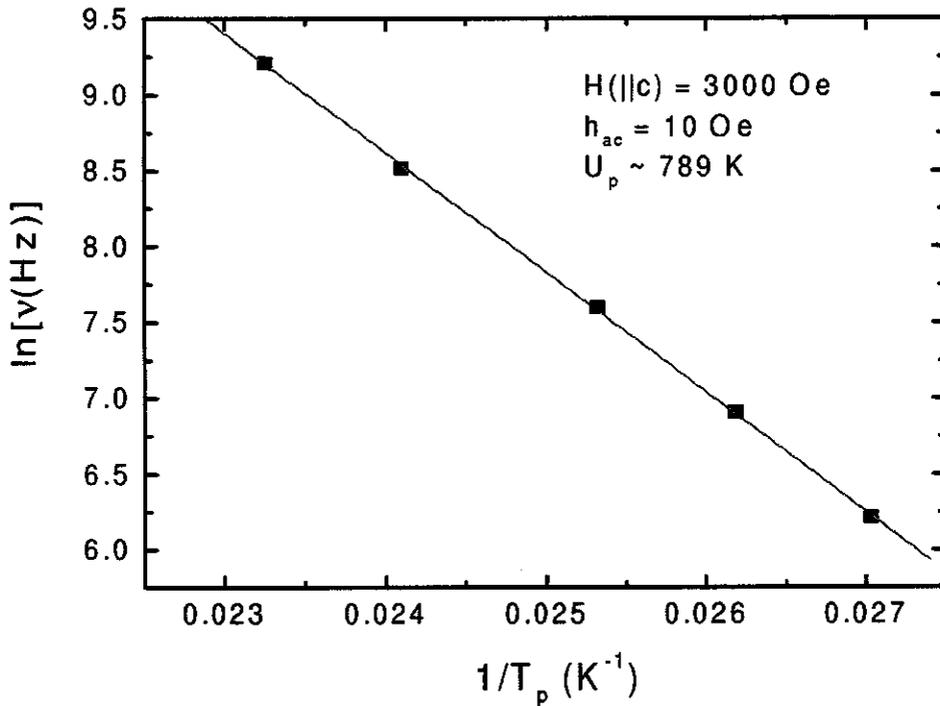


Figura 4.19: Obtenção da energia de ativação  $U_p$ , a partir do gráfico de  $\ln \nu$  vs  $1/T$ . O campo magnético dc aplicado paralelo ao eixo c da amostra.

Para a obtenção da energia de ativação dos vórtices,  $U_o$ , a partir da susceptibilidade ac, primeiro encontramos para cada uma das frequências utilizadas a posição do pico,  $T_x$  ou  $T_p$ , no eixo de temperaturas. Graficamos estes valores na forma de Arrhenius,  $\ln \nu$  vs  $1/T$ , e calculamos, por regressão linear, a melhor reta que passe

por estas coordenadas. A inclinação da reta dá a energia de ativação  $U_o$  dos vórtices em Kelvin,  $K$ .

Na figura 4.19 mostramos uma regressão linear realizada a partir dos valores de  $\ln\nu$  vs  $1/T$  do pico  $T_p$  para um campo magnético dc de 3000 Oe paralelo ao eixo  $c$  e campo magnético ac de 10 Oe. O valor que obtivemos no caso foi de  $U_o \sim 789K$ . Vemos que a regressão linear tem um bom ajuste e que esta passa bem acima dos valores experimentais. O coeficiente da regressão linear é  $R = 0.99988$ , que dá um erro na obtenção da energia de ativação menor que 1%,  $\%Err < 1\%$ . Este comportamento se obteve sempre que o campo magnético dc aplicado foi paralelo ao eixo  $c$  da amostra.

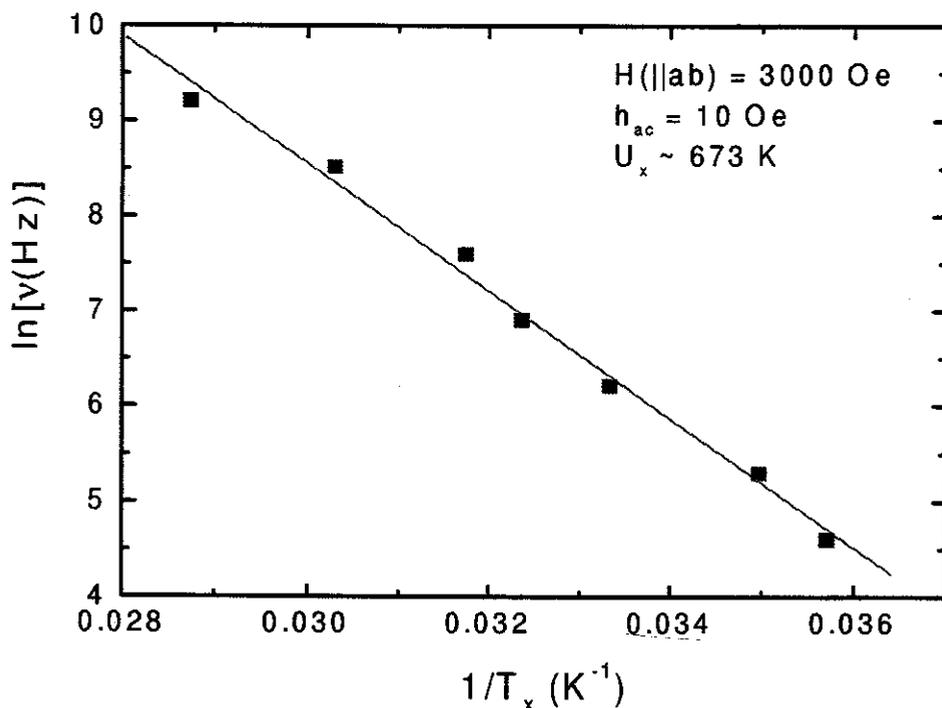


Figura 4.20: Obtenção da energia de ativação  $U_x$ , a partir do gráfico de  $\ln\nu$  vs  $1/T$ . O campo magnético dc aplicado paralelo aos planos da amostra.

A figura 4.20 mostra este ajuste,  $R = 0.99565$ ,  $\%Err < 4\%$ , para o pico  $T_x$ , no caso de um campo dc de 3000 Oe paralelo aos planos  $ab$  e um campo ac de 10 Oe. A energia de ativação obtida para este caso foi  $U_x \sim 673K$ .

Na figura 4.21, graficamos a energia de ativação dos vórtices panquecas em função do campo magnético dc quando aplicado paralelo ao eixo  $c$ , para dois campos magnéticos ac diferentes, 1 Oe e 10 Oe. Observa-se, nos dois casos, que a energia de ativação decresce com o incremento do campo magnético dc. Este comportamento é esperado devido à diminuição da corrente crítica,  $J_c$ , com o aumento do campo magnético dc.

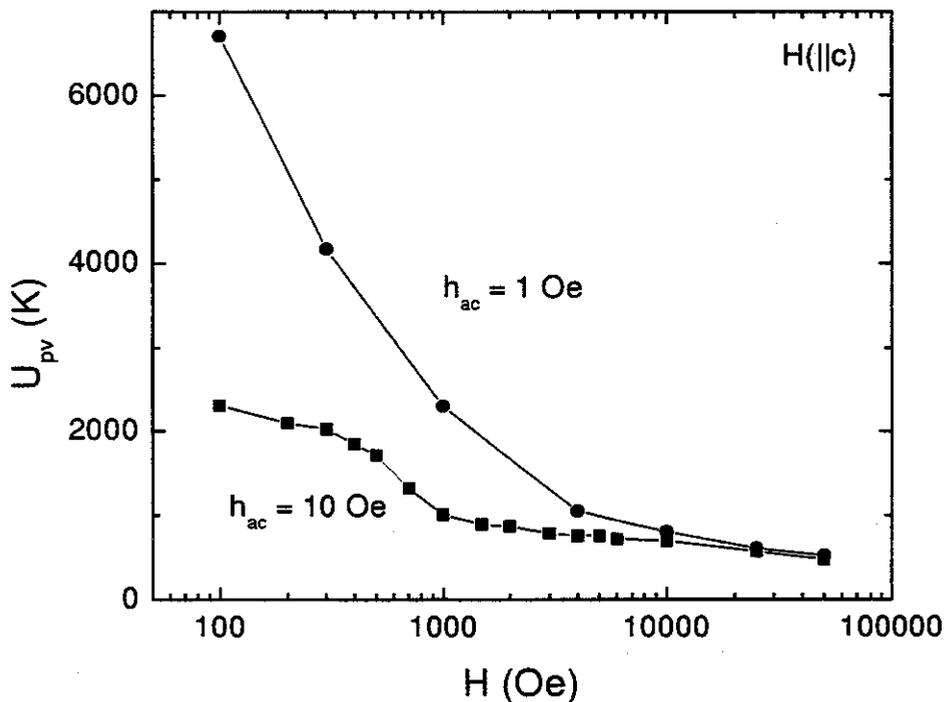


Figura 4.21: Energia de ativação das panquecas de vórtices em função do campo magnético dc aplicado paralelo ao eixo  $c$ , campo magnético ac com amplitude de 1 Oe e 10 Oe.

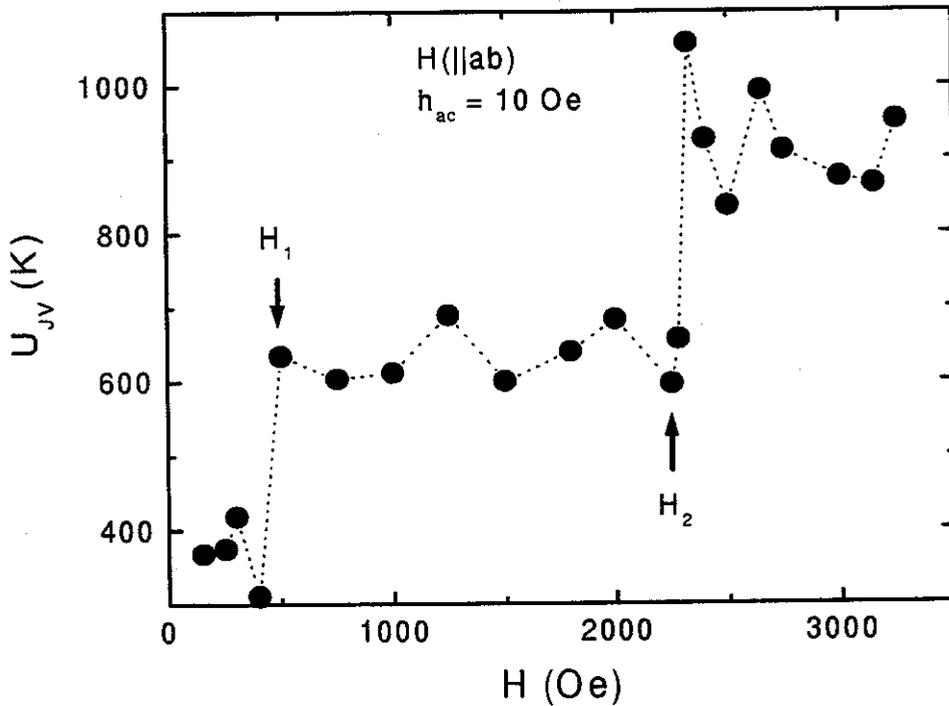


Figura 4.22: Energia de ativação dos vórtices Josephson em função do campo magnético dc aplicado paralelo aos planos  $ab$ , campo magnético ac com amplitude de 10 Oe.

Na figura 4.22 graficamos a energia de ativação dos vórtices Josephson em função do campo magnético dc aplicado paralelo aos planos  $ab$ , com campo magnético ac de 10 Oe. Observa-se que a energia de ativação incrementa-se formando níveis de energia com o incremento do campo magnético dc, comportamento oposto ao observado no desancoramento das panquecas de vórtices. Na figura 4.22 pode-se observar também a formação de até 3 níveis de energia para  $150 \text{ Oe} < H < H_1 = 500 \text{ Oe}$ ,  $H_1 < H < H_2 = 2300 \text{ Oe}$ , e para  $2300 \text{ Oe} < H < 3250 \text{ Oe}$ . Como se observa na figura 4.22, entre 150 Oe e  $H_1 = 500 \text{ Oe}$  a energia de ativação é aproximadamente de 400K. De repente, ocorre um salto de energia deste valor ( $\sim 400 \text{ K}$ )

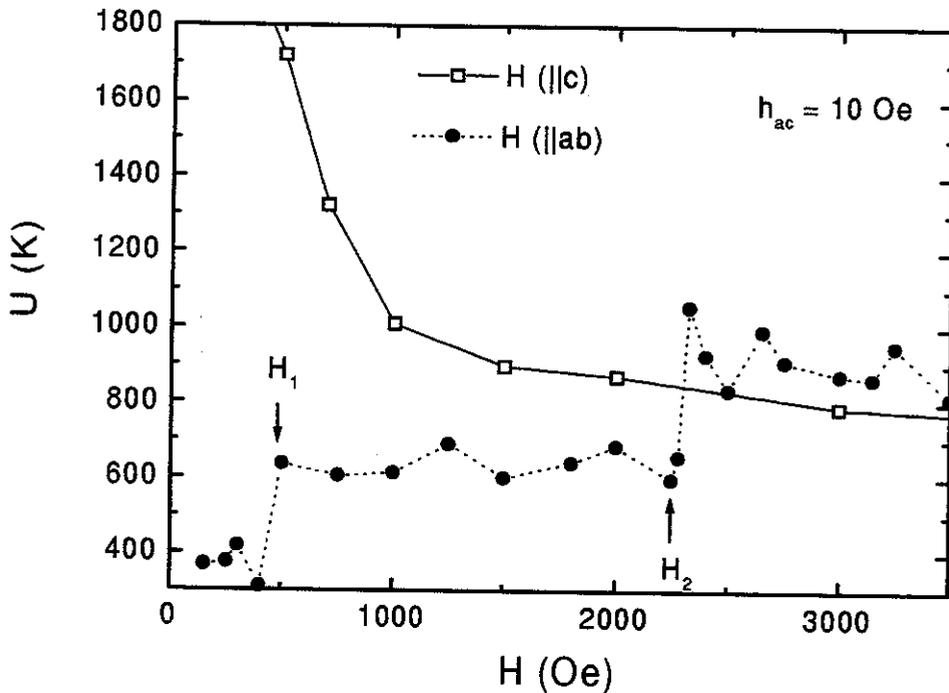


Figura 4.23: Energia de ativação dos vórtices Josephson, pico em  $30K$ , e das pancacas de vórtices em função do campo magnético dc aplicado.

para aproximadamente  $650 K$ . Este valor de energia se mantém constante até um campo magnético de  $H_2 = 2300 Oe$ , onde novamente ocorre um salto na energia de ativação de  $\sim 650 K$  para  $\sim 900 K$ , mantendo-se esta energia de ativação até, aproximadamente,  $3250 Oe$ .

Para campos maiores que  $3250 Oe$  não foi possível calcular, com precisão, a energia de ativação dos vórtices Josephson,  $U_{JV}(H)$ , devido à proximidade do pico  $T_p$  com o pico  $T_x$ , aumentando o erro do cálculo.

Este comportamento da energia de ativação dos vórtices Josephson não havia sido observado experimentalmente até hoje [5]. Aparentemente, quando o campo magnético dc penetra paralelo aos planos  $ab$  do supercondutor, este o faz formando

a estrutura de vórtices Josephson de mais baixa energia para um campo magnético dc qualquer, mantendo-se nesta configuração até um dado valor de campo magnético. Acreditamos que, com o aumento do campo magnético dc, os vórtices possam encontrar uma estrutura de mais baixa energia, diferente da anterior, dando origem a outro nível na energia de ativação e assim, sucessivamente.

Finalmente, é notória a diferença entre o comportamento das energias de ativação das panquecas de vórtices e os vórtices Josephson, 4.23. Observamos que, à medida em que a energia de ativação dos vórtices panquecas diminui, de forma contínua e suave, com o aumento do campo magnético dc, a energia de ativação dos vórtices Josephson incrementa-se de forma discreta, figura 4.23. O comportamento da energia de ativação das panquecas de vórtices pode ser explicado pelo decréscimo nas correntes críticas com o aumento do campo magnético dc aplicado.

O comportamento na energia de ativação dos vórtices Josephson é inédito e será tema de discussão do capítulo de análise e conclusões.

# Capítulo 5

## Resultados experimentais no composto A-15: Nb-Pt

### 5.1 Resultados experimentais do Nb-Pt unannealed

#### 5.1.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os principais resultados experimentais obtidos das medidas de resistência ac e dc, susceptibilidade magnética ac e magnetização dc realizadas no composto  $A - 15 : Nb_3Pt$ , antes e depois do tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias, o qual ordena, cristalograficamente, o composto [18, 126, 131]. Começaremos apresentando os resultados obtidos na amostra  $A - 15 : Nb_3Pt$ , a qual recebeu o tratamento térmico de  $1800^\circ C/12$  horas em vácuo de  $10^{-6}$  Torr e que nos chamamos de *unannealed*.

Como foi descrito no capítulo 3, a resistência dc foi calculada a partir da medida de voltagem, utilizando instrumentos periféricos, no magnetômetro com sensor SQUID *MPMS - 5* da Quantum Design [17]. As medidas de resistência ac foram realizadas no *PPMS - 9* também da Quantum Design. A resistividade, em ambos os casos, foi medida usando o método de Van der Pauw. As medidas de susceptibilidade ac foram realizadas no *PPMS - 9* e as medidas de magnetização em função

da temperatura no *MPMS* – 5. Estas medidas mostraram uma apreciável mudança na temperatura de transição,  $T_c$ , de 8,8 K para 10,6 K, causada pelo tratamento térmico de ordenamento, assim como várias mudanças nas suas propriedades magnéticas. Neste capítulo apresentamos estes resultados, construímos o diagrama de fases  $H \times T$  e discutimos a supercondutividade e ferromagnetismo como função da ordem cristalográfica do material e sua composição.

### 5.1.2 Caracterizações iniciais

No capítulo 3 detalhamos as caracterizações preliminares realizadas neste composto. Em resumo, o raio-x mostrou que este composto encontra-se na fase *A* – 15 e possui uma única fase. Seu parâmetro de rede calculado a partir do raio-x pelo método de Riley foi de  $a_o = 5.1552 \pm 0.0005 \text{Å}$ , o que permite estimar a estequiometria final para este composto [18]. A estequiometria corrigida é de  $Nb_{75.1}Pt_{24.9}$ . Foi realizado num outro pedaço da mesma amostra uma análise de *ICP – Inductively Coupled Plasma* e estimou-se que este composto contém 140 ppm em peso de *Fe* [148], dando uma composição final de  $Nb_{75.1}Pt_{24.9-x}Fe_x$  com  $x \sim 0.0001$ . Esta amostra foi chamada de *Nb<sub>3</sub>Pt unannealed* e foi cortada em dois pedaços: um pedaço para as medidas de resistência elétrica e um segundo pedaço para as medidas magnéticas. Depois destas caracterizações elétricas e magnéticas, a amostra foi submetida a um tratamento térmico de ordenamento cristalográfico de  $900^\circ\text{C}/10 \text{ dias}$  em vácuo de  $10^{-5} \text{Torr}$  e foi chamada de *Nb<sub>3</sub>Pt annealed*. A seguir, apresentamos, em detalhe, os resultados experimentais obtidos nesta amostra antes e depois do tratamento térmico de ordenamento cristalográfico.

### 5.1.3 Resistência dc

Como foi descrito anteriormente, as medidas de resistência dc foram realizadas para vários campos magnéticos dc em função da temperatura. O comportamento ôhmico e a baixa resistência dos contatos observados nesta amostra permitiu-nos utilizar correntes elétricas de até 20 mA, sem ter-se observado nenhum efeito Joule

e, em consequência, nenhum problema com o controle da temperatura de equilíbrio da amostra.

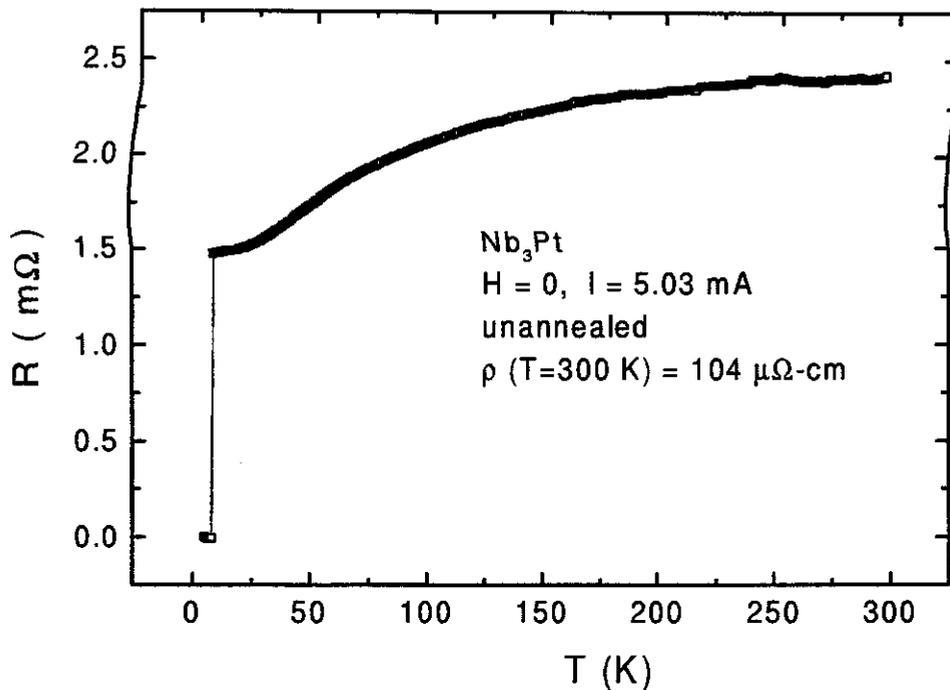


Figura 5.1: Resistência do  $Nb_3Pt$  unannealed em função da temperatura a campo magnético nulo,  $H = 0 \text{ Oe}$ , para uma corrente dc de  $5.03 \text{ mA}$ .

Na figura 5.1 mostramos a resistência sem campo magnético externo em função da temperatura. A temperatura foi variada de  $6 \text{ K}$  até  $300 \text{ K}$  com um incremento de  $1 \text{ K}$  e uma corrente dc aplicada de  $5.03 \text{ mA}$ . A resistência tende a saturar a altas temperaturas e, a baixas, próximo de  $T_c$ , é quase constante, comportamento típico de um composto  $A - 15$  [131]. Destas medidas foi calculada a resistividade usando o método de Van der Pauw. A resistividade a temperatura ambiente, calculada por este método, foi de  $\rho_{RT} = 104 \mu\Omega - cm$  e, próximo da transição, a resistividade residual foi de  $\rho_o = 64 \mu\Omega - cm$ , em bom acordo com medidas feitas nestas mesmas

amostras pelo método de quatro pontas tradicional [131].

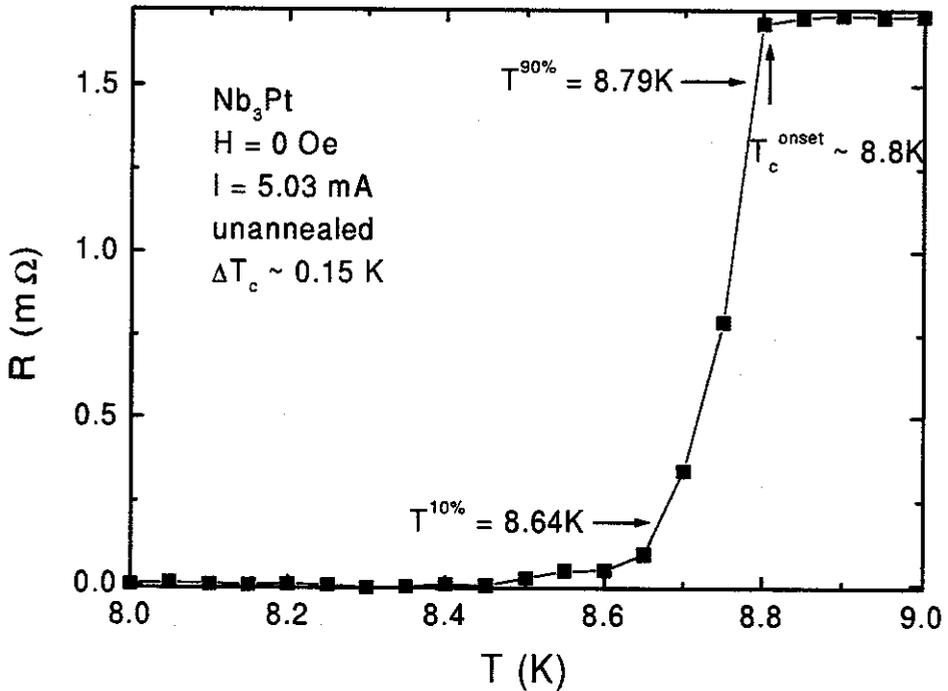


Figura 5.2: Resistência do  $Nb_3Pt$  unannealed em função da temperatura próximo da transição normal-supercondutora. Corrente elétrica de  $5.03 \text{ mA}$ .

Na figura 5.2 mostramos, com mais detalhes, a transição supercondutora sem campo magnético dc aplicado. Aqui foi aplicada a mesma corrente elétrica dc,  $5.03 \text{ mA}$ , e a medida foi feita diminuindo a temperatura em incrementos de  $0.05 \text{ K}$ . A transição se inicia em  $T_c^{(\text{onset})} = 8.8 \text{ K}$  com uma largura de transição de  $\Delta T_c \sim 0.15 \text{ K}$ . A largura da transição,  $\Delta T_c$ , a definimos como o intervalo de temperatura compreendido entre o 90% e 10% do valor da resistência onset. Este valor,  $T_c^{(\text{onset})} = 8.8 \text{ K}$ , está de acordo com o observado anteriormente para uma amostra estequiométrica sem o tratamento térmico de ordenamento de baixas temperaturas [131].

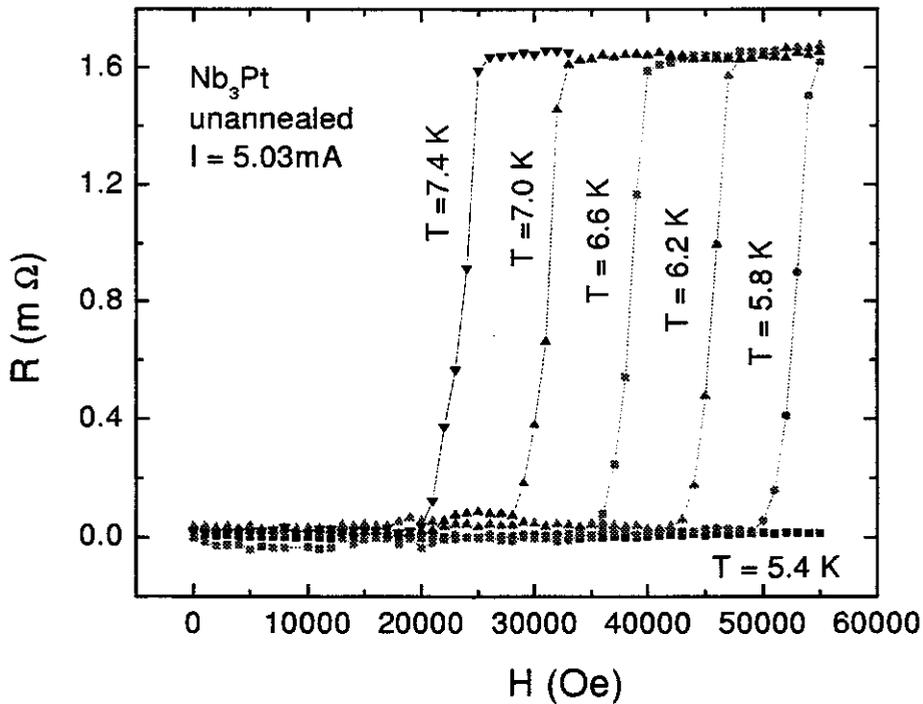


Figura 5.3: Resistência do  $Nb_3Pt$  unannealed em função do campo magnético dc ( $ZFC$ ), para várias temperaturas,  $T = 5.4 K$ ,  $T = 5.8 K$ ,  $T = 6.2 K$ ,  $T = 6.6 K$ ,  $T = 7.0 K$  e  $T = 7.4 K$ . Corrente elétrica dc aplicada de  $5.03 mA$ .

Na figura 5.3 mostramos alguns resultados obtidos das medidas de resistência em função do campo magnético dc para diferentes temperaturas para uma corrente elétrica aplicada de  $5.03 mA$ . Como esperado, com o aumento da temperatura, a transição ocorre a campos magnéticos mais baixos. Usamos estes valores para construir o diagrama de fases do composto. A largura de transição se manteve aproximadamente constante,  $\Delta T_c \sim 0.15 K$ , para todas as temperaturas medidas. Foi observado, também, que a largura da transição se manteve constante,  $\Delta T_c \sim 0.15 K$ , quando foi medida a resistência em função da temperatura a campo magnético dc constante.

Dessas medidas de resistência determinamos a temperatura em que se dá início

a supercondutividade,  $H_{c2}$  ou  $T_{c2}$ , dependendo se a medida foi realizada em função da temperatura ou do campo magnético, respectivamente.

### 5.1.4 Magnetização dc

A magnetização,  $M(H, T)$ , foi medida aumentando o campo magnético aplicado até um determinado valor  $H$ , e, posteriormente, a medida da magnetização foi continuada, diminuindo o campo  $H$  pelos mesmos valores, figura 5.4. A parte em que a curva se sobrepõe é a região reversível e quando a curva se separa começa a região irreversível. Adotamos como critério que o ponto em que as curvas se separaram em um 1% do valor de magnetização, ( $\Delta M/M = 1\%$ ), é o ponto que define o valor de  $H_{IRR}$ . Este valor de  $H_{IRR}$  é o valor de campo magnético que separa a região reversível da região irreversível no diagrama de fases deste composto. Na figura 5.4 mostramos uma destas medidas de magnetização vs. campo magnético, estando o sistema a uma temperatura de  $4.5 K$ , e colocamos uma seta, indicando o valor de  $H_{IRR} \sim 8000 Oe$  para esta temperatura. Com estas medidas, para diferentes temperaturas, determinamos a linha de irreversibilidade no plano  $H vs T$ .

### 5.1.5 Susceptibilidade magnética ac

As medidas de susceptibilidade ac foram realizadas a *ZFC* e *FCC* para vários campos dc. A amplitude de oscilação do campo ac foi fixada em  $1 Oe$  e as frequências foram variadas de  $100 Hz$  até  $10 kHz$ .

Na figura 5.5 mostramos a susceptibilidade ac, parte real e imaginária, a campo magnético zero e a uma frequência de  $10 kHz$ . A temperatura de transição usando este método foi de  $8.83 K$ , em bom acordo com a temperatura de transição obtida a partir das medidas de resistência realizadas nesta mesma amostra, figura 5.2. Na parte real da medida observa-se um decréscimo nas correntes de blindagem com o aumento da temperatura, até que se atinge o estado normal, quando estas correntes de blindagem desaparecem. Na parte imaginária se observa um pico associado à dissipação de energia, devido à penetração do campo magnético ac ao interior da

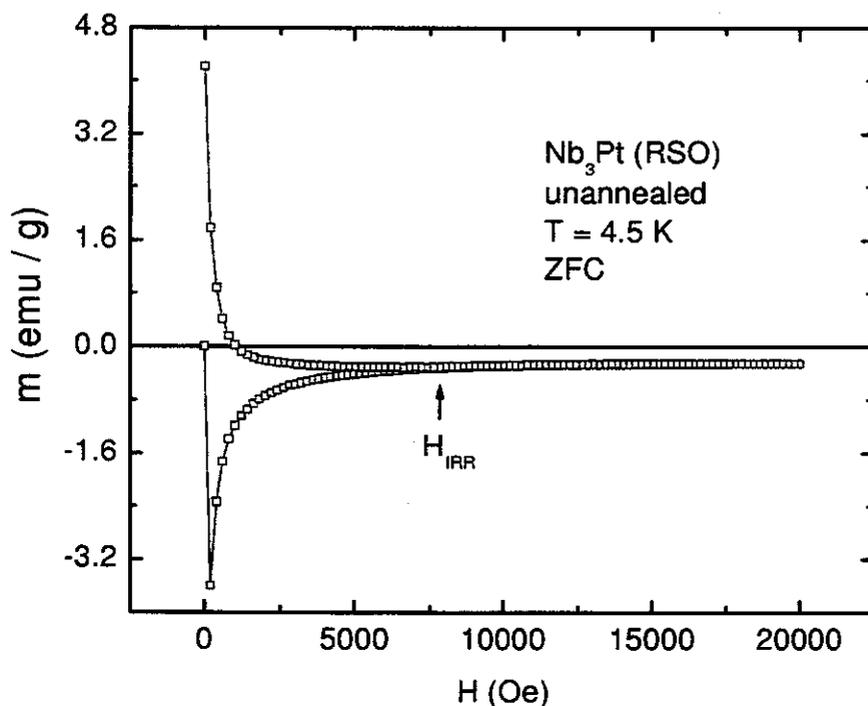


Figura 5.4: Magnetização do  $Nb_3Pt$  unannealed em função do campo magnético dc (*ZFC*) a temperatura constante,  $T = 4.5 K$ .

amostra.

Na figura 5.6 mostramos a susceptibilidade ac a *ZFC* e *FCC* para um campo magnético dc de 1250 Oe, campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz. Observa-se que o sistema é reversível apenas perto da transição, no intervalo de temperaturas compreendido entre o máximo na curva de dissipação e o estado normal. No intervalo de temperaturas compreendido entre 2 K e o pico de dissipação pode-se ver, claramente, que o sistema não é reversível. Isto acontece para todas as frequências usadas na medida, 100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 2 kHz, 5 kHz, e 10 kHz, que não são mostradas aqui para maior clareza. Não se observou, também, nenhuma dependência com a frequência do campo ac, seja nas medidas a *ZFC* como nas medidas

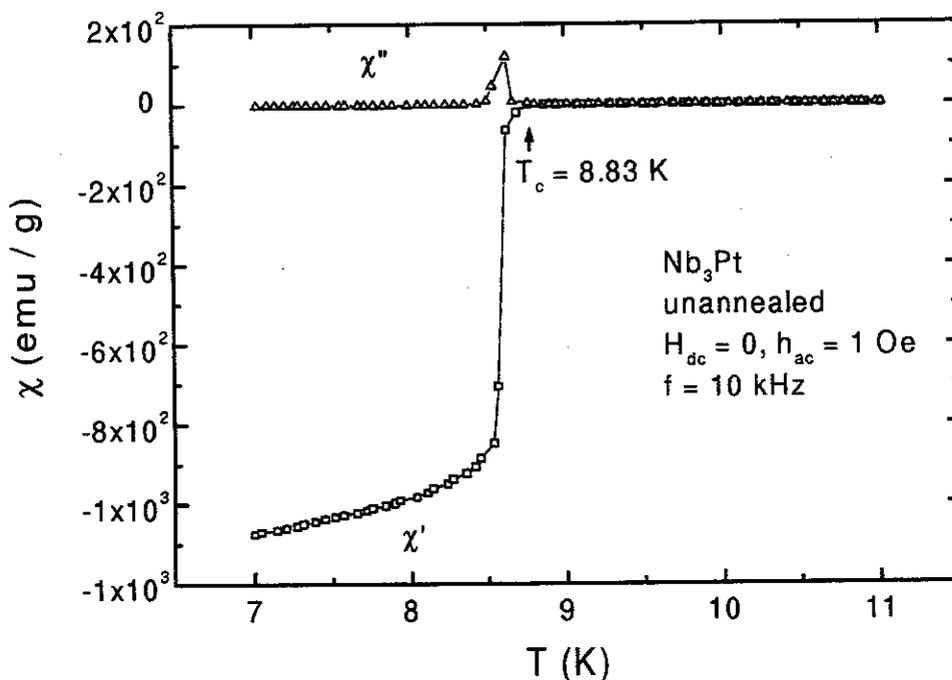


Figura 5.5: Susceptibilidade magnética ac *Nb<sub>3</sub>Pt unannealed* em função da temperatura, (ZFC), campo magnético ac 1 Oe, frequência de 10 kHz.

a FCC.

As medidas de susceptibilidade ac foram também feitas em função do campo magnético dc aplicado. Na figura 5.7 mostramos um primeiro conjunto de medidas para quatro campos magnéticos dc (ZFC),  $H_{dc} = 50 \text{ Oe}$ ,  $H_{dc} = 1000 \text{ Oe}$ ,  $H_{dc} = 10000 \text{ Oe}$  e  $H_{dc} = 30000 \text{ Oe}$ , amplitude do campo ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz. Para  $H_{dc} \leq 10000 \text{ Oe}$ , observa-se um forte alargamento na dissipação com o aumento do campo magnético, parte imaginária da susceptibilidade magnética ac, e na parte real, uma diminuição suave das correntes de blindagem, com exceção de  $H_{dc} = 30000 \text{ Oe}$ , em que se pode observar um mínimo na susceptibilidade ac, o qual indica um incremento das forças de aprisionamento [149] no supercondutor,

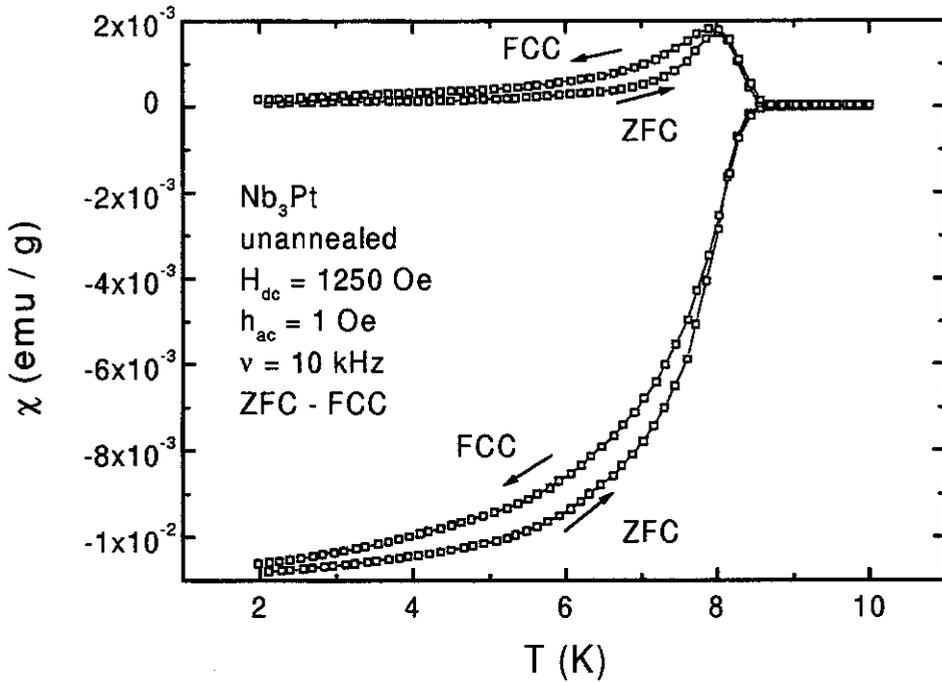


Figura 5.6: Susceptibilidade magnética ac do  $Nb_3Pt$  unannealed em função da temperatura para um campo magnético dc de 1250 Oe (ZFC – FCC). Campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz.

passando de aprisionamento fraco para aprisionamento forte. Neste mínimo ocorre o máximo na densidade da corrente crítica  $J_c$  ou efeito pico [150].

Na figura 5.8 mostramos um segundo conjunto de medidas para quatro campos magnéticos dc diferentes,  $H_{dc} = 20000$  Oe,  $H_{dc} = 40000$  Oe,  $H_{dc} = 50000$  Oe e  $H_{dc} = 60000$  Oe, com amplitude do campo ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz. Para  $H_{dc} \geq 20000$  Oe observa-se na parte imaginária, um pico de dissipação a altas temperaturas perto de  $T_c$ , seguido de um mínimo na dissipação, o qual coincide com o efeito pico. Devido ao aumento da força de aprisionamento nesta região, os vórtices ficam mais presos e dissipam menos. A mais baixas temperaturas, depois

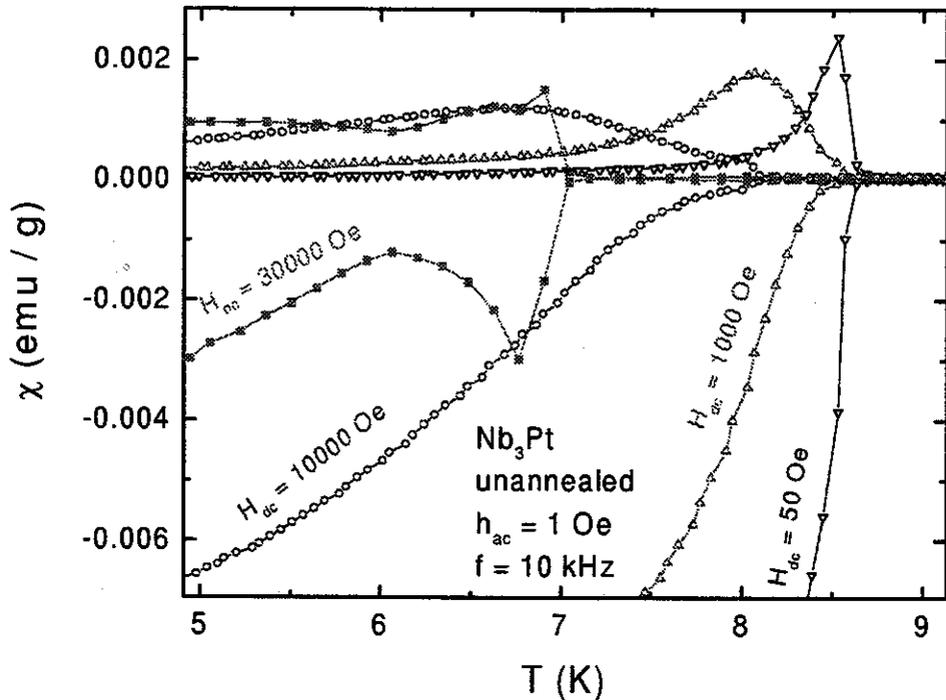


Figura 5.7: Susceptibilidade magnética ac do  $Nb_3Pt$  unannealed em função da temperatura para vários campos magnéticos dc, (ZFC),  $H_{dc} = 50$  Oe,  $H_{dc} = 1000$  Oe,  $H_{dc} = 10000$  Oe e  $H_{dc} = 30000$  Oe. Campo magnético ac 1 Oe e frequência de 10 kHz.

do efeito pico temos um *plateau* largo, figuras 5.7 e 5.8.

Na parte real, com o aumento da temperatura, as correntes de blindagem, diminuem suavemente, ou seja, as forças de aprisionamento diminuem até um certo valor de temperatura. A partir desta temperatura, observa-se um incremento brusco nas correntes de blindagem, efeito pico. Depois essas diminuem devido ao aumento da corrente crítica até o estado normal. A largura do efeito pico aumenta com o aumento do campo magnético dc aplicado, figura 5.8. Para  $H_{dc} = 40000$  Oe, esta largura é de  $\sim 1$  K e para  $H_{dc} = 60000$  Oe é de  $\sim 1.5$  K.

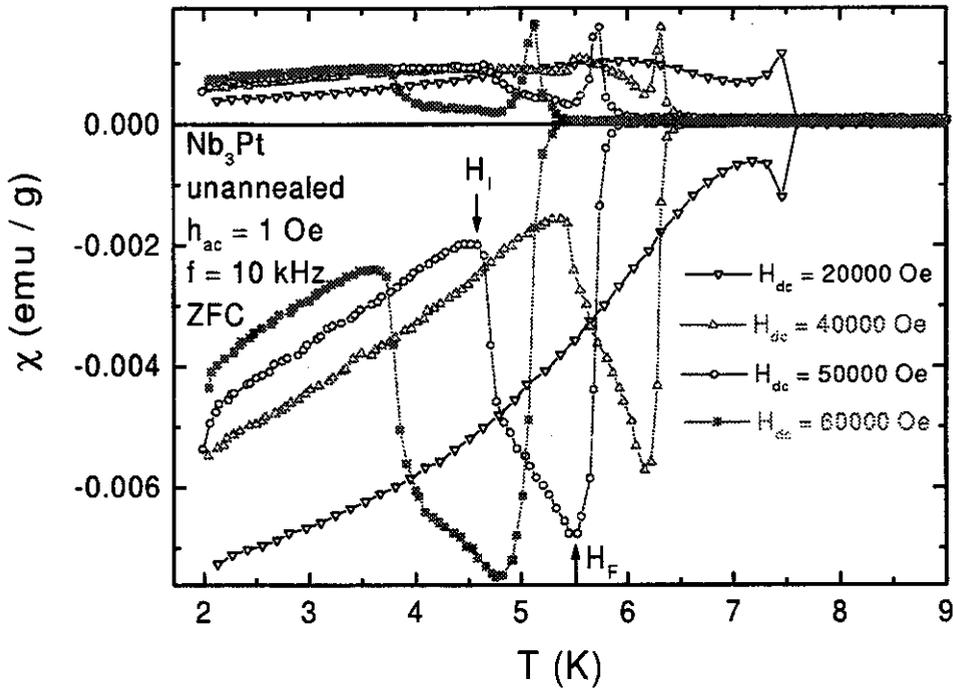


Figura 5.8: Susceptibilidade magnética ac do  $Nb_3Pt$  unannealed em função da temperatura para vários campos magnéticos dc, (ZFC),  $H_{dc} = 20000$  Oe,  $H_{dc} = 40000$  Oe,  $H_{dc} = 50000$  Oe e  $H_{dc} = 60000$  Oe. Campo magnético ac 1 Oe e frequência de 10 kHz.  $H_I$  e  $H_F$  indicam o começo e fim do efeito pico, respectivamente.

Destas medidas de susceptibilidade magnética ac pudemos extrair, também, a temperatura de transição supercondutora,  $T_c$ , em função do campo magnético dc.

### 5.1.6 Plano H vs. T

Com as medidas de resistência em função da temperatura e em função do campo magnético, da magnetização dc e da susceptibilidade ac construímos o plano  $H$  vs.  $T$  deste composto.

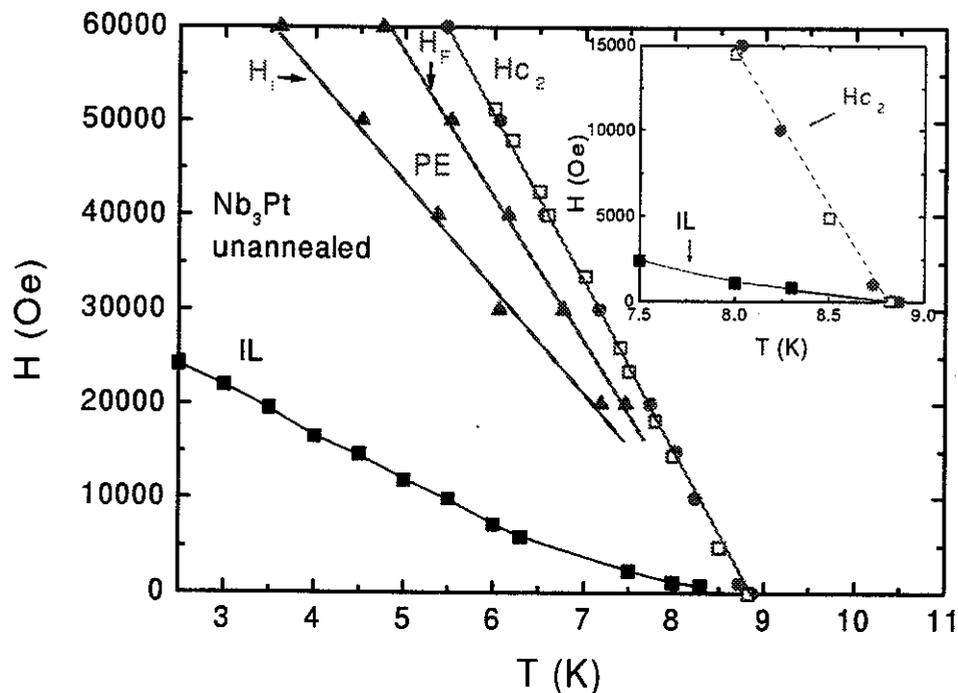


Figura 5.9: Diagrama de fases do composto  $Nb_3Pt$  antes do tratamento térmico (*unannealed*) de baixas temperaturas,  $900^\circ C/10$  horas.  $H_I$  e  $H_F$  obtidos de  $\chi'(T)$ ,  $H_{c2}$  obtido do  $T^{on}$  das medidas de resistividade dc e susceptibilidade ac, e linha de irreversibilidade magnética,  $IL$ , obtida das medidas de magnetização dc.  $PE$  é a região do efeito pico.

Na figura 5.9 apresentamos o diagrama de fases construído a partir destas medidas. A linha de irreversibilidade, como já mencionamos anteriormente, foi obtida das medidas de magnetização em função do campo magnético dc e forma uma ampla região reversível no plano  $H$  vs.  $T$ , semelhante ou mesmo maior que alguns supercondutores de alta temperatura. O efeito pico, ( $PE$ ), foi obtido das medidas de susceptibilidade ac. A linha  $H_{c2}(T)$ , que separa o estado normal do estado supercondutor, foi obtida das medidas de resistência em função da temperatura e em função do campo magnético, assim como das medidas de susceptibilidade ac em função da

temperatura a campo magnético dc constante.

### 5.1.7 Laços de histerese

Medimos, também, laços de histerese para diferentes temperaturas, tanto no estado normal como no estado supercondutor e, sobretudo, ao redor da transição. Surpreendentemente, encontramos no estado normal um comportamento típico de um ferromagneto. Este comportamento pode ser observado, também, durante a transição supercondutora. Para temperaturas mais baixas, no estado supercondutor, a componente ferromagnética é mascarada pela componente diamagnética do estado supercondutor (note a mudança de escala nas medidas apresentadas na figura 5.10). Alguns resultados destas medidas são mostrados na figura 5.10, para  $T = 300 K$ ,  $T = 8.8 K$ ,  $T = 8.7 K$ ,  $T = 8.6 K$ ,  $T = 8.5 K$  e  $T = 4.5 K$ . A temperatura ambiente, figura 5.10a, observou-se um típico laço de histerese para um ferromagneto, cujo campo magnético de saturação,  $H_s = 8920 Oe$ , é indicado com uma seta. No *inset* desta figura destaca-se um *zoom* da região próxima do campo zero. A magnetização remanente foi de  $m_r = 9 \times 10^{-4} emu/g$  para esta temperatura. Este valor mostra-se constante no estado normal até próximo da transição supercondutora, 5.10b.

Próximo da transição supercondutora,  $T = 8.8 K$ , figura 5.10b, continua-se observando o mesmo comportamento que a temperatura ambiente com o mesmo valor de magnetização remanente.

Já para  $T = 8.7 K$ , figura 5.10c, continua-se observando o mesmo comportamento, mas com um leve incremento na magnetização remanente. Na figura 5.10d,  $T = 8.6 K$ , podemos observar este incremento na magnetização remanente com maior clareza, para  $m_r = 2.0 \times 10^{-3} emu/g$ . Este incremento ocorre de maneira abrupta quando o campo se aproxima de zero. O comportamento ferromagnético dominante, evidenciado nas medidas anteriores, torna-se agora uma mistura ferromagnética-supercondutora.

Para  $T = 8.5 K$ , figura 5.10e, o incremento na magnetização remanente ganha uma ordem de grandeza, passa de  $m_r \sim 2.0 \times 10^{-3} emu/g$  em  $T = 8.6 K$  para

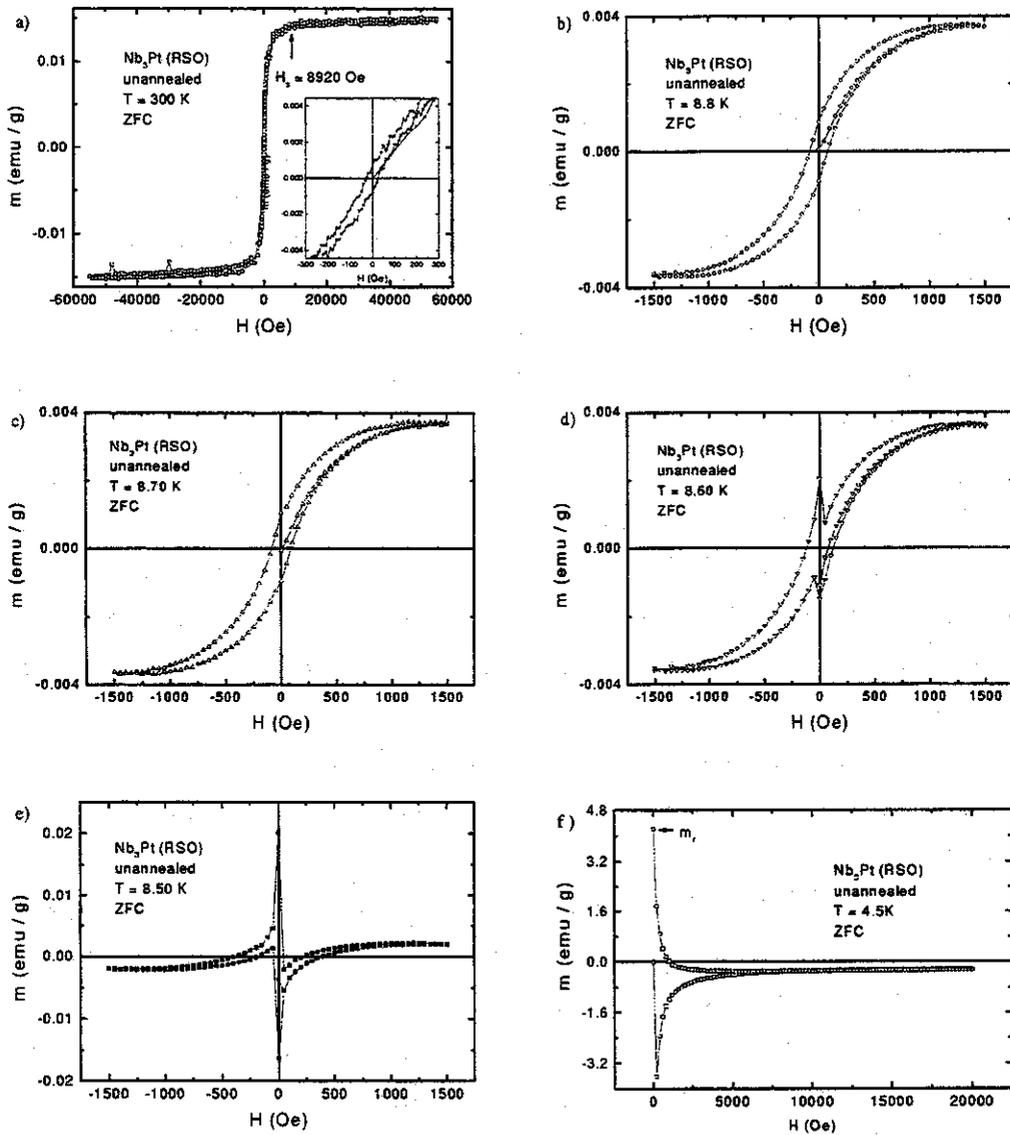


Figura 5.10: Magnetização  $Nb_3Pt$  unannealed em função do campo magnético dc (ZFC) a temperatura constante,  $T = 300$  K,  $T = 8.8$  K,  $T = 8.7$  K,  $T = 8.6$  K,  $T = 8.5$  K e  $T = 4.5$  K. No inset, zoom da região perto do campo zero.

$m_r \sim 2.0 \times 10^{-2} \text{ emu/g}$ , enquanto que a magnetização de saturação muda pouco, passa de  $m_s \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$  a  $T = 8.6 \text{ K}$  para  $m_s \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$  em  $T = 8.5 \text{ K}$ .

À medida que diminuimos a temperatura, o comportamento ferromagnético é mascarado pela componente supercondutora, a qual é dominante a baixas temperaturas até se observar um comportamento típico de um supercondutor. Na figura 5.10f mostramos este comportamento para  $T = 4.5 \text{ K}$ , em que a magnetização remanente incrementou-se para  $m_r \sim 4.3 \text{ emu/g}$ .

## 5.2 Resultados experimentais do Nb-Pt após annealed

### 5.2.1 Introdução

Como foi mencionado anteriormente, esta é a mesma amostra anterior que agora recebeu um tratamento térmico adicional de  $900^\circ\text{C}/10 \text{ dias}$  em vácuo de  $10^{-5} \text{ Torr}$ . Medimos nesta amostra as suas propriedades de transporte e magnéticas da mesma maneira em que foram realizadas antes deste último tratamento térmico, o qual a ordena cristalograficamente. Nesta segunda parte apresentamos os resultados obtidos destas caracterizações, o seu diagrama de fases  $H \times T$  e chamamos a atenção para as diferenças observadas nestas medidas.

### 5.2.2 Resistência ac

A resistência ac neste composto foi medida usando o *PPMS* – 9 da Quantum Design. Estas medidas foram realizadas para vários campos magnéticos dc *ZFC* e *FCC*, em função da temperatura. A corrente elétrica aplicada mais usada foi de  $5.14 \text{ mA}$  e frequência de  $7 \text{ Hz}$ , por considerar esta frequência a mais próxima de uma medida dc e por ser um número primo que não é múltiplo da frequência da linha de  $60 \text{ Hz}$  de alimentação. Com isto evitou-se qualquer tipo de acoplamento elétrico entre a rede e a nossa fonte de corrente.

Na figura 5.11 mostramos a resistência sem campo magnético externo em função

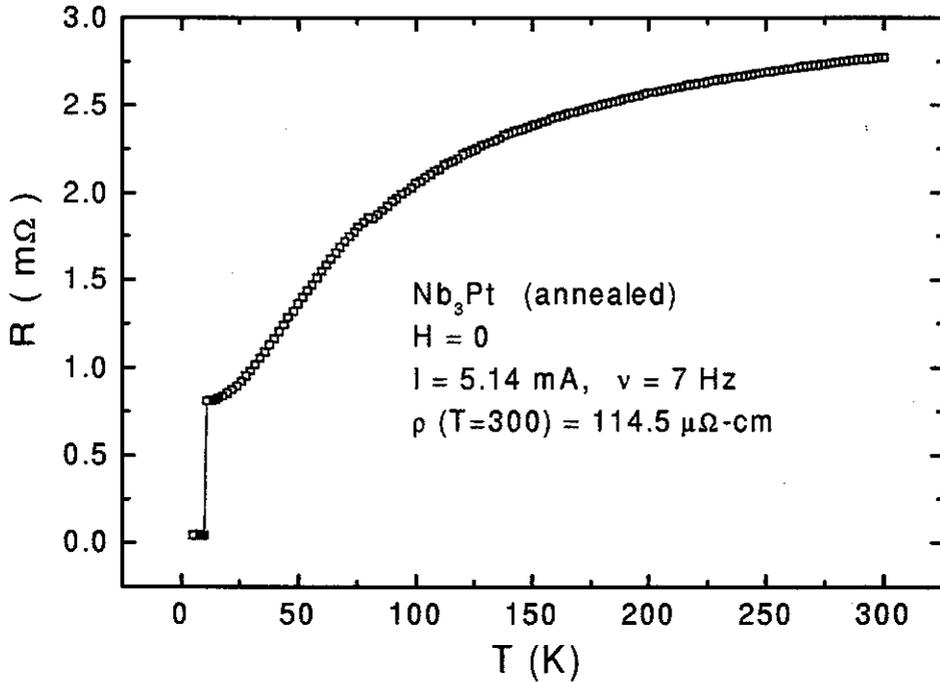


Figura 5.11: Resistência  $Nb_3Pt$  annealed em função da temperatura a campo nulo,  $H = 0$ , após tratamento térmico, usando uma corrente ac de  $5.14 \text{ mA}$  e frequência de  $7 \text{ Hz}$ .

da temperatura. A temperatura foi variada de  $6 \text{ K}$  até  $300 \text{ K}$  com um incremento em temperatura de  $1 \text{ K}$ , uma corrente aplicada de  $5.14 \text{ mA}$  e frequência de  $7 \text{ Hz}$ . A resistência tende a saturar a altas temperaturas e, a baixas, próximo de  $T_c$  é quase constante, o mesmo comportamento observado antes do tratamento térmico. A principal diferença encontrada corresponde aos valores de resistividade a temperatura ambiente,  $\rho_{RT} = 114.5 \mu\Omega - \text{cm}$ , e resistividade residual,  $\rho_o = 34 \mu\Omega - \text{cm}$ , ambas calculadas pelo método de Van der Pauw. Destes valores de resistividade, a temperatura ambiente e residual, podemos calcular a  $RRR$  – residual resistance ratio, usando a relação,  $RRR = \frac{\rho_{RT}}{\rho_o}$ . Vemos que  $RRR \sim 3.66$  para a amostra

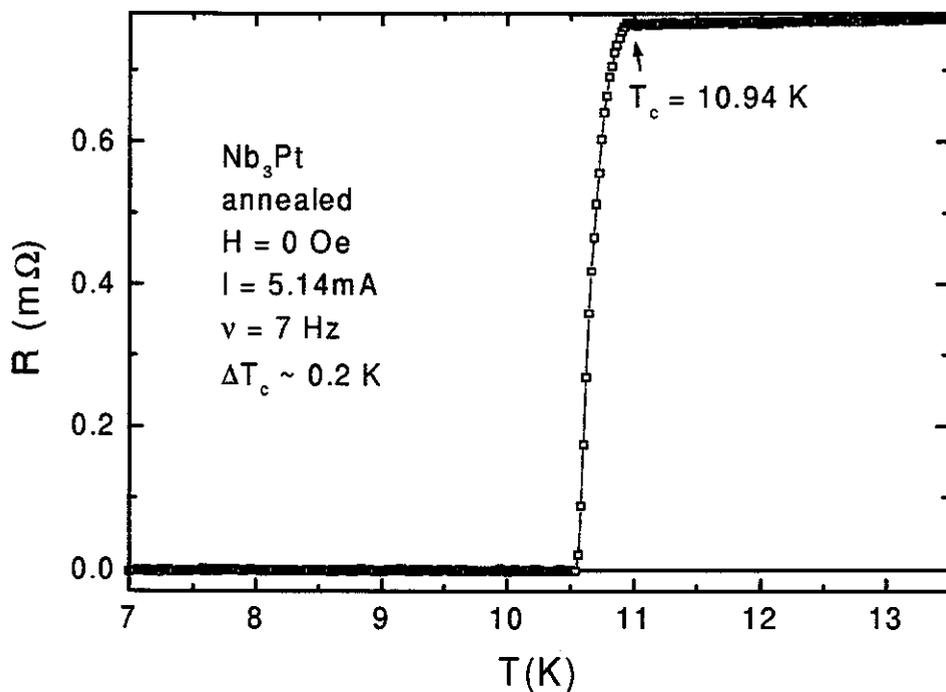


Figura 5.12: Resistência no *Nb<sub>3</sub>Pt annealed* em função da temperatura próximo da transição *N - S* a campo zero,  $H = 0$ , (*ZFC*). Corrente ac aplicada de  $5.14 \text{ mA}$  com frequência de  $7 \text{ Hz}$ .

após tratamento térmico é de aproximadamente 1.66 antes do tratamento térmico. Estes valores de  $R$  estão em concordância [131] com os valores de  $T_c$  de  $10.94 \text{ K}$  e de  $8.8 \text{ K}$ , respectivamente, medidos nesta amostra de *Nb<sub>3</sub>Pt*. Esta mudança experimentada no valor de  $R$  indica que houve um aumento na ordem cristalográfica da amostra.

Na figura 5.12 mostramos, com mais detalhes, a transição supercondutora sem campo magnético dc externo. Esta medida foi feita aumentando a temperatura em incrementos de  $0.02 \text{ K}$ . A transição se inicia em  $T_c^{(onset)} = 10.94 \text{ K}$  com uma largura de transição de  $\Delta T_c \sim 0.2 \text{ K}$ . A largura da transição foi definida como no caso

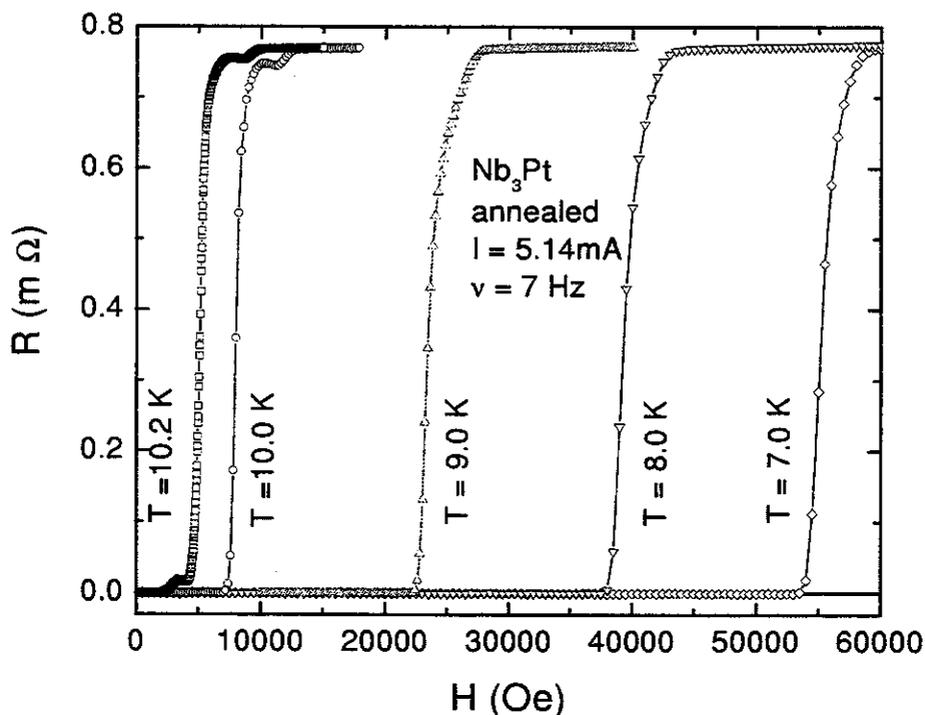


Figura 5.13: Resistência do  $Nb_3Pt$  annealed em função do campo magnético dc ( $ZFC$ ) aplicado a temperatura constante.

anterior, *unannealed*, como o intervalo de temperatura compreendido entre 90% e 10% do valor da resistência *onset*.

Na figura 5.13 mostramos alguns resultados obtidos das medidas de resistência em função do campo magnético dc aplicado ( $ZFC$ ), para várias temperaturas,  $T = 7.0 K$ ,  $T = 8.0 K$ ,  $T = 9.0 K$ ,  $T = 10 K$  e  $T = 10.2 K$ . A transição para temperaturas baixas,  $T \leq 9.5$  é suave, com uma leve mudança de inclinação próximo de  $H_{c2}^{(onset)}$ . Para temperaturas maiores,  $T > 9.5 K$ , observa-se uma deformação na transição próximo de  $H_{c2}^{(onset)}$ . Este mesmo comportamento foi observado nas medidas de resistência com campo magnético constante em função da temperatura para campos magnéticos dc próximos de 10000 Oe, figura 5.14.

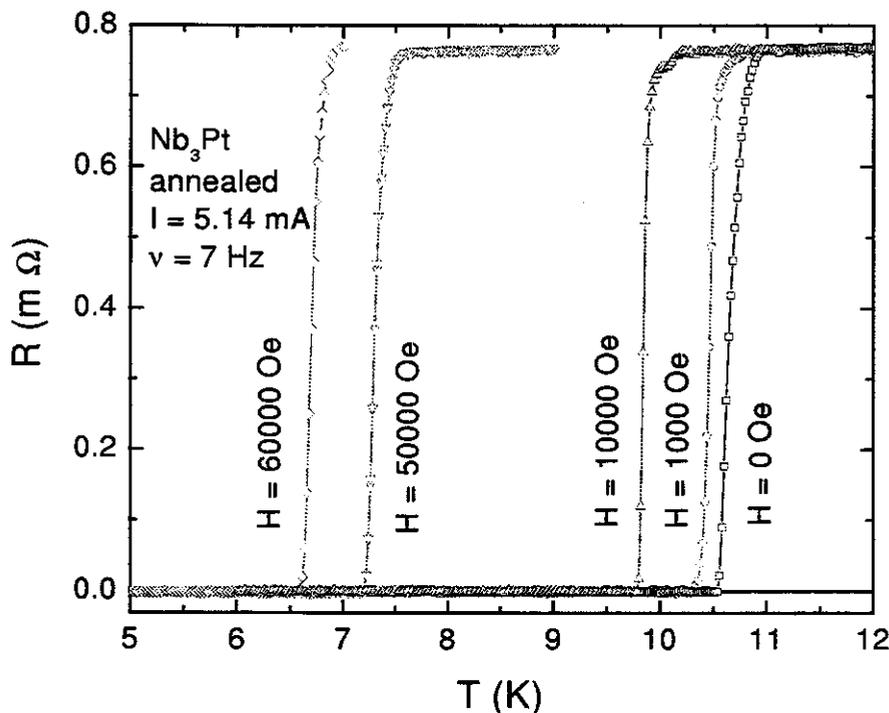


Figura 5.14: Resistência do  $Nb_3Pt$  annealed em função da temperatura a campo magnético dc constante (*ZFC*). Corrente elétrica de  $5\text{ mA}$  e frequência de  $7\text{ Hz}$ .

Na figura 5.14, para  $H = 10000\text{ Oe}$ , observa-se o mesmo tipo de deformação para um intervalo de temperaturas de  $T \sim 9.75\text{ K}$  até  $T \sim 10.3\text{ K}$ , pelo menos. Para os outros valores de campo não se observa este efeito, inclusive para  $H = 50000\text{ Oe}$ , medida realizada a *ZFC* e *FCC* não se observa histerese, figuras 5.14 e 5.15.

Na figura 5.15 mostra-se, em maior detalhe, a medida de resistência *ZFC* e *FCC* para um campo magnético dc aplicado de  $50000\text{ Oe}$ , para uma corrente elétrica de  $5.14\text{ mA}$  e frequência  $7\text{ Hz}$ . Observa-se uma boa superposição das curvas. A largura da transição de  $\Delta T_c \sim 0.2\text{ K}$  é a mesma que a observada sem campo magnético aplicado, figura 5.12.

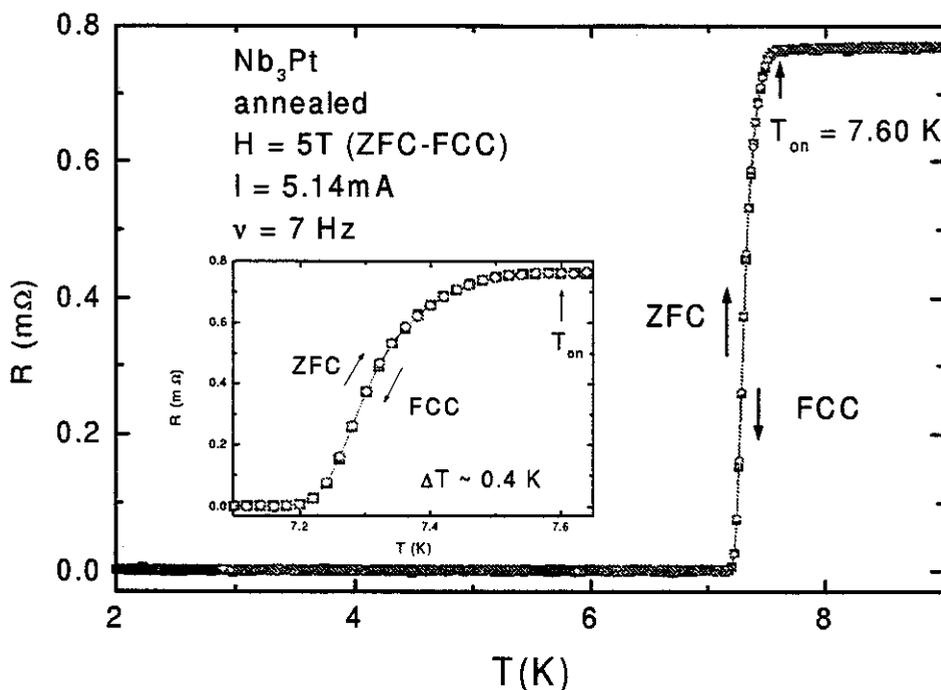


Figura 5.15: Resistência do  $Nb_3Pt$  annealed em função da temperatura a campo aplicado de 50000 Oe,  $H = 50000$  Oe, (ZFC – FCC). Corrente ac aplicada de 5.14 mA com frequência de 7 Hz.

### 5.2.3 Susceptibilidade ac

As medidas de susceptibilidade ac foram realizadas a ZFC e FCC para vários campos dc. A amplitude de oscilação do campo ac se manteve em 1 Oe e as frequências foram variadas entre 100 Hz e 10 kHz.

Na figura 5.16 mostramos uma destas medidas sem campo magnético dc. Na parte real,  $\chi'$ , observamos que as correntes de blindagem decrescem lentamente com o aumento da temperatura até próximo da transição, quando este decréscimo é muito mais rápido. A transição onset ocorre em  $T_c^{onset} \sim 10.62$  K.

Algumas destas medidas foram realizadas a ZFC e FCC. Na figura 5.17 mos-

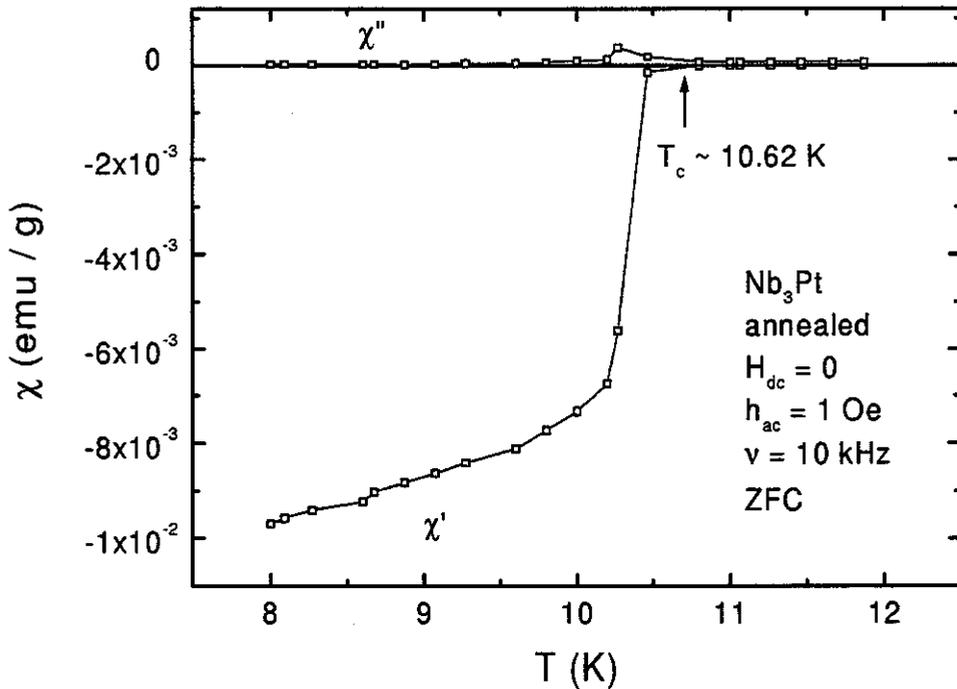


Figura 5.16: Susceptibilidade magnética ac do  $Nb_3Pt$  após tratamento térmico em função da temperatura a campo zero,  $H_{dc} = 0$  Oe. Campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz.

tramos uma destas medidas para um campo magnético dc de 1250 Oe, campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz. Podemos observar que existe uma boa superposição ao longo da curva, com exceção da região próxima da transição. Se compararmos com a medida feita para o mesmo campo magnético dc e campo ac nesta amostra, antes do tratamento térmico, figura 5.6, vemos que a histerese diminui, consideravelmente, após o tratamento térmico.

As medidas de susceptibilidade ac foram feitas para vários campos magnéticos dc. Na figura 5.18 mostramos estas medidas para  $H_{dc} = 1000$  Oe,  $H_{dc} = 10000$  Oe e  $H_{dc} = 30000$  Oe, amplitude de campo ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz. Para

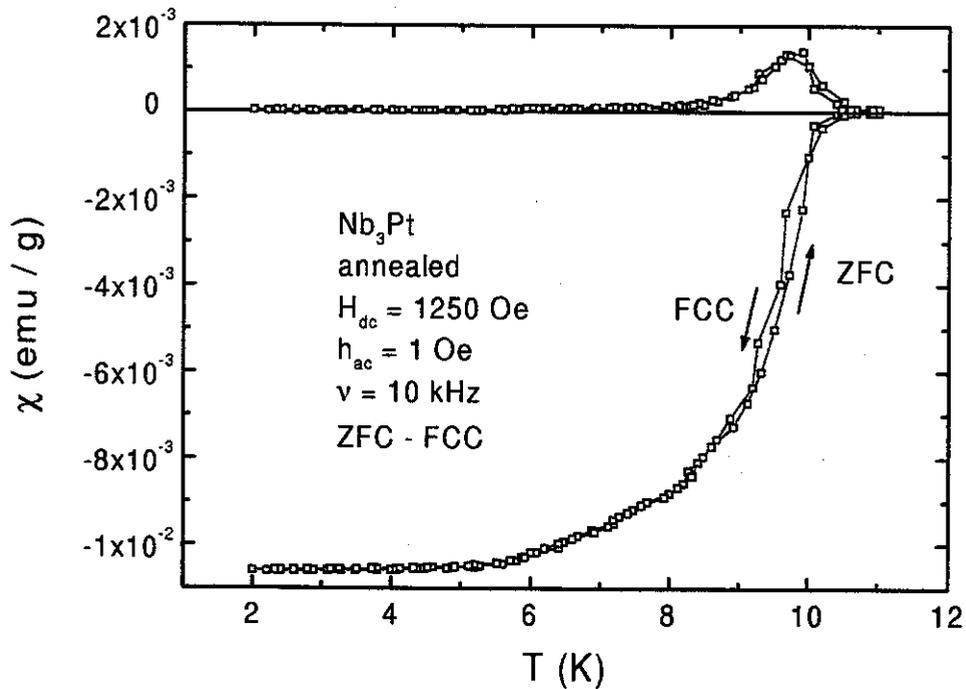


Figura 5.17: Susceptibilidade magnética ac no  $Nb_3Pt$  após tratamento térmico em função do campo magnético dc de 1250 Oe (ZFC – FCC). Campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz.

$H_{dc} \leq 20000$  Oe, a diminuição das correntes de blindagem é suave, observando-se um pico de dissipação bastante largo. Para  $H_{dc} > 20000$  Oe, observa-se um pico agudo na dissipação a altas temperaturas próximo da transição, figuras 5.18 e 5.19. Na parte real da susceptibilidade ac, figura 5.19, observa-se uma mudança nas correntes de blindagem muito mais suave que antes do tratamento térmico, figura 5.8. Portanto, com o ordenamento cristalográfico temos uma diminuição apreciável no efeito pico e na histerese, figuras 5.6 e 5.17, as quais refletem uma grande mudança na estrutura dos centros de aprisionamento.

Destas medidas foi possível obter a temperatura de transição,  $T_c$ , em função do

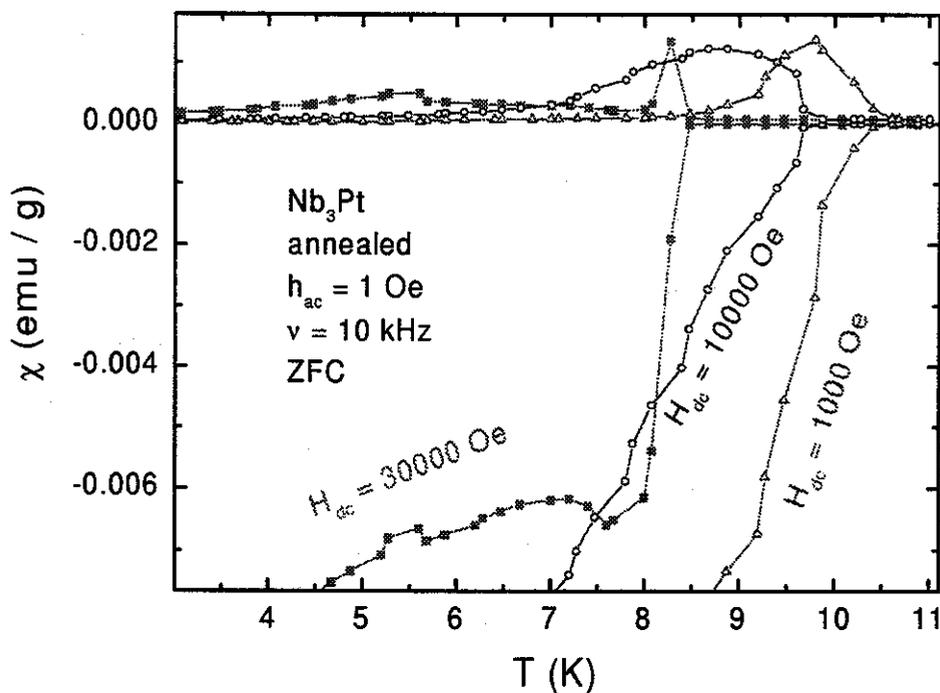


Figura 5.18: Susceptibilidade magnética ac do  $Nb_3Pt$  após tratamento térmico em função da temperatura para vários campos magnéticos dc, (ZFC),  $H_{dc} = 1000$  Oe,  $H_{dc} = 10000$  Oe e  $H_{dc} = 30000$  Oe. Campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz.

campo magnético dc, cujos valores nos permitiu construir parte do plano  $HvsT$  deste composto após tratamento térmico.

#### 5.2.4 Magnetização dc

A magnetização foi medida da mesma forma que antes do tratamento térmico. Na figura 5.20 mostramos uma destas medidas de magnetização em função do campo magnético dc para uma temperatura de 7 K. Observamos, claramente, uma região não reversível ou efeito pico próximo de  $H_{c2}$ . O máximo valor de magnetização no

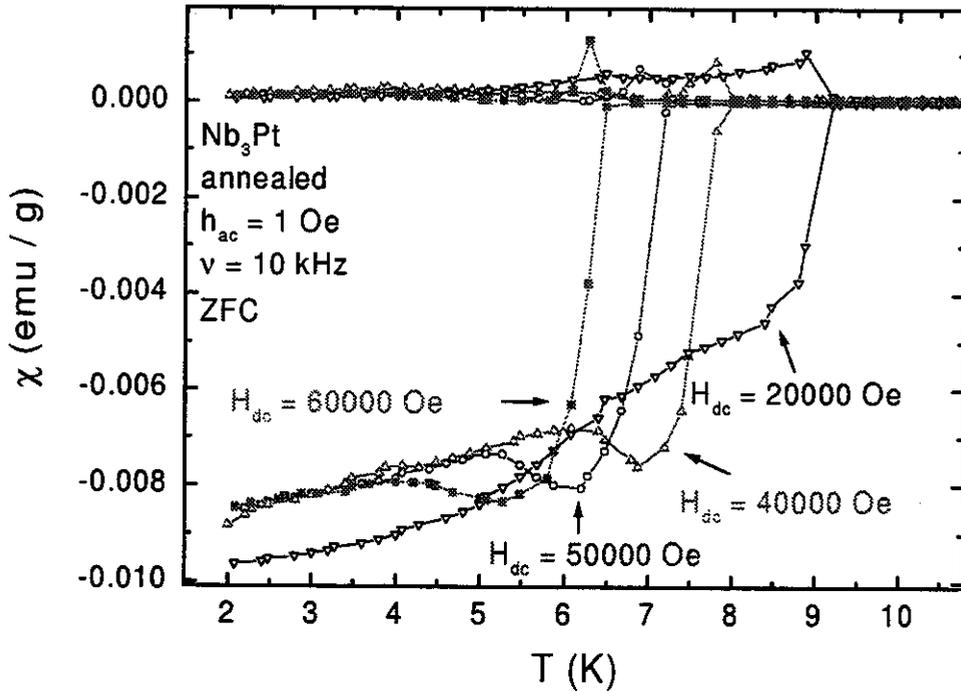


Figura 5.19: Susceptibilidade magnética ac do  $Nb_3Pt$  após tratamento térmico em função da temperatura para vários campos magnéticos dc, (ZFC),  $H_{dc} = 20000$  Oe,  $H_{dc} = 40000$  Oe,  $H_{dc} = 50000$  Oe e  $H_{dc} = 60000$  Oe. Campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz.

efeito pico,  $H_{PE}$ , está indicado com uma seta, assim como o campo crítico superior,  $H_{c2}$ , e a magnetização remanente,  $m_r$ .

Na figura 5.21 mostramos três medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado para três temperaturas,  $T = 7.0$  K,  $T = 7.5$  K e  $T = 8.0$  K. A figura de cima é um zoom da figura 5.20, onde podemos ver com maior clareza o efeito pico. Temos indicado, nestas três figuras, o início e o fim do efeito pico com  $H_I$  e  $H_F$ , respectivamente.

Pode-se observar que, à medida que aumentamos a temperatura, o efeito pico

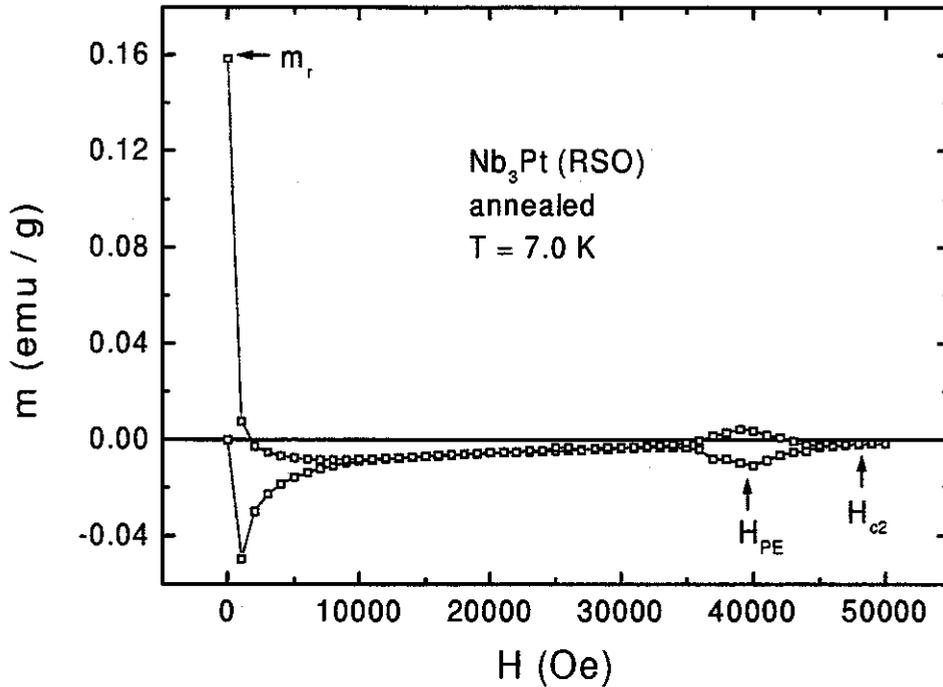


Figura 5.20: Magnetização no  $Nb_3Pt$  annealed em função do campo magnético dc aplicado ( $ZFC$ ) a temperatura constante,  $T = 7 K$ .

diminui de largura e intensidade. A temperaturas mais baixas,  $T < 7.0 K$ , o efeito pico aumenta muito de largura. A largura do efeito pico, em função da temperatura e campo, pode ser observada no plano  $H \times T$  deste composto, figura 5.24.

### 5.2.5 Relaxação magnética

Nesta amostra realizamos, também, medidas de relaxação magnética,  $M(t)$ , no intervalo compreendido entre  $H_I$  e  $H_F$ , ou seja, dentro do efeito pico. Estas medidas foram realizadas a  $ZFC$  e a  $FCC$ , a temperatura constante para vários valores de campo magnético dc ao redor de  $H_{PE}$ . No caso das medidas a  $ZFC$ , a amostra foi

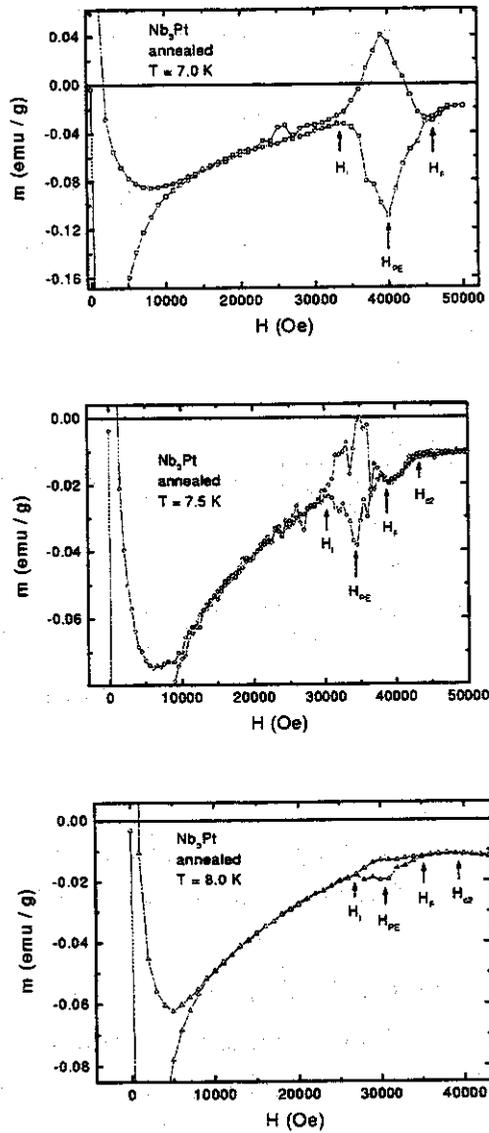


Figura 5.21: Magnetização vs campo magnético dc no  $Nb_3Pt$  annealed mostrando o efeito pico.

resfriada sem campo magnético até a temperatura de interesse. Depois, aplicamos o campo magnético dc e este foi elevado até um valor dentro do efeito pico para, logo

depois, fixá-lo e medir a magnetização em função do tempo,  $M(t)$ , em intervalos de 20 segundos. No caso das medidas a FCC, o campo magnético dc foi aplicado no estado normal. A amostra foi resfriada com campo magnético dc aplicado até a temperatura de interesse. Depois diminuimos o campo magnético dc até um valor dentro do efeito pico para, logo depois, fixá-lo e medir a magnetização em função do tempo,  $M(t)$ , em intervalos de 20 segundos. Na figura 5.21 podemos ver que a região em que ocorre o efeito pico para esta temperatura,  $T = 7.5 K$ , está limitada pelos campos  $H_I \sim 28000 Oe$  e  $H_F \sim 40000 Oe$ , sendo que o pico ocorre em  $H_{PE} \sim 34600 Oe$ . Na figura 5.22 mostramos um exemplo destas medidas para esta temperatura,  $T = 7.5 K$ , em que aplicamos três campos magnéticos próximos de  $H_{PE}$ ,  $H = 33000 Oe < H_{PE}$ ,  $H = 34600 Oe = H_{PE}$  e  $H = 36000 Oe > H_{PE}$ . Observe-se que  $H = 33000 Oe$  fica no intervalo entre  $H_I \sim 28000 Oe$  e  $H_{PE} \sim 34600 Oe$ , que  $H = 34600 Oe$  está acima de  $H_{PE}$  e que  $H = 36000 Oe$  se encontra no intervalo entre  $H_{PE} \sim 34600 Oe$  e  $H_F \sim 40000 Oe$ .

Na figura 5.23 mostramos a relação magnética a ZFC em função do tempo para os campos magnéticos  $H = 33000 Oe$ ,  $34600 Oe$  e  $36000 Oe$  extraídas das medidas mostradas na figura 5.22. Observa-se que para  $H = 34600 Oe$ , justamente no  $H_{PE}$ , ocorre um salto na magnetização para um tempo  $t_j = 8900 s$ . Para os outros valores de campo, longe de  $H_{PE}$ , não se observa este salto, assim como nas medidas a FCC.

Este salto na magnetização foi observado anteriormente no  $Nb - O$  [150] para campos magnéticos logo acima de  $H_{PE}$  nas medidas a ZFC. Kopelevich et al. [150] sugerem que, para  $H_I(T) < H < H_{PE}(T)$ , o salto na magnetização  $M(t)$  está associada com o desemaranhado (*disentanglement*) de vórtices, enquanto que, para  $H_{PE}(T) < H < H_F$ , o processo que domina na dinâmica de vórtices é o de corte e reconexão. A não observação deste salto nas outras medidas deve-se a  $t_j(H, T)$  que pode ser maior que o tempo de observação experimental  $t_{obs}$ . É interessante continuar este estudo no futuro para verificar a universalidade dos saltos em  $M(t)$  dentro da região do efeito pico encontrados no  $Nb - O$  e, agora, no  $Nb - Pt$  para relacioná-los com a dinâmica de vórtices na região do efeito pico.

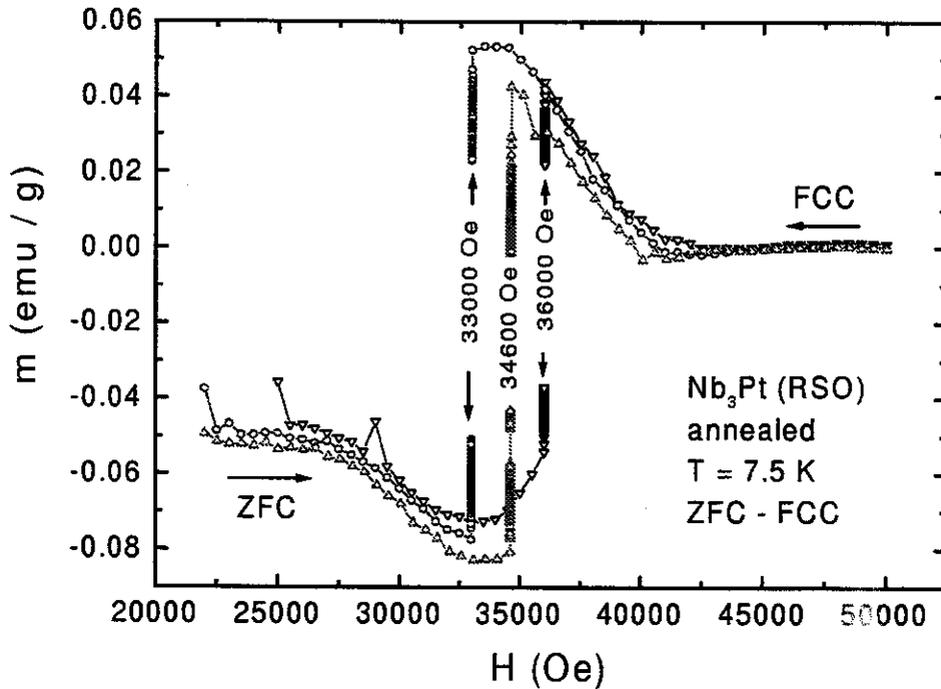


Figura 5.22: Relaxação magnética em função do tempo no  $Nb_3Pt$  após tratamento térmico a temperatura constante,  $T = 7.5 K$ , para vários campos magnéticos  $ZFC$  e  $FCC$  na região de ocorrência do efeito pico.

### 5.2.6 Plano $H vs. T$

Com as medidas de resistência ac, em função da temperatura e campo magnético, da susceptibilidade magnética ac, em função da temperatura a campo constante, e da magnetização dc, em função do campo dc, construímos o plano  $H vs. T$  deste composto após tratamento térmico, figura 5.24.

O campo crítico superior,  $H_{c2}$ , foi construído usando os valores de campo crítico obtidos a partir das medidas de resistência ac, em função da temperatura, e dos valores de campo crítico *onset* obtidos das medidas de susceptibilidade magnética ac,  $\chi(H, T)$ , em função da temperatura.

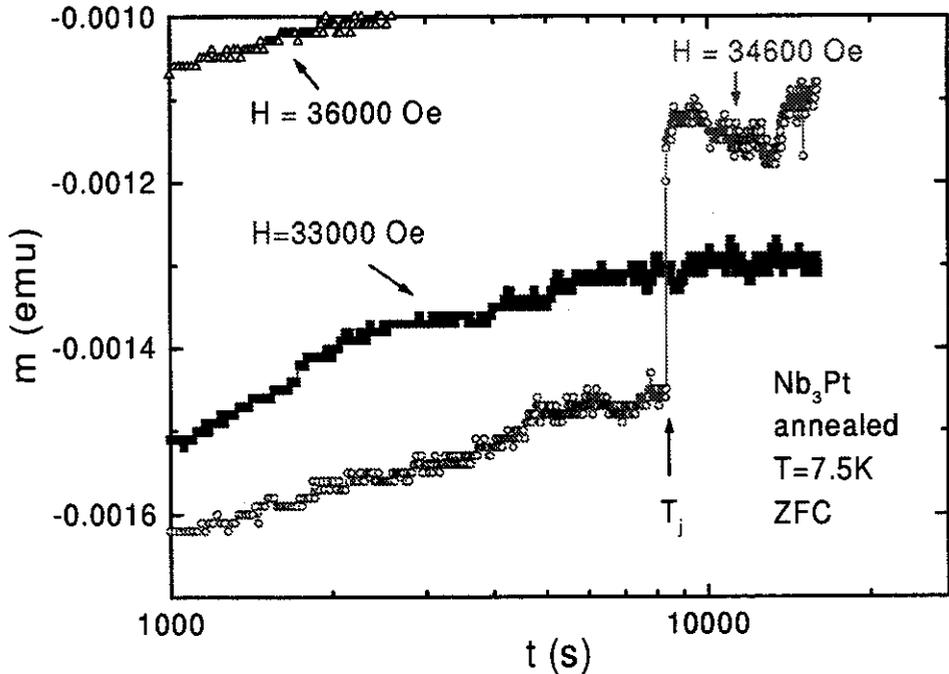


Figura 5.23: Relaxação magnética no  $Nb_3Pt$  annealed a  $T = 7.5 K$  com  $H = 34600 Oe$  (ZFC).  $t_j(H, T) = 8360 s$  indica o tempo em que ocorre o salto na magnetização  $M(H, T)$ .

Na figura 5.24 também mostramos a região em que ocorre o efeito pico,  $H_I$ ,  $H_F$  e a posição do pico,  $H_{PE}$ . Para baixas temperaturas,  $T \leq 6.5 K$ , observa-se que a largura do efeito pico cresce significativamente.

### 5.2.7 Laços de histerese

Medimos também laços de histerese magnética para várias temperaturas, tanto no estado normal como no estado supercondutor, após o tratamento térmico de ordenamento cristalográfico. Alguns resultados destas medidas são mostrados na figura 5.25, para  $T = 10.0 K$ ,  $T = 10.3 K$ ,  $T = 10.4 K$ ,  $T = 10.5 K$ ,  $T = 10.6 K$  e

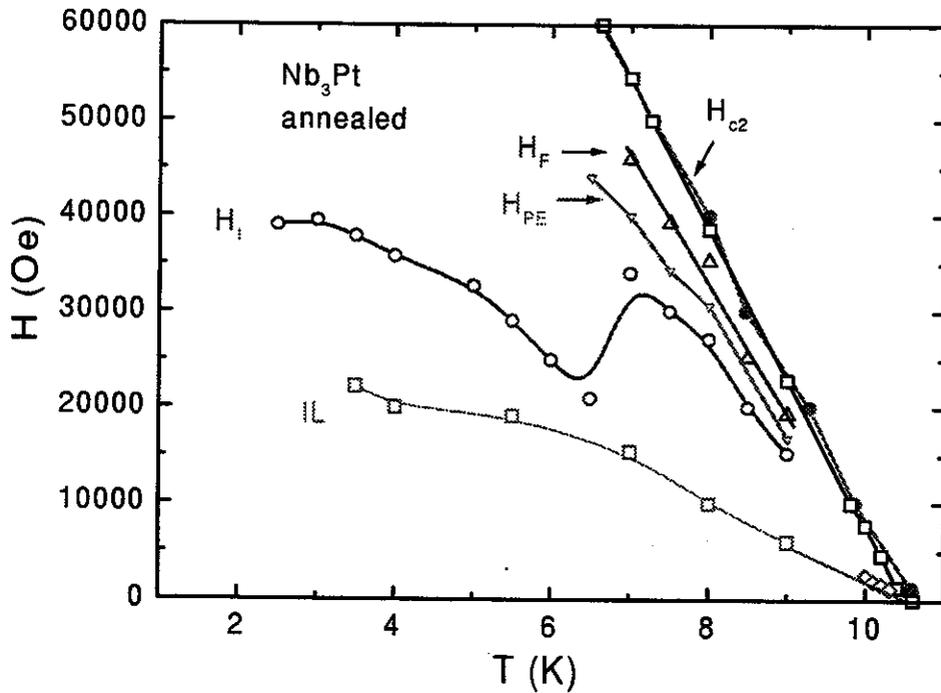


Figura 5.24: Diagrama de fases do  $Nb_3Pt$  após tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias.  $H_{c2}$  foi construído a partir das medidas de resistência ac ( $\square$ ) e das medidas de susceptibilidade ac ( $\bullet$ ).  $H_I$  ( $\circ$ ),  $H_{PE}$  ( $\nabla$ ) e  $H_F$  ( $\Delta$ ) foram extraídos das medidas de magnetização,  $M(H)$ . Linha de irreversibilidade  $IL$  extraída das medidas de magnetização dc.

$T = 10.7 K$ . A  $T = 10.0 K$ , figura 5.25a, observou-se um comportamento típico em um laço de histerese para um supercondutor com uma magnetização remanente de  $m_r = 7.98 \times 10^{-2} emu/g$ .

Com o aumento da temperatura para  $T = 10.3 K$ , figura 5.25b, observa-se uma diminuição na magnetização remanente,  $m_r = 2.3 \times 10^{-2} emu/g$ , mas mantendo-se um comportamento típico supercondutor. A partir de  $T = 10.4 K$ , figura 5.25c, começa a se observar um comportamento ferromagnético e supercondutor ao mesmo tempo. A magnetização remanente, neste caso, cai para  $m_r = 8.0 \times 10^{-3} emu/g$ ,

uma ordem de grandeza, de  $m_r = 8.0 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$  para  $m_r = 7.32 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ , em apenas uma variação de  $0.1 \text{ K}$  na temperatura. Isto reflete que o diamagnetismo na amostra vai desaparecendo para abrir espaço para um comportamento puramente ferromagnético. Cabe ressaltar que a magnetização de saturação mantém-se constante,  $m_s \sim 8.0 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ , inclusive para  $T = 10.6 \text{ K}$  e  $T = 10.7 \text{ K}$ , figuras 5.25e e 5.25f. A  $T = 10.6 \text{ K}$  ainda pode se observar um pouco de diamagnetismo na amostra, mas, definitivamente, para  $T = 10.7 \text{ K}$  temos apenas um comportamento ferromagnético puro. Este comportamento foi observado até temperatura ambiente e não foi observada uma mudança significativa na sua magnetização remanente.

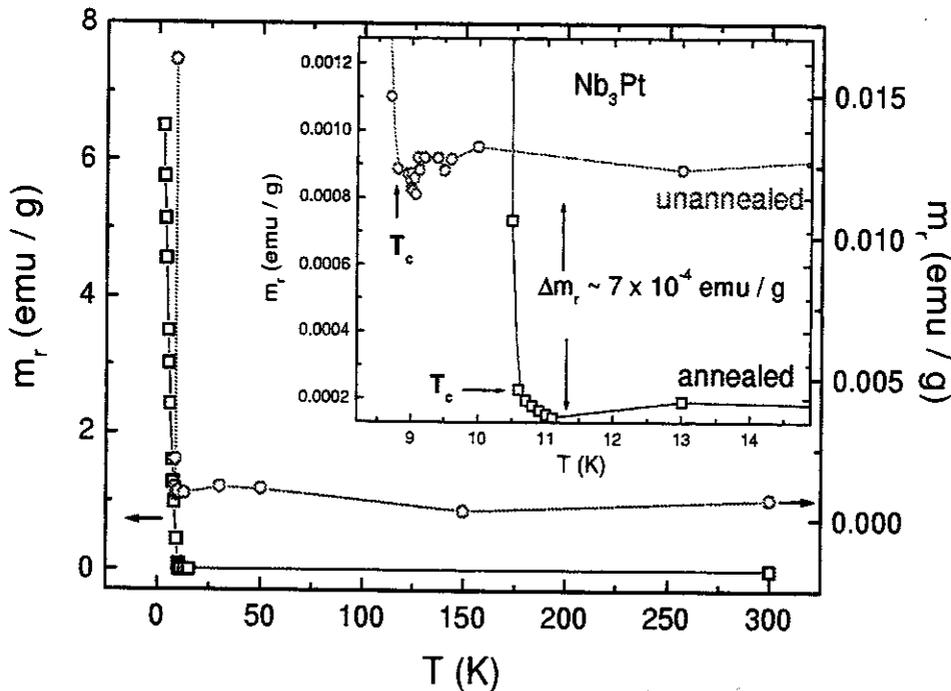


Figura 5.26: Magnetização remanente  $m_r$  em função da temperatura no  $Nb_3Pt$  *unannealed* e *annealed*.

Na figura 5.26 mostramos a magnetização remanente,  $m_r$ , em função da tempe-

o ferromagnetismo diminui fortemente, o que é verificado também pela diminuição do seu valor da magnetização remanente,  $m_r$ , e de saturação  $m_s$ .

Repetimos as medidas de laços de histerese magnética para várias outras amostras preparadas a partir dos mesmos reagentes [18] e diferentes estequiometrias, 20% Pt, 24.2% Pt, 26.1% Pt, 26.9% Pt, 27.8% Pt e 28.9% Pt (*unannealed*) e 24.2% Pt, 26.1% Pt e 28.9% Pt (*annealed*). Na figura 5.27 graficamos a magnetização de saturação em função da composição para estes compostos. Observa-se que, para % Pt  $\leq$  25%, a magnetização de saturação nas amostras *unannealed* é bem maior que para os compostos acima desse valor, % Pt  $>$  25%, e observa-se, também, que a magnetização de saturação tem dependência com a estequiometria. Pode-se observar que, após tratamento térmico, a magnetização de saturação cai uma ordem de grandeza nos compostos com 25% Pt e 24.2% Pt.

# Capítulo 6

## Análise e Conclusões

Como foi descrito, este estudo foi realizado em dois tipos de compostos supercondutores, monocristais de  $Bi(2212)$  e compostos  $A - 15$  de  $Nb - Pt$ . Estudamos no  $Bi(2212)$  a dinâmica de vórtices e no  $Nb - Pt$  a supercondutividade e o ferromagnetismo em função da desordem e estequiometria do composto.

Dividimos este capítulo em duas seções, a primeira delas dedicada ao composto  $Bi(2212)$  e a segunda dedicada ao composto  $A - 15$  de  $Nb_3Pt$ . Em ambos os casos descrevemos os principais resultados alcançados, estes foram comparados e analisados, em função das teorias e resultados já existentes na literatura, e apresentamos possíveis interpretações dos fenômenos observados. Finalizamos este capítulo com as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões de atividades futuras.

### 6.1 Análise e conclusões do $Bi(2212)$

#### 6.1.1 Energia de Ativação

A principal característica mostrada pelos supercondutores de alta temperatura crítica,  $HTS$ , é o acoplamento Josephson entre planos supercondutores de  $CuO_2$ . A penetração do campo magnético  $H \parallel ab$  entre planos de  $CuO_2$  na forma de vórtices Josephson,  $JV$ , tem sido mostrada indubitavelmente, em experiências utilizando

imagens geradas por *SQUID* [151, 152]. As pesquisas sobre as fases de vórtices Josephson e as transições entre eles é um dos principais aspectos na teoria de estado misto deste tipo de supercondutores. Tem sido previsto que interações entre vórtices, comensurabilidade das camadas da estrutura atômica, interação vórtice-vórtice e flutuações termodinâmicas dão lugar a vários estados de vórtices, dependendo da anisotropia, campo magnético aplicado e temperatura [6–14]. Em particular, a ocorrência de uma rede de vórtices Josephson, seja esta ancorada ou flutuando, na forma de vidros, ondas e sólidos *smetic*, e líquidos de vórtices, é esperada. Do ponto de vista experimental, por outro lado, muito pouco é o que se conhece destes estados, assim como das transições que os separam. Por exemplo, a transição de desancoramento de vórtices em supercondutores altamente anisotrópicos, como a que ocorre no *Bi(2212)* em  $T_x \ll T_c$  [1, 2, 31, 145, 153] estudado nesta tese, não tem sido explicada até hoje.

Estudamos a dinâmica dos vórtices Josephson no *Bi(2212)* associada à transição anômala no desancoramento de vórtices Josephson, não bem entendida até hoje, e os resultados, sem precedentes, mostram um incremento escalonado na energia de ativação  $U_{JV}(H)$  no regime *flux creep*, quando o campo magnético é aplicado paralelo aos planos supercondutores de  $CuO_2$ , figura 6.1.

Nas figuras 6.2 e 6.3 mostramos, novamente, a parte imaginária da susceptibilidade ac  $\chi''(H, T, h_{ac}, \nu)$ , obtida na configuração  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$  e  $H \parallel h_{ac} \parallel c$ , respectivamente, para vários campos magnéticos dc e frequência de 10 kHz. Pode-se ver, claramente, figura 6.2, a ocorrência de dois picos de dissipação: um pico quase independente do campo magnético aplicado,  $T_x$ , e outro em  $T_p(H) > T_x$ , que se desloca para baixas temperaturas com o aumento do campo magnético dc. Tem sido mostrado, irrefutavelmente [1, 2, 31, 145, 153], que os picos de dissipação em  $T_x$  e em  $T_p(H)$  estão associados à dinâmica de vórtices Josephson entre planos de  $CuO_2$  e às panquecas de vórtices nos planos de  $CuO_2$ , respectivamente. Em particular, tem sido verificado que o pico em  $T_x$  não ocorre quando as correntes ac, induzidas pelo campo magnético  $h_{ac}$ , fluem, exclusivamente, dentro dos planos [2]. Isto pode ser observado na figura 6.3, onde  $\chi''(H, T, h_{ac}, \nu)$  foi obtida da configuração

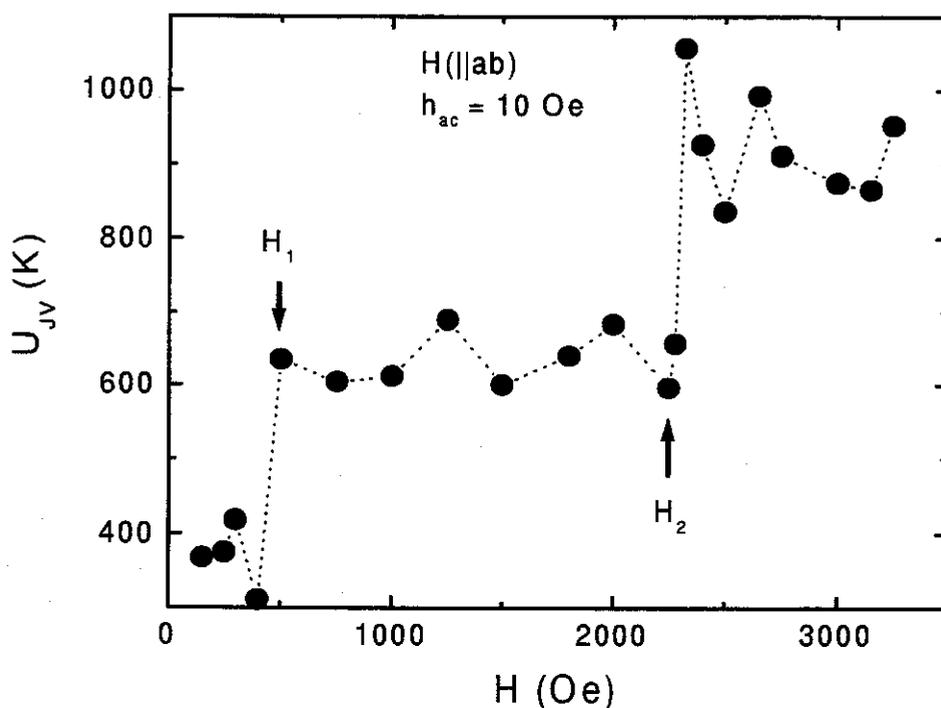


Figura 6.1: Energia de ativação dos vórtices Josephson em função do campo magnético dc aplicado paralelo aos planos  $ab$ , campo magnético  $ac$  com amplitude de  $10$  Oe.

$H \parallel h_{ac} \parallel c$  quando a corrente flui dentro dos planos  $ab$ .

Na figura 6.4 mostramos  $\chi''(H, T, h_{ac}, \nu)$ , na configuração  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$  para  $H = 750$  Oe e para várias frequências entre  $\nu = 500$  Hz e  $\nu = 10$  kHz, em que podemos observar a dependência com a frequência de ambos os picos,  $T_x(\nu)$  e de  $T_p(\nu)$ . Os resultados mostrados nas figuras 6.2, 6.3 e 6.4 são similares aos relatados para vários cristais de  $Bi(2212)$  com diferentes  $T_c$  [1, 2, 31, 145, 153]. Isto sugere que a dinâmica dos vórtices Josephson é associada, principalmente, à estrutura das camadas do cristal e não à estequiometria do composto na fase.

Como mostramos no capítulo 4, os dados obtidos para as várias frequências me-

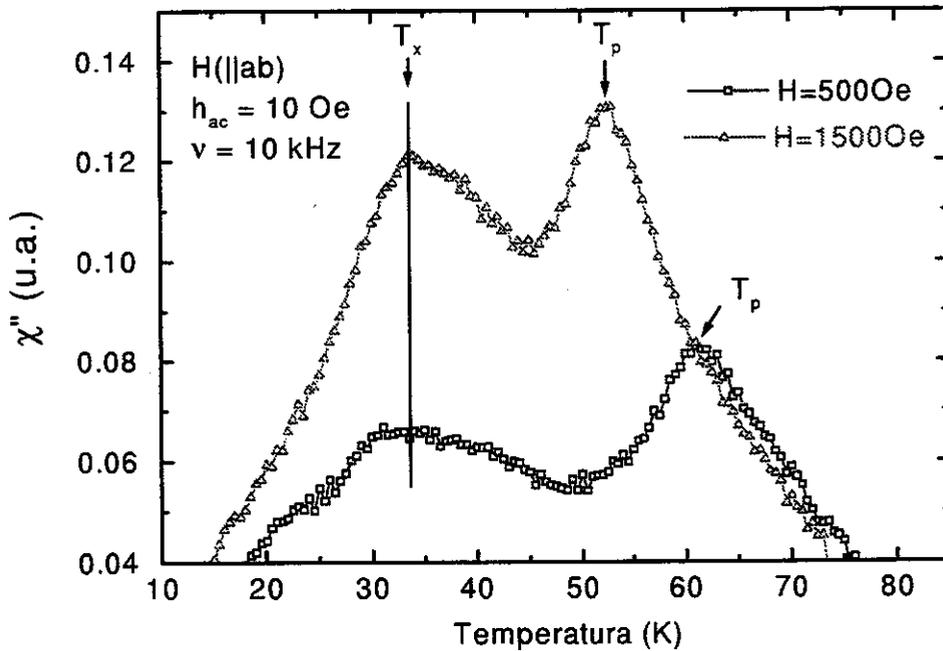


Figura 6.2: Parte imaginária da susceptibilidade ac em função da temperatura para diferentes campos magnéticos dc aplicados paralelo aos planos  $ab$ ,  $H_{dc} \parallel ab$ . Amplitude do campo ac 10 Oe e frequência 10 kHz.

didadas podem ser bem descritas pela equação

$$\nu = \nu_o \exp\left(\frac{-U_{JV}(H)}{k_B T_x}\right) \quad (6.1)$$

onde  $U_{JV}(H)$  é a energia de ativação efetiva para o movimento dos vórtices Josephson.

A energia de ativação  $U_{JV}(H)$  obtida para mais de 20 valores de campo magnético  $H$  no intervalo de  $150 \text{ Oe} \leq H \leq 3250 \text{ Oe}$  é mostrada na figura 6.1. A região de campo estudada foi restrita devido: (i) ao aparecimento do pico anômalo de dissipação,  $T_x$ , para campos acima de 150 Oe ( $H_{on} \geq 150 \text{ Oe}$ ), e (ii) à aproximação dos dois picos com o incremento do campo magnético dc, sobretudo para campos

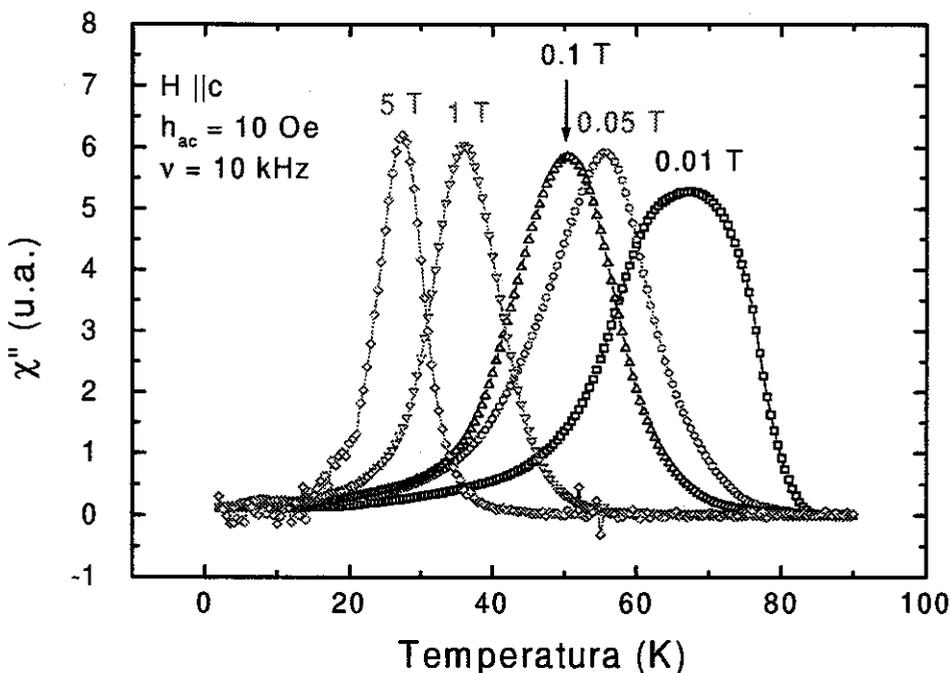


Figura 6.3: Parte imaginária da susceptibilidade em função da temperatura para diferentes campos magnéticos dc aplicados paralelo ao eixo  $c$ ,  $H_{dc} \parallel c$ . Amplitude do campo magnético  $10 \text{ Oe}$  e frequência de oscilação de  $10 \text{ kHz}$ .

magnéticos maiores que  $H = 3250 \text{ Oe}$ , o que dificulta a análise, ver figura 6.2. Podemos observar, também, (figura 6.1), a existência de dois pronunciados degraus em  $U_{JV}(H)$ , a  $H_1 \sim 500 \text{ Oe}$  e  $H_2 \sim 2300 \text{ Oe}$ .

É instrutivo comparar a energia de ativação dos vórtices Josephson  $U_{JV}(H)$  com a energia de ativação das panquecas de vórtices  $U_{PV}(H)$ , figura 6.5.  $U_{PV}(H)$  foi extraída em ambas configurações de campo magnético,  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$  e  $H \parallel h_{ac} \parallel c$ , como descrito no capítulo 4, da mesma maneira que  $U_{JV}(H)$ . Como se pode observar,  $U_{PV}(H)$  decresce com o aumento do campo magnético em ambas configurações,  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$  e  $H \parallel h_{ac} \parallel c$ , mostrando um comportamento, qualitativamente, diferente da energia de ativação dos vórtices Josephson, figura 6.1.

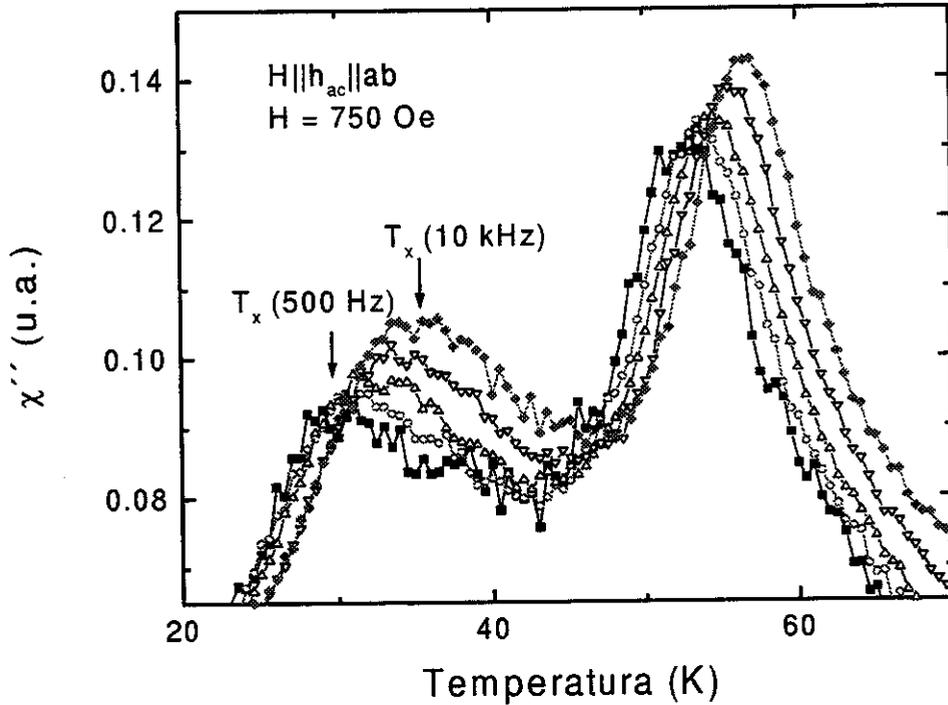


Figura 6.4: Parte imaginária da susceptibilidade ac,  $\chi''(H, T, h_{ac}, \nu)$ , obtida da configuração  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$ .  $H = 750 \text{ Oe}$  e frequências  $\nu = 500 \text{ Hz}$ ,  $\nu = 1 \text{ kHz}$ ,  $\nu = 2 \text{ kHz}$ ,  $\nu = 5 \text{ kHz}$  e  $\nu = 10 \text{ kHz}$ . A dependência com a frequência de desancoramento com a temperatura dos vórtices Josephson medido para  $\nu = 500 \text{ Hz}$  e  $\nu = 10 \text{ kHz}$  é indicado com setas.

Começamos a discussão dos resultados encontrados na energia de ativação  $U_{JV}(H)$  chamando a atenção para o fato de que vários modelos teóricos predizem re-arranjos e transições de fases em sistemas de vórtices paralelos. Estes modelos podem ser utilizados para tentar explicar as descontinuidades e plateaus em  $U_{JV}(H)$  mostradas na figura 6.1. Pode-se dividir estes modelos em dois grupos: (i) Os que consideram configurações de vórtices em equilíbrio e re-arranjos entre eles, desprezando-se a estrutura de camadas próprias dos HTS [15, 16], e (ii) os modelos baseados, essencialmente, em camadas [1, 2, 31, 145, 153].

Na ausência de barreiras de superfície de Bean-Livingstone (*SB*), a teoria [15, 16] prediz a existência de máximos na corrente crítica para campos maiores que  $H \sim 2H_{c1}$ , onde  $H_{c1}$  é o campo crítico 1, quando o campo magnético  $H$  é aplicado paralelo à maior superfície da amostra, no caso, paralelo aos planos *ab*. Em supercondutores multicamadas, o campo  $H_{c1}$  para penetração dos vórtices Josephson entre camadas é dado pela equação:

$$H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda_{ab}\lambda_c} [\ln(\lambda_{ab}/d) + 1.12] \quad (6.2)$$

válida no regime de baixas temperaturas,  $T \ll T_c$ , onde  $\lambda_{ab}$  e  $\lambda_c$  são os comprimentos de penetração no plano *ab* e na direção do eixo *c*, respectivamente, e  $d \sim 15 \text{ \AA}$  a distância entre os planos de  $CuO_2$ , fracamente acoplados no composto  $Bi(2212)$ . Utilizando os valores característicos para  $\lambda_{ab} \sim 0.2 \mu m$  [154] e  $\lambda_c = \gamma\lambda_{ab} \sim 30 \mu m$  (parâmetro de anisotropia  $\gamma = 150$  [155]), temos  $H_{c1} \sim 2 Oe$ .

Por outro lado, como mencionamos anteriormente, o pico anômalo em  $T_x$  emerge somente para  $H \geq 150 Oe \gg H_{c1}$ . Isto pode ser uma evidência da existência de barreiras de superfície, as quais impedem a penetração dos vórtices Josephson para campos magnéticos menores. No modelo de Lawrence-Doniach e para  $T \ll T_c$ , o campo de penetração  $H_p$  de barreiras de superfície quando  $\lambda_{ab} \ll c$ , onde  $c$  é a espessura da amostra, pode ser estimado a partir da expressão [156]:

$$H_p = \frac{\phi_0}{\pi\lambda_{ab}\gamma d} \quad (6.3)$$

A nossa estimativa utilizando a equação 6.3 resulta em  $H_p = 140 Oe$ . Este valor é, surpreendentemente, próximo de  $H_{on} \sim 150 Oe$  obtido experimentalmente. Por outro lado, o intervalo de campo esperado entre duas configurações de vórtices vizinhas é  $\Delta H = 0.71 H_p$  [157], o que resulta em  $\Delta H \sim 100 Oe$ , uma ordem de grandeza menor que a da observada experimentalmente,  $\Delta H = H_2 - H_1 \sim 1.8 \times 10^3 Oe$ , entre os dois degraus em  $U_{JV}(H)$ , ver figura 6.1.

Dentro dos modelos que consideram que a estrutura de multicamadas prevalece sobre qualquer outra característica do material, espera-se transformações de fase nos

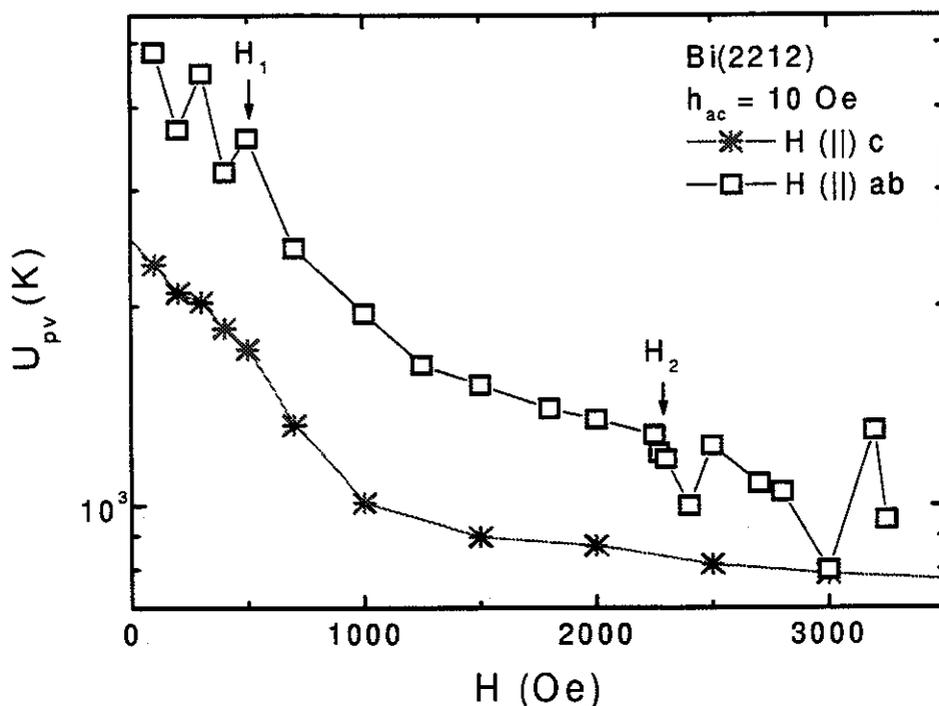


Figura 6.5: Energia de ativação dos vórtices Abrikosov em função do campo magnético dc  $U_{PV}(H)$ ;  $U_{PV}(H)$  foi obtida das duas configurações  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$  e  $H \parallel h_{ac} \parallel c$ .

vórtices Josephson acima do campo  $H_o$ ,  $H > H_o = \frac{\phi_o}{\gamma d^2} \sim 6T$ . Devido ao alto valor do campo magnético necessário para ocorrer alguma transição de fase nos vórtices Josephson, estes modelos podem ser excluídos de nossa análise.

Por outro lado, a diferença qualitativa entre  $U_{JV}(H)$  e  $U_{PV}(H)$ , figuras 6.1 e 6.5, suporta as teorias de interação fraca entre as redes de vórtices Josephson e vórtices panquecas [158, 159] em supercondutores com estrutura de multicamada. É interessante, também, observar o comportamento instável de ambas as energias de ativação,  $U_{JV}(H)$  e  $U_{PV}(H)$ , na configuração  $H \parallel h_{ac} \parallel ab$ , que ocorre a  $H < H_1$  e, especialmente, para  $H > H_2$ , ver figura 6.5. Além disto, nota-se um decréscimo suave de

$U_{PV}(H)$  entre estes valores de campo magnético,  $H_1$  e  $H_2$ , coincidindo com a região em que não se observa dependência de  $U_{JV}(H)$  com o campo magnético aplicado,  $U_{JV}(H) \sim cte$ . Esta observação sugere a intrigante possibilidade da existência de uma interação não monotônica entre os vórtices Josephson e os vórtices panquecas e, também, da possível dependência deste comportamento com um estado particular de vórtices Josephson.

A seqüência de transições tipo degraus, induzida por campo magnético obtida na referência [10], lembra muito bem o comportamento de  $U_{JV}(H)$ , figura 6.1. De acordo com Horovitz [10], o intervalo de campo magnético, em que uma fase de vórtices Josephson  $JV - \ell$  é estável, é dado pela expressão  $\frac{H}{H_{c1}} \sim 10^3$ , ver capítulo 2. Este resultado coincide com a ordem de grandeza do intervalo de campo magnético encontrado experimentalmente,  $\Delta H = H_2 - H_1 \sim 1800 Oe$ ,  $\frac{\Delta H}{H_{c1}} \sim 10^3$ , que define o plateau principal de  $U_{JV}(H)$ .

Em resumo, esta observação sugere a ocorrência de transformações induzidas pelo campo magnético aplicado na estrutura de vórtices Josephson associadas com o desancoramento. Isto pode nos aproximar do entendimento da origem microscópica da transição de desancoramento propriamente dita.

Os resultados obtidos proporcionam, também, uma evidência experimental de que os vórtices Josephson entre planos e os vórtices panquecas nos planos são quase independentes entre si, em supercondutores fortemente anisotrópicos.

## 6.2 Análise e conclusões do Nb-Pt

### 6.2.1 Ferromagnetismo no supercondutor Nb-Pt

Como mostrado ao longo da tese, o tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias em vácuo de  $10^{-5} Torr$  mudou, significativamente, as propriedades supercondutoras e magnéticas do composto de  $Nb - Pt$ . Estas mudanças podem ser resumidas em: (i) a temperatura crítica supercondutora  $T_c$  mudou de  $T_c = 8.8 K$  para  $T_c = 10.94 K$ , o que pode ser verificado nas medidas de resistividade e magnéticas, (ii) a resistividade residual passou de  $\rho_o = 64 \mu\Omega - cm$  para  $\rho_o = 34 \mu\Omega - cm$ , (iii) a  $RRR -$

*residual resistance ratio*, usando a relação,  $RRR = \frac{\rho_{RT}}{\rho_0}$ , mudou de  $RRR \sim 3.66$  para  $RRR \sim 1.66$ , (iv) o efeito pico diminuiu, (v) a magnetização remanente diminuiu quase em uma ordem de grandeza, passando de  $m_r \sim 1 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$  para  $m_r \sim 2 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ , e, finalmente, (vi) a magnetização de saturação diminuiu também uma ordem de grandeza, passou de  $m_s \sim 4 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$  para  $m_s \sim 5 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$ .

Na figura 6.6 podemos comprovar a validade do ítem (i) na medida da resistência em função da temperatura a campo zero, assim como a queda na resistividade residual, ítem (ii). A mudança observada no  $T_c$ , devido à mudança na ordem cristalográfica nestes compostos  $A - 15$ , tem sido analisada [18, 88–90]. Medidas de resistividade [131] coincidem com os resultados apresentados nos ítems (i – iii).

Em um composto  $A - 15 : Nb - Pt$  perfeitamente ordenado, caso ideal, os átomos de  $Pt$  ocupam as arestas da rede cúbica deste composto, enquanto que os átomos de  $Nb$  formam 3 cadeias de átomos ortogonais entre si, que passam pelo meio de cada fase da estrutura, figura 3.6. Num composto desordenado existe uma troca de posições entre átomos de  $Nb$  e de  $Pt$  [18]. A quantidade de átomos de  $Pt$ , os quais ocupam as posições dos átomos de  $Nb$  e vice-versa, determina a desordem no composto. Moehlecke et al. [18] estudaram este tipo de desordem cristalográfica nestes compostos  $A - 15$  e o modo como esta desordem afeta as propriedades supercondutoras do material, por exemplo, a temperatura crítica supercondutora,  $T_c$ .

Na figura 6.7 mostramos a dependência de  $T_c$  em função da ordem cristalográfica para um composto  $A - 15 : Nb_3Pt$  [18]. Pode-se observar que para um composto com  $T_c = 8.8 \text{ K}$  a desordem cristalográfica é, aproximadamente, 2% e para um composto com  $T_c = 10.94 \text{ K}$  a desordem é, aproximadamente, 1%, ou seja, com o tratamento térmico o número de átomos trocados diminui em torno de 1%. A mudança no  $T_c$ , na resistividade residual  $\rho_0$  e no coeficiente  $RRR$  são claras evidências da mudança na ordem cristalográfica com o tratamento térmico de  $900^\circ\text{C}/10 \text{ dias}$  ( $10^{-5}\text{Torr}$ ) [18, 88, 131].

Por outro lado, as medidas de susceptibilidade magnética ac mostraram-se irreversíveis antes do tratamento térmico, figura 5.6, e quase reversíveis depois do trata-

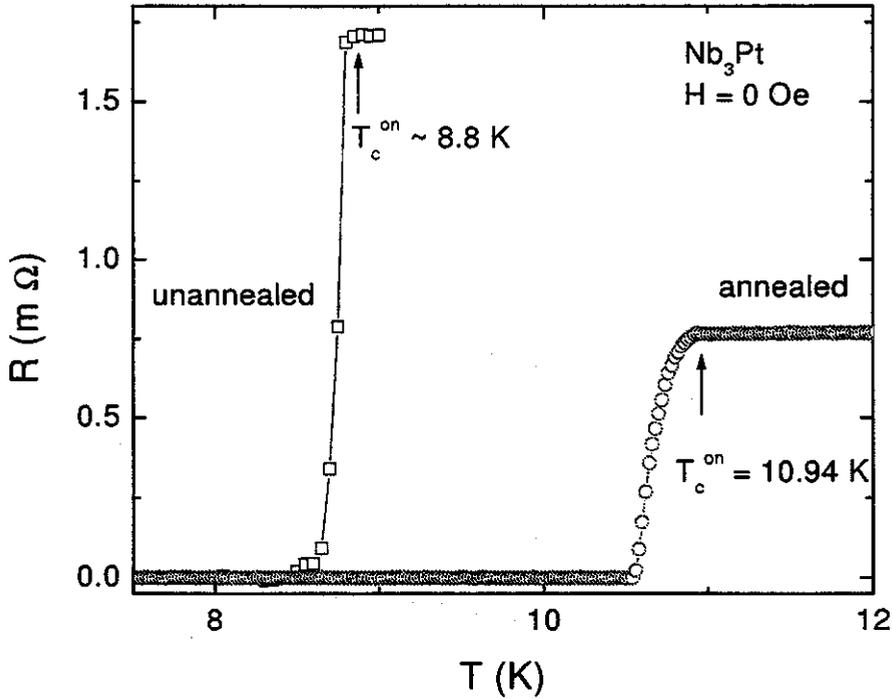


Figura 6.6: Resistência em função da temperatura a campo magnético zero do  $Nb_3Pt$  *unannealed* e depois do *annealed* de  $900^\circ C/10$  dias em vácuo de  $10^{-5} Torr$ . Corrente elétrica dc de  $5.03 mA$  (*unannealed*) e corrente ac de  $5.14 mA$  e frequência de  $7 Hz$  (*annealed*).

mento térmico realizado nesta amostra, figura 5.17. O tratamento térmico diminui a região de irreversibilidade magnética medida pela susceptibilidade ac, imediatamente abaixo de  $T_c$ , na região do efeito pico, assim como também a largura do efeito. Na figura 6.8 graficamos a susceptibilidade ac para um campo magnético de  $1250 Oe$  em função da temperatura normalizada,  $T/T_c$ , onde se observa, claramente, a diminuição da histerese com o tratamento térmico. Destas medidas pode-se inferir que o tipo de aprisionamento que ocorre nesta região depende da história magnética do composto, pelo menos antes do tratamento térmico e, aparentemente, com a ordem

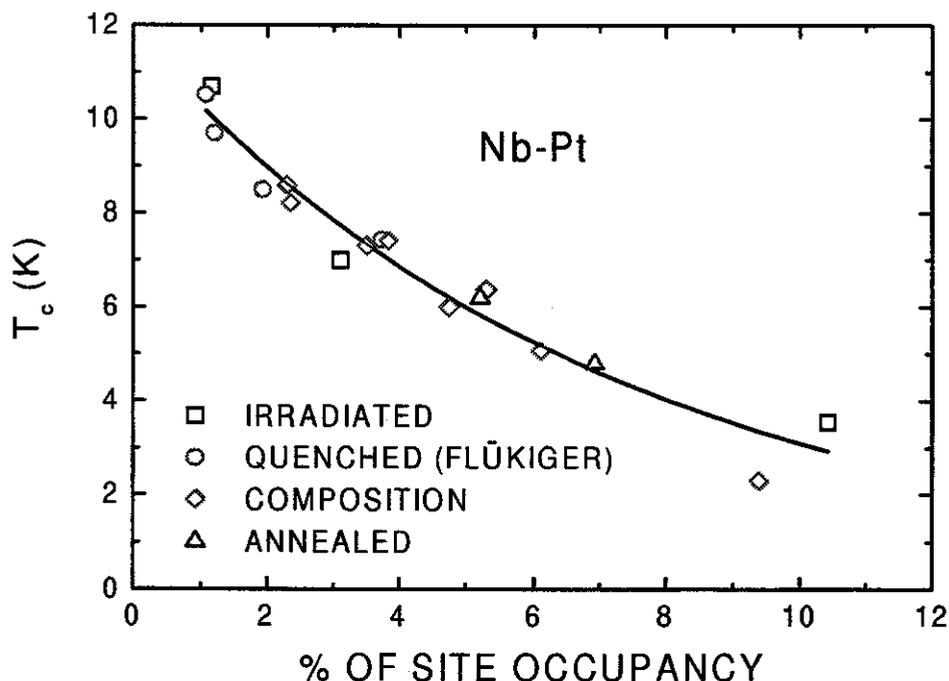


Figura 6.7: Temperatura crítica  $T_c$  em função da ordem cristalográfica do  $Nb_3Pt$  [18].

cristalográfica, a dependência magnética desaparece. Tudo indica que no composto desordenado há algum tipo de aprisionamento magnético.

Com o aumento da ordem cristalográfica observamos também uma forte diminuição da região do efeito pico, como se pode observar na figura 6.9. Aqui temos graficado a susceptibilidade magnética ac em função da temperatura normalizada,  $T/T_c$ , para um campo magnético dc de 60000 Oe. Para  $T/T_c \geq 0.9$  até o estado normal, ambas as curvas, antes e depois do tratamento térmico, quase se superpõem. Para baixas temperaturas,  $T/T_c < 0.9$ , observa-se, claramente, uma forte diminuição do efeito pico com o ordenamento cristalográfico conseguido através do tratamento térmico. A região do efeito pico é uma região associada a um aumento nas forças de aprisionamento. É de se esperar que, em uma rede cristalográfica desordenada,

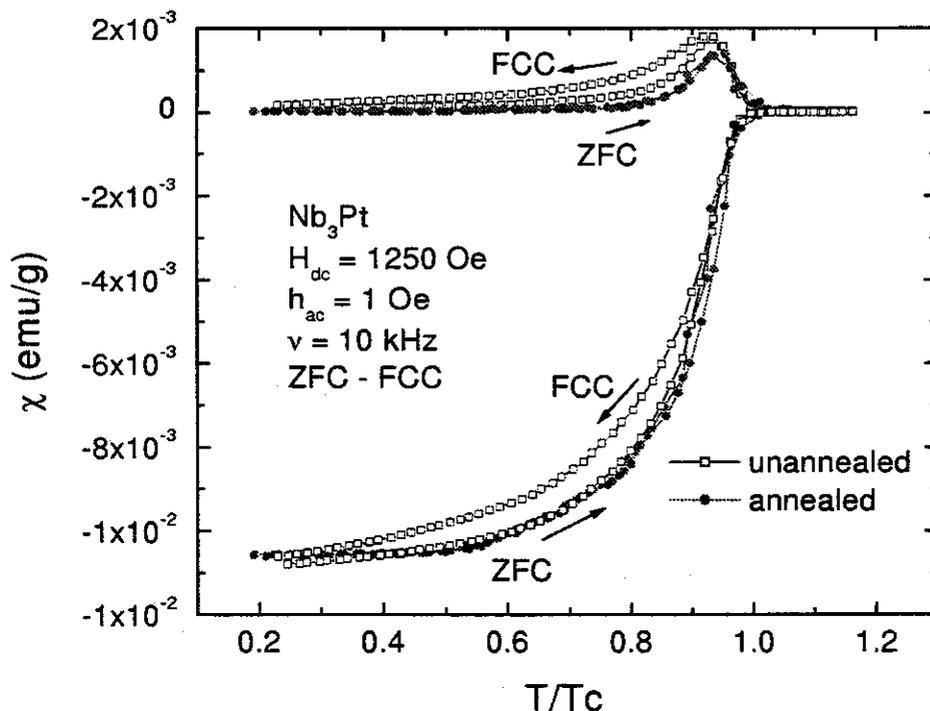


Figura 6.8: Susceptibilidade magnética ac no  $Nb_3Pt$  em função do campo magnético dc de 1250 Oe (ZFC - FCC) antes e depois do tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias. Campo magnético ac de 1 Oe e frequência de 10 kHz.

as forças de aprisionamento sejam maiores que numa rede bem ordenada. Portanto, esta diminuição no efeito pico concorda com a obtenção de uma melhor ordem cristalográfica no composto.

Em resumo, com o aumento da ordem cristalográfica, observa-se que no estado supercondutor: (i) o aprisionamento magnético desaparece (histerese magnética) e (ii) há uma diminuição das forças de aprisionamento (*efeito pico*).

Não somente foram observadas mudanças abaixo de  $T_c$ , como também, no estado normal, observou-se uma forte diminuição na magnetização de saturação,  $m_s$ , e na magnetização remanente,  $m_r$ , após tratamento térmico. Por exemplo, na figura

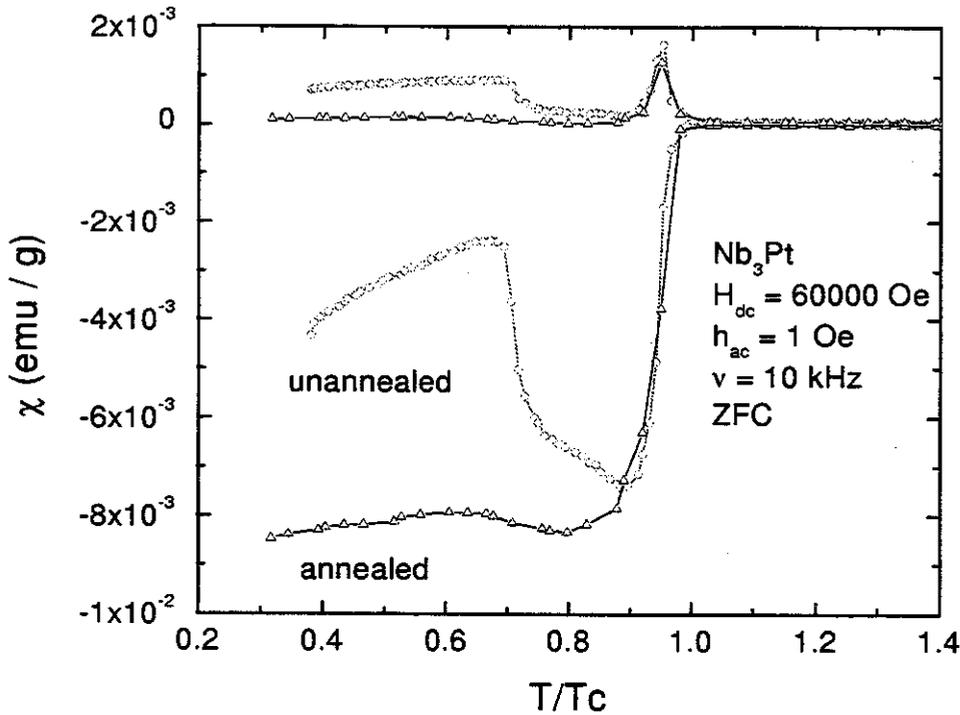


Figura 6.9: Susceptibilidade magnética ac no  $Nb_3Pt$  *unannealed* e *annealed* em função da temperatura normalizada,  $T/T_c$ , para um campo magnético dc de 60000 Oe (ZFC), campo magnético ac 1 Oe e frequência de 10 kHz.

6.10 mostramos a magnetização em função do campo magnético para  $T = 13$  K. Pode-se observar que o momento magnético de saturação no estado normal passou de  $m_s \sim 4 \times 10^{-3}$  emu/g antes do tratamento térmico para  $m_s \sim 5 \times 10^{-4}$  emu/g após o tratamento térmico. Assim também, na mesma figura podemos observar que a magnetização remanente passou de  $m_r \sim 1 \times 10^{-3}$  emu/g antes do tratamento térmico para  $m_r \sim 2 \times 10^{-4}$  emu/g após o tratamento térmico. Isto reflete uma mudança de uma ordem de grandeza na magnetização de saturação e na magnetização remanente com o tratamento térmico.

A diminuição do ferromagnetismo com o tratamento térmico também foi obser-

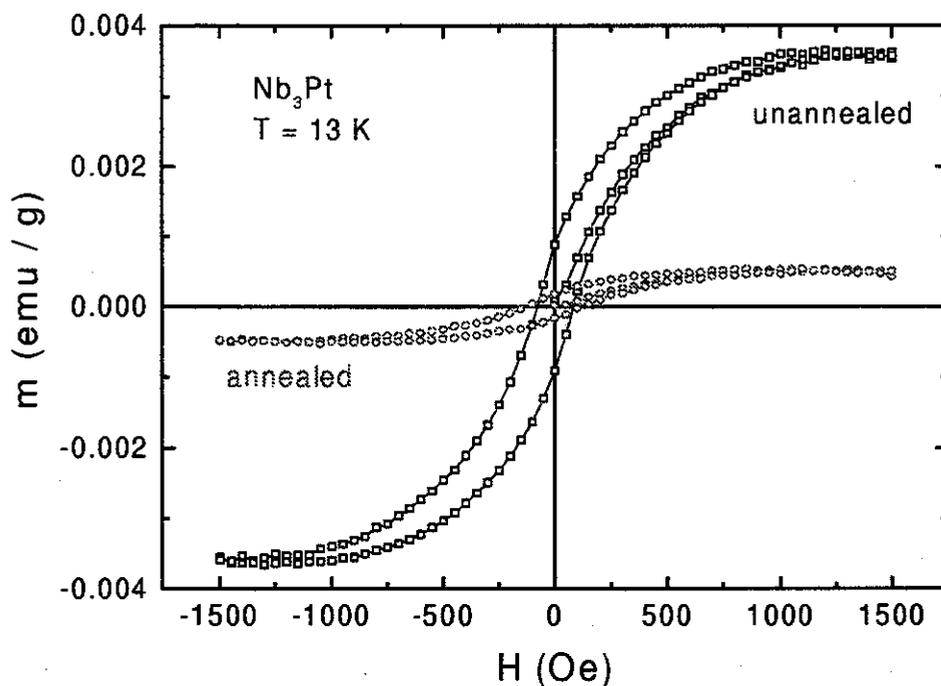


Figura 6.10: Magnetização em função do campo magnético dc aplicado no  $Nb_3Pt$  *unannealed* e pós *annealed* a temperatura constante,  $T = 13.0\text{ K}$ .

vada em outras amostras com diferentes estequiometrias dentro desta fase. A magnetização de saturação  $m_s$  em função da composição a  $T = 13\text{ K}$  nestas amostras, que foram fabricadas utilizando os mesmos reagentes químicos [18], é mostrada na figura 6.11. Observamos que para a composição 25 %Pt, há um máximo em  $m_s$  em ambas curvas *unannealed* e *annealed*. Notamos também que, com o tratamento térmico, ocorre na amostra 24.2 %Pt uma diminuição em  $m_s$ . Nas outras amostras não temos a resolução necessária para afirmar se  $m_s$  aumenta ou diminui.

Para tentar descobrir a origem deste ferromagnetismo foi realizada num outro pedaço da mesma amostra com composição  $Nb_3Pt$  uma análise de ICP – *Inductively Coupled Plasma* e estimou-se que este composto de  $Nb_3Pt$ , contém

140 ppm em peso de  $Fe$  [148], dando uma composição final de  $Nb_{75.1}Pt_{24.9-x}Fe_x$  com  $x \sim 0.0001$ . Esta quantidade de  $Fe$  deve estar presente, aproximadamente, na mesma quantidade nos outros compostos estudados, uma vez que foram fabricados com os mesmos reagentes químicos. Para baixas concentrações de  $Fe$ ,  $x = 0.0001$ , devido à alta energia cinética dos átomos de  $Fe$ , durante a fabricação do composto por fusão a arco, e à alta solubilidade do  $Fe$  no  $Nb - Pt$ , espera-se uma solução sólida dos átomos de  $Fe$  no composto de  $Nb - Pt$ , uma distância entre átomos de  $Fe$  grande e, portanto, um comportamento paramagnético. O tratamento térmico de  $900^\circ C/10$  dias permite apenas o incremento da ordem cristalográfica no sistema  $Nb - Pt$  [97] e pode-se descartar efeitos tais como cristalização ou segregação [88].

Bongi et al. [88] estudaram o composto  $A - 15 : Nb_{76}Pt_{24-x}Fe_x$ , para  $x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 1, 2, 3, 4, 5$ , observando um comportamento paramagnético em todos os compostos estudados. Além disso, concluíram que os átomos de  $Fe$  tinham comportamento magnético apenas, quando eram localizados nas cadeias de  $Nb$  na estrutura  $A - 15$ , e não magnético quando os átomos de  $Fe$  eram localizados nas arestas nas posições da  $Pt$  na estrutura  $A - 15$  [88–90]. Devido a isto, é pouco provável que somente a quantidade de  $Fe$  presente nas nossas amostras possa gerar algum ferromagnetismo, figura 6.10.

Uma possibilidade é que exista um mecanismo de magnetização gigante, a exemplo do magnetismo observado por Bergmann em filmes finos de  $Pd$  contendo impurezas de  $Fe$  [160], que dependa da desordem do sistema ou, simplesmente, um ferromagnetismo itinerante apenas devido à desordem como o proposto por Andreiev [101] sem a participação do  $Fe$ .

Bergmann [160] observou que filmes finos de  $Pd$ , com uma fina camada de  $Fe$ , comportavam-se como um ferromagneto de Ising, tendo seus momentos magnéticos perpendiculares à superfície dos filmes. Observaram também que o  $Fe$  possui um momento magnético de  $\mu = 16\mu_B$ , aproximadamente oito vezes maior que o momento magnético por átomo de  $Fe$ ,  $\mu = 2.2\mu_B$ . Em filmes finos de  $Cs$  com uma fina camada de  $Fe$ , Beckmann e Bergmann [161] observaram o mesmo efeito com o  $Fe$ , tendo um momento magnético de  $\mu = 7.5\mu_B$ . Estes dois resultados, mostran-

do um momento ferromagnético gigante, abrem uma possibilidade para explicar o ferromagnetismo no  $Nb - Pt$  com a participação dos átomos de  $Fe$  presentes no composto.

Pode-se observar, nas amostras *unannealed*, que a dependência na magnetização de saturação é de uma ordem de grandeza, se compararmos o composto 25%  $Pt$ ,  $m_s = 4.5 \times 10^{-3} emu/g$ , com o composto com 24.2%  $Pt$ ,  $m_s \sim 5.5 \times 10^{-4} emu/g$  e ainda com o composto com 26.1%  $Pt$ ,  $m_s \sim 1 \times 10^{-4} emu/g$ . Como todas as amostras foram fabricadas da mesma forma e com a mesma  $Pt$  e  $Nb$ , não se espera que a magnetização dependa tanto da estequiometria, figura 6.11. Não cabe dúvida de que a presença do  $Fe$  no composto não pode ser o único responsável pelo comportamento ferromagnético observado.

Após tratamento térmico, observa-se também que a magnetização no composto 24.2%  $Pt$  cai de  $m_s \sim 5.5 \times 10^{-4} emu/g$  para  $m_s \sim 1 \times 10^{-4} emu/g$ , repetindo-se, o observado no composto 25%  $Pt$ .

A figura 6.12 mostra a projeção da face superior da estrutura  $A - 15$  destes compostos, antes e depois do tratamento térmico, contendo impurezas de  $Fe$  localizadas sobre as cadeias de  $Nb$ , configuração em que foi observado paramagnetismo nestes compostos [88–90].

No composto desordenado *unannealed*, a  $Pt$  e o  $Nb$  trocam de lugar, facilitando a aproximação entre os átomos de  $Fe$  e de  $Pt$ , figura 6.12, dando lugar a formação de cadeias de átomos de  $Fe$  intercalados com átomos de  $Pt$ . Com esta aproximação e para baixas concentrações, é possível também que ocorra uma pequena deformação na estrutura de bandas no nível de Fermi, tendo o  $Fe$  como impureza localizada, dando origem a um ferromagnetismo devido a elétrons itinerantes. Para altas concentrações,  $x > 0.05$  [88], a excessiva quantidade de  $Fe$  pode impedir que o efeito antes mencionado ocorra.

No composto ordenado, depois do tratamento térmico, os átomos de  $Pt$  voltam a sua posição original [18], assim como os átomos de  $Nb$  voltam às cadeias deslocando os átomos de  $Fe$  para fora das mesmas [88–90], produzindo-se a destruição parcial deste possível ordenamento magnético e, portanto, uma diminuição do ferro-

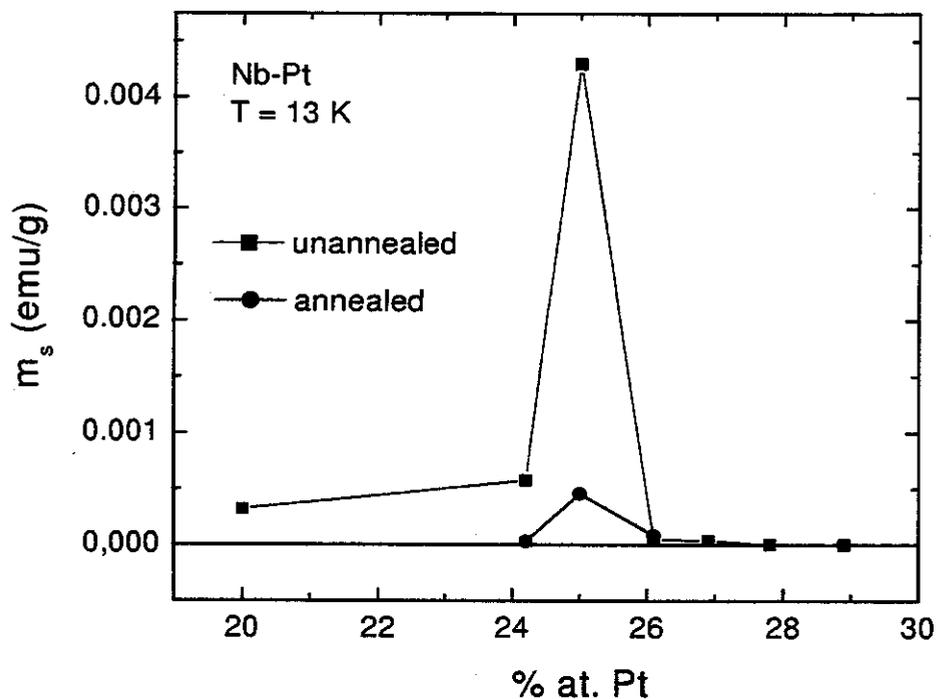


Figura 6.11: Magnetização de saturação vs. composição antes e depois do tratamento térmico de  $900^{\circ}\text{C}/10$  dias ( $10^{-5}$  Torr).

magnetismo, figura 6.12. A formação destas cadeias poderia dar lugar a um ferromagnetismo devido a elétrons itinerantes  $3d$  dos átomos de  $Fe$ , como foi observado no composto  $Y_9Co_7$  [68, 69] e que é bem explicado pela teoria de flutuação de spin de elétrons itinerantes [70, 79].

Portanto, sugerimos a ocorrência de ferromagnetismo itinerante como mecanismo para explicar o ferromagnetismo observado no composto de  $Nb-Pt$ . Este ferromagnetismo existe durante a transição supercondutora, figuras 5.10 e 5.25 e dentro do estado supercondutor, como se pode inferir da histerese magnética observada nas medidas de susceptibilidade ac, figuras 5.6 e 5.17.

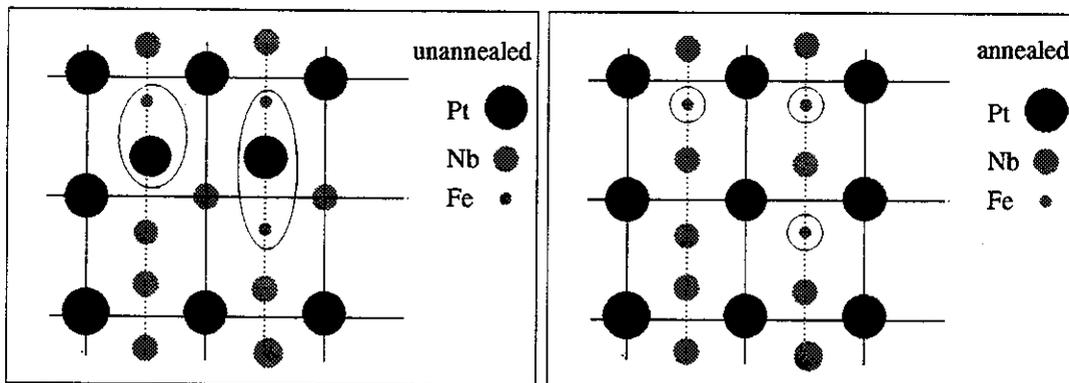


Figura 6.12: Possível posição dos átomos sobre uma das faces da estrutura  $A - 15$  do composto  $Nb - Pt$  antes e depois do tratamento térmico de  $900^{\circ}C/10 \text{ horas}$ .

## 6.3 Conclusões

### 6.3.1 Composto de Bi(2212)

(i) Observamos um comportamento escalonado da energia de ativação dos vórtices Josephson em função do campo magnético dc aplicado,  $U_{JV}(H)$ .

(ii) Sugerimos a ocorrência de transformações induzidas pelo campo magnético aplicado na estrutura de vórtices Josephson associadas com o desancoramento dos vórtices Josephson, o que poderia nos ajudar a entender a origem microscópica da transição de desancoragem propriamente dita.

(iii) Os resultados obtidos proporcionam também uma evidência experimental de que os vórtices Josephson entre planos e os vórtices panquecas nos planos são quase independentes entre si em supercondutores fortemente anisotrópicos.

(iv) Sugerimos a ocorrência em  $T^* > T_p$  de uma transição de desancoramento ou transição *floating* dos vórtices Abrikosov para um estado mais ordenado.

### 6.3.2 Composto A-15: Nb-Pt

(i) Sugerimos a ocorrência de ferromagnetismo itinerante no composto de *Nb – Pt*. Este ferromagnetismo existe durante a transição supercondutora, figuras 5.10 e 5.25 e dentro do estado supercondutor, como se pode inferir da histerese magnética observada nas medidas de susceptibilidade ac, figuras 5.6 e 5.17.

## 6.4 Trabalhos futuros

### 6.4.1 Desancoramento de vórtices Josephson

(i) Estudar o desancoramento de vórtices Josephson em monocristais menos anisotrópicos, por exemplo em monocristais de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , onde a comensurabilidade da estrutura da rede de vórtices Josephson pode ser monitorada pelo campo magnético aplicado.

### 6.4.2 Ferromagnetismo e supercondutividade

(i) Estudar o possível ferromagnetismo devido a elétrons itinerantes em filmes finos de  $Nb_3Pt_{1-x}Fe_x$ , especialmente para baixas concentrações de *Fe*. Este elemento possui um momento magnético ( $\mu_{Fe} = 2.2\mu_B$ ), mas foi observado em filmes finos de *FePd* que o momento magnético do *Fe* muda para ( $\mu_{Fe} = 16\mu_B$ ) [160] e em *CsFe* e multicamadas de *CsFeCs* muda para ( $\mu_{Fe} = 7.5\mu_B$ ) [161]. O momento magnético pode ser obtido de medidas de efeito Hall [160, 161].

(ii) Medir o efeito Hall nos compostos *A – 15* estudados, com a finalidade de obter a informação mencionada no ítem (i).

(iii) Para poder determinar o tipo de estruturas magnéticas presentes neste composto é necessário complementar estas medidas com estudos, por exemplo, de difração de nêutrons e de efeito Mosbauer.

(iv) Estudos de magnetização espontânea também poderiam dar mais informação a respeito destes resultados.

## Referências Bibliográficas

- [1] Y. Kopelevich, A. Gupta and P. Esquinazi, Phys. Rev. Lett. **70**, 666 (1993)
- [2] A. Arribére, H. Pastoriza, M. F. Goffman, F. de la Cruz, D. B. Mitzi and A. Kapitulnik, Phys. Rev. B **48**, 7486 (1993).
- [3] R. R. da Silva, Tese de Mestrado, “Crescimento e caracterização de monocristais supercondutores de  $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+\delta}$  com alta qualidade”, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 1998
- [4] Y. Kopelevich, S. Moehlecke, J. H. S. Torres, R. Ricardo da Silva and P. Esquinazi, J. Low Temp. Phys. **116**, 261 (1999)
- [5] J. C. P. Campoy, Y. Kopelevich, S. Moehlecke and R. Ricardo da Silva, Phys. Rev. B **63**, 052510 (2001)
- [6] B. I. Ivlev, N. B. Kopnin, and V. L. Pokrovsky, J. Low Temp. Phys. **80**, 187 (1990)
- [7] G. Blatter, B. I. Ivlev and J. Rhyner, Phys. Rev. Lett. **66**, 2392 (1991)
- [8] L. N. Bulaevskii and J. R. Clem, Phys. Rev. B **44**, 10234 (1991)
- [9] L. S. Levitov, Phys. Rev. Lett. **66**, 224 (1991)
- [10] B. Horovitz, Phys. Rev. Lett. **67**, 378 (1991); Phys. Rev. B **47**, 5964 (1993)
- [11] L. Balents and D. R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **73**, 2618 (1994); Phys. Rev. B **52**, 12951 (1995)

- [12] X. Hu and M. Tachiki, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4044 (1998)
- [13] A. M. Thompson and M. A. Moore, *Phys. Rev. B* **57**, 13854 (1998)
- [14] R. Ikeda and K. Isotani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, 599 (1999)
- [15] S. H. Brongersma, E. Verweij, N. J. Koeman, D. G. de Groot, R. Griessen and B. I. Ivlev, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2319 (1993)
- [16] G. Carneiro, *Phys. Rev. B* **57**, 6077 (1998)
- [17] J. C. P. Campoy, Tese de Mestrado, “ Efeito Hall no composto supercondutor A-15:Nb-Pt” , Instituto de Física Gleb Wathagin-IFGW, 1995
- [18] S. Moehlecke, Tese de Doutorado, “ The Effects of Stoichiometry and Neutron Irradiation in Superconducting A-15 Compounds”, Instituto de Física Gleb Wathagin-IFGW, 1978
- [19] H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* 120b, 122b, 124c (1911)
- [20] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957)
- [21] W. Meissner and R. Oschenfeld, *Naturwissenschaften* **21**, 787 (1933)
- [22] A. A. Abrikosov, *Sov. Phys. - JEPT* **5**, 1174 (1957)
- [23] U. Essmann and H. Trauble, *Phys. Lett.* **24A**, 526 (1967)
- [24] E. H. Brandt, *Int. J. of Modern Phys. B* **5**, 751 (1991)
- [25] J. D. Jackson, “ Classical Electrodynamics” , ed. by John Wiley and Sons, INC., second edition p. 298 (1975)
- [26] P. H. Kes, J. van den Berg, C. J. van der Beek and J. A. Mydosh, *Supercond. Sci. Technol.* **1**, 242 (1989)
- [27] E. H. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3769 (1992)

- [28] Y. Kopelevich, P. Esquinazi and M. Ziese, *Mod. Phys. Lett. B* **8**, 1529 (1994)
- [29] A. Gupta, Y. Kopelevich, M. Ziese, P. Esquinazi, P. Fisher, F. I. Schulz and H. F. Braum, *Phys. Rev. B* **48**, 6359 (1993); A. Gupta, Y. Kopelevich, P. Esquinazi, F. I. Schulz and H. F. Braum, *Alloys Compounds* **195**, 419 (1993)
- [30] M. Ziese, P. Esquinazi, Y. Kopelevich and A. B. Sherman, *Physica C* **224**, 79 (1994)
- [31] H. Pastoriza, M. F. Goffman, A. Arribére and F. de la Cruz, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2951 (1994)
- [32] P. Esquinazi, *J. of Low Temp. Phys.* **85**, 141 (1991)
- [33] E. H. Brandt and A. Sudbø, *Physica C* **180**, 426 (1991)
- [34] S. N. Artemenko, I. G. Gorlova and Yu. I. Latyshev, *Phys. Lett. A* **138**, 428 (1989)
- [35] V. L. Ginzburg, *Sov. Phys. JEPT* **4**, 153 (1957)
- [36] G. F. Zharkov, *Zh. exsp. teor. Fiz.* **34**, 412 (1958)
- [37] B. T. Matthias, H. Suhl and E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 92 (1958)
- [38] R. A. Hein, R. L. Falge Jr., B. T. Matthias and C. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 500 (1959)
- [39] Norman E. Phillips and B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **121**, 105 (1961)
- [40] A. Kotani and T. Matsubara, *Superconductivity in Magnetic and Exotic Materials, Proceedings of the Sixth Taniguchi International Symposium, Kashikoji-ma, Japan, November 14-18, 1983, Springer-Verlag, Berlin 1984.*
- [41] A. A. Abrikosov and L. P. Gorkov, *Sov. Phys. JEPT* **12**, 1243 (1961)

- [42] L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin, M. L. Kulić and S. V. Panjukov, *Advances Phys.* **34**, 175 (1985)
- [43] J. W. Lynn, D. E. Moncton, L. Passell and W. Thomlinson, *Phys. Rev. B* **21**, 70 (1980)
- [44] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. McCallum, M. B. Maple and B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 987 (1977)
- [45] M. Ishikawa and Ø. Fischer, *Solid State Commun.* **23**, 37 (1977)
- [46] D. E. Moncton, D. B. McWhan, P. H. Schmidt, G. Shirane, W. Thomlinson, M. B. Maple, H. B. MacKay, L. D. Woolf, Z. Fisk and D. C. Johnston, *Phys. Rev. Latt.* **45**, 2060 (1980)
- [47] J. W. Lynn, G. Shirane, W. Thomlinson, R. N. Shelton and D. E. Moncton, *Phys. Rev. B* **24**, 3817 (1981)
- [48] S. K. Sinha, G. W. Crabtree, D. G. Hinks and H. A. Mook, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 950 (1982)
- [49] P. W. Anderson and H. Suhl, *Phys. Rev.* **116**, 898 (1959)
- [50] L. N. Bulaevskii, A. I. Rusinov and M. L. Kulić, *Solid Stat. Commun.* **30**, 59 (1979); *J. Low Temp. Phys.* **39**, 256 (1980)
- [51] W. Thomlinson, G. Shirane, D. E. Moncton, M. Ishikawa and Ø. Fischer, *J. Appl. Phys.* **50**, 1981 (1979)
- [52] M. Ishikawa and Ø. Fischer, *Solid State Commun.* **24**, 747 (1977)
- [53] H. C. Hamaker, L. D. Woolf, H. B. Mackay, Z. Fisk and M. B. Maple, *Solid State Commun.* **32**, 289 (1979)
- [54] C. U. Segre, H. F. Braun, *Phys. Lett. A* **85**, 372 (1981)

- [55] K. Andres, J. P. Remeika, G. P. Espinosa and A. S. Cooper, *Phys. Rev. B* **23**, 1179 (1981)
- [56] A. Fisk, S. E. Lambert, M. B. Maple, J. R. Remeika, G. P. Espinosa, A. S. Cooper, H. Barz and S. Oseroff, *Solid Stat. Commun.* **41**, 63 (1982)
- [57] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi and O. Millo, *Phys. Rev. B* **55**, R3374 (1997)
- [58] I. Felner and U. Asaf, *Physica C* **292**, 97 (1997)
- [59] I. Felner, U. Asaf, S. D. Goren and C. Korn, *Phys. Rev. B* **57**, 550 (1998)
- [60] N. O. Moreno, P. G. Pagliuso, J. C. P. Campoy, E. Granado, C. Rettori, S. -W. Cheong and S. B. Oseroff, *Phys. Stat. Sol. (b)* **220**, 541 (2000)
- [61] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R. K. Kremer, D. R. Noakes, C. E. Stronach and E. J. Ansaldo, *Phys. Rev. B* **59**, 14099 (1999)
- [62] R. J. Cava et. al., *Nature (London)* **367**, 254 (1994)
- [63] P. C. Canfield, P. L. Gammel and D. J. Bishop, *Phys. Today* **51**, 40 (1998)
- [64] B. K. Cho et. al. *Phys. Rev. B* **52**, 3684 (1995)
- [65] B. K. Cho, P. C. Canfield and D. C. Johnston, *Phys. Rev. B* **53**, 8499 (1996)
- [66] P. C. Canfield, S. L. Budko and B. K. Cho, *Physica (Amsterdam)* **262C**, 259 (1996)
- [67] P. L. Gammel, B. Barber, D. Lopez, A. P. Ramirez, D. J. Bishop, S. L. Bud ko and P. C. Canfield, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2497 (2000)
- [68] Y. Yamaguchi and Y. Nishihara, *Solid Stat. Commun.* **50**, 785 (1984)
- [69] Y. Yamaguchi, Y. Nishihara and S. Ogawa, *J. of Phys. Soc. of Jpn* **53**, 3985 (1984)

- [70] K. Makoshi and T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **38**, 10 (1975)
- [71] H. Sasakura, K. Suzuki and Y. Masuda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **53**, 352 (1984)
- [72] Y. Masuda, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 259 (1983)
- [73] Y. Yamaguchi, Y. Nishihara and S. Ogawa, *J. Magn. Magn. Mater.* **31-34**, 513 (1983)
- [74] C. Sulkowski, K. Rogacki, A. Kolodziejczyk, G. Kozlowski and J. Chmista, *J. Phys. F* **13**, 2147 (1983)
- [75] A. Kolodziejczyk and J. Spalek, *J. Phys. F* **14**, 1277 (1984)
- [76] S. Wada, T. Kohara, K. Asayama, Y. Kitaoka, Y. Kohori and N. Ishikawa, *Solid Stat. Commun.* **48**, 5 (1983)
- [77] R. G. Oraltay, J. J. M. Franse, P. E. Brommer and A. Menovsky, *J. Phys. F* **14**, 737 (1984)
- [78] M. Takigawa, H. Yasuoka, Y. Yamaguchi and S. Ogawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**, 3318 (1983)
- [79] T. Moriya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 2086 (1982)
- [80] B. V. B. Sarkissian and A. K. Grover, *J. Phys. F* **12**, L107 (1982)
- [81] C. Huang, C. E. Olsen, W. W. Fuller, J. H. Huang and S. A. Wolf, *Solid Stat. Commun.* **45**, 795 (1983)
- [82] V. Jaccarino and M. Peter, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 290 (1962)
- [83] Ø. Fischer, H. Jones, G. Bongi, C. Frei and A. Treyvaud, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 305 (1971)
- [84] P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **124**, 41 (1961)
- [85] P. A. Wolff, *Phys. Rev.* **124**, 1030 (1961)

- [86] G. Bongi, Ø. Fischer, H. Jones, R. Flückiger and A. Treyvaud, *Helv. Phys.* **45**, 13 (1972)
- [87] Ø. Fischer, A. Treyvaud, G. Bongi, H. Jones and R. Flükiger, *J. Phys. F Metals Phys.* **4**, 1187 (1974)
- [88] G. Bongi, R. Flükiger, A. Treyvaud, Ø. Fischer, H. Jones and D. Schneider, *J. Low Temp. Phys.* **17**, 223 (1974)
- [89] G. H. Bongi, R. Flükiger, A. Treyvaud and Ø. Fischer, *J. of Low Temp. Phys.* **23**, 543 (1976)
- [90] G. H. Bongi, R. Flükiger, A. Treyvaud and Ø. Fischer, *J. of Low Temp. Phys.* **23**, 571 (1976)
- [91] N. E. Alekseevskii, C. Bazan, A. B. Mitin, T. Mydlarz, E. P. Krasnoperov, and B. Raczka, *Phys. Stat. Sol. (b)* **77**, 451 (1976)
- [92] K. Girgis, W. Odoni and H. R. Ott, *J. of Less-Common-Metals* **46**, 175 (1976)
- [93] J. Sosnowski and M. Dry's, *Phys. Stat. Sol. (a)* **53**, 481 (1979)
- [94] J. Sosnowski, M. Dry's and T. Mydlarz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **57**, 337 (1980)
- [95] J. Sosnowski, M. Dry's and T. Mydlarz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **62**, 413 (1980)
- [96] J. Sosnowski, M. Dry's and T. Mydlarz, *Phys. Stat. Sol. (a)* **63**, 693 (1981)
- [97] E. C. Van Reuth and R. M. Waterstrat, *Acta Cryst. B* **24**, 186 (1968)
- [98] E. Muller-Hartmann and J. Zittartz, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 428 (1971)
- [99] N. Y. Rivier and D. E. MacLaughlin, *J. Phys. F* **1**, L48 (1971)
- [100] H. Fukujama, *Physica* **135B**, 458 (1985)
- [101] A. V. Andreev and A. Kamenev, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3199 (1998)

- [102] B. L. Altshuler and A. G. Aronov, In electron-electron interactions in disordered systems, ed. by A. J. Efros and M. Pollack (North Holland, Amsterdam, 1985) pp. 1-153; H. Fukuyama, *ibid.*, pp. 155-230.
- [103] P. A. Lee and T. V. Ramakrishnan, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985)
- [104] C. Castellani, C. Di Castro, P. A. Lee, M. Ma, S. Sorella and E. Tabet, *Phys. Rev. B* **30**, 1596 (1984); *Phys. Rev. B* **33**, 6169 (1986)
- [105] M. Milovanovic, S. Sachdev and R. N. Bhatt, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 82 (1989)
- [106] S. Sachdev, N. Read and R. Oppermann, *Phys. Rev. B* **52**, 10286 (1995)
- [107] T. R. Kirkpatrick and D. Belitz, *Phys. Rev. B* **53**, 14364 (1996)
- [108] J. M. Graybeal and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* **29**, 4167 (1984)
- [109] M. Strongin, R. S. Thompson, O. F. Kammerer and J. E. Crow, *Phys. Rev. B* **1**, 1078 (1970)
- [110] H. Raffy, R. B. Laibowitz, P. Chaudhari and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **28**, 6607 (1983)
- [111] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **11**, 26 (1959)
- [112] L. P. Gorkov, *Sov. Phys. -JETP* **10**, 998 (1960)
- [113] S. Maekawa and H. Fukujama, *Physica* **107B**, 123 (1981); *J. Phys. Soc. Jpn.* **50**, 2516 (1981)
- [114] H. Fukujama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 2092 (1985)
- [115] A. M. Finkelstein, *JETP Lett.* **40**, 796 (1984)
- [116] R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angle, N. L. Ross, L. W. Finger, C. G. Hadidacos, D. R. Veblen, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechthold and C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1174 (1988)

- [117] J. H. P. M. Emmen, S. K. J. Lenczowski, J. H. J. Dalderop and V. A. M. Brabers, *J. Crystal Growth* **118**, 477 (1992)
- [118] L. F. Scheemeyer, R. B. van Dover, S. H. Glarun, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, B. Batlogg, T. Siegrist, J. H. Marshall, J. V. Waszczak and L. W. Rupp, *Nature* **332**, 422 (1988)
- [119] R. S. Feigelson, *Mater. Res. Soc. Bull.* **13**, 47 (1988)
- [120] H. D. Brody, J. S. Haggerty, M. J. Cima, M. C. Flemings, R. L. Barns, E. M. Gyorgy, D. W. Johnson, W. W. Rhodes, W. A. Sunder and R. A. Laudise, *J. Crystal Growth* **96**, 225 (1988)
- [121] E. D. Bukowski and D. M. Ginsberg, *J. Low Temp. Phys.* **77**, 285 (1989)
- [122] M. Boekholt, M. Fleuster, F. Nouvertné, M. Herrmann, G. Guntherodt, C. Jaekel, D. Anselmetti, H. J. Guntherodt, D. Wehler and G. Muller, *Physica C* **203**, 180 (1992)
- [123] J. J. Gilman, "The Art and Science of Growing Crystals" (V.1), 258-259 (1963)
- [124] B. Boren, *Arkivkem., Mineral. Geol.* **10**, 11 (1933)
- [125] G. F. Hardly and J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **87**, 884 (1953); 1004 (1954)
- [126] E. M. Savitskii et al., "Superconducting Materials", ed. by Plenun Press, New York (1973), pg. 112-113
- [127] S. Moehlecke, D. E. Cox and A. R. Sweedler, *Solid State Comm.* **23**, 703 (1977)
- [128] R. M. Waterstrat and R. C. Manuszewski, "Nobel Metal Constitution Diagrams", Part2, N°5, Report NBSIR 73-415 (1975)
- [129] S. Moehlecke, D. E. Cox and A. R. Sweedler, *J. Less-Common Met.* **62**, 111 (1978)

- [130] S. E. Lambert, M. B. Maple, A. R. Sweedler and S. Moehlecke, *J. Low Temp. Phys.* **41**, 653 (1980)
- [131] S. Moehlecke, H. A. Borges, C. Santos and A. R. Sweedler, *J. Low Temp. Phys.* **70**, 449 (1988)
- [132] Van der Pauw, *Phil. Res. Reports* **13**, 1 (1958)
- [133] Y. V. Kopelevich, V. Makarov and L. M. Sapozhnikova, *Sov. Phys. Solid. State* **26**, 1607 (1984)
- [134] A. R. Sweedler, D. G. Schweitzer and G. W. Webb, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 168 (1974)
- [135] R. Flukiger, Tese de Doutorado, University of Geneva (1972)
- [136] R. D. Blaugher, R. A. Hein, J. E. Cox and R. M. Waterstrat, *J. Low Temp. Phys.* **1**, 531 (1969)
- [137] E. H. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1106 (1989)
- [138] D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1973 (1988)
- [139] D. T. Fuchs, E. Zeldov, D. Majer, R. A. Doyle, T. Tamegai, S. Ooi and M. Konczykowski, *Phys. Rev. B* **54**, 796 (1996)
- [140] E. Zeldov, D. Majer, M. Konczykowski, V. B. Geshkenbein, V. M. Vinokur and H. Shtrikman, *Nature* **375**, 373 (1995)
- [141] Y. Kopelevich and P. Esquinazi, *Solid State Comm.* **114**, 241 (2000)
- [142] D. R. Nelson and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **19**, 2457 (1979)
- [143] Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silva, S. Moehlecke and J. H. S. Torres, *Phys. Rev. B* (submetido)

- [144] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur, *Rev. of Modern Phys.* **66**, 1125 (1994)
- [145] F. de la Cruz, E. Rodriguez, H. Pastoriza, A. Arribére and M. F. Goffman, *Physica B* **197**, 596 (1994)
- [146] E. Rodríguez, M. F. Goffman, A. Arribére, F. de la Cruz and L. F. Schneemeyer, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3375 (1993)
- [147] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 309 (1962); P. W. Anderson and Y. B. Kim, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 39 (1964)
- [148] José Roberto - Faenquil - Lorena
- [149] R. Modler, P. Gegenwart, M. Lang, M. Deppe, M. Weiden, T. Luhmann, C. Geibel, F. Steglich, C. Paulsen, J. L. Tholence, N. Sato, T. Komatsubara, Y. Onuki, M. Tachiki and S. Takahashi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1292 (1996)
- [150] Y. Kopelevich and S. Moehlecke, *Phys. Rev. B* **58**, 2834 (1998)
- [151] J. R. Kirtley, K. A. Moler, G. Villard and A. Maignan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2140 (1998)
- [152] K. A. Moler, J. R. Kirtley, D. G. Hinks, T. W. Li and M. Xu, *Science* **279**, 1193 (1998)
- [153] Y. Kopelevich, P. Esquinazi and M. Ziese, *Modern. Phys. Lett. B* **25**, 1529 (1994)
- [154] T. W. Li, A. A. Menovsky, J. J. M. Franse and P. H. Kes, *Physica C* **257**, 179 (1996)
- [155] J. C. Martinez, S. H. Brongersma, A. Koshelev, B. Ivlev, P. H. Kes, R. P. Griessen, D. Z. de Groot, Z. Tarnavski and A. A. Menovsky, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2276 (1992)

- [156] A. Buzdin and D. Feinberg, *Phys. Lett. A* **165**, 281 (1992)
- [157] M. Ziese, P. Esquinazi, P. Wagner, H. Adrian, S. H. Brongersma and R. Grissen, *Phys. Rev. B* **53**, 8658 (1996)
- [158] D. A. Huse, *Phys. Rev. B* **46**, 8621 (1992)
- [159] A. E. Koshelev, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 187 (1999)
- [160] G. Bergmann, *Phys. Rev. B* **23**, 3805 (1981)
- [161] H. Beckmann and G. Bergmann, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2417 (1999)