

**Crescimento e
Caracterização de
Monocristal
Supercondutor de
 $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$**

Raquel de Almeida Ribeiro

Crescimento e Caracterização de Monocristal Supercondutor de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Raquel de Almeida Ribeiro

*Este exemplar corresponde
à versão final da tese de
Mestrado defendida pela
Sra. Raquel de Almeida
Ribeiro e aprovada pela
banca examinadora.*

Unicamp, 09/09/1996

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

Oflim.

Orientador:

Oscar Ferreira de Lima
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Campinas, julho de 1996

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

R354c Ribeiro, Raquel de Almeida
Crescimento e caracterização de monocristais
supercondutores de YBCO / Raquel de Almeida
Ribeiro. -- Campinas, SP : [s.n.], 1996.

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

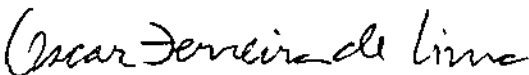
1. Supercondutividade. 2. Supercondutores
do tipo II. 3. Dinâmica de vórtices. I. Li-
ma, Oscar Ferreira de. II. Universidade
Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

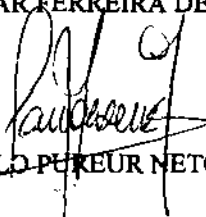
UNIDADE	IFGW	1088
N.º CHAMADA:	T/Unicamp	
	R354c	
V.	Ex.	
TOMBO BC	31002	
PROC.	284/97	
C	☐	D ☒
PREÇO	R\$ 11,00	
DATA	09/03/97	
N.º CPO	C.M.000.99468-3	

PARECER DE APROVAÇÃO
DEFESA DE TESE DE MESTRADO
RAQUEL DE ALMEIDA RIBEIRO

DATA: 12.07.96

BANCA EXAMINADORA:


- Prof. Dr. OSCAR FERREIRA DE LIMA (Orientador)


- Prof. Dr. PAULO PIQUEUR NETO


- Prof. Dr. SÉRGIO GAMA

A minha família,

com todo amor e carinho

Sinceros agradecimentos

Tanto a agradecer a tantas pessoas, e tão poucas palavras me vêm à mente!

O que dizer ao Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima, meu orientador, a quem recorri até de madrugada, acordando-o de seu sono reparador? Que não mediu esforços, paciência, tempo para me atender e por ter sido, com sua competência e orientação a luz do meu caminho pessoal e profissional?

O que dizer ao Marcos, pela caminhada árdua pela estrada do conhecimento cuja riqueza me engrandece?

O que dizer aos professores da UNICAMP Sérgio Moehleck, Neusa Sanjurjo, Marcelo Knobel, Sérgio Gama, pelas discussões, idéias e esclarecimentos fundamentais para este trabalho e para a minha formação profissional?

O que dizer aos professores da UNESP de Guaratinguetá Gaspar, Maria Cecília, Marisa Andreata, Aury e Rogerio que me incentivaram e abriram as portas para que eu estivesse aqui?

O que dizer ao colega Rubens que me trouxe para o LMBT?

O que dizer aos colegas Claudio, João Paulo e Elis, Manuel e Cristiane, Bajay, Renata, Andreia, Gabriela, Natália, Luiz Américo, Fernando e Marisa, Maria Luisa, Fábio e Idelson - a vocês, apoio certo em tantos momentos difíceis e companhia alegre de momentos inesquecíveis?

O que dizer a Maria del Carmen Zulueta, Walter Antonio Valongo, Orival Florindo da Silva, Célia Maria Barbutti e Cleusa Barnabé - esse pessoal querido do LMBT, por sua ajuda inestimável?

O que dizer a Tia Sheila pelas correções do meu texto?

A todos, duas palavras certamente repetidas ao longo dos séculos, mas insubstituíveis para expressar meus sentimentos:
muito obrigada!

Resumo

A preparação de monocristais de alta qualidade é importante para aplicações tecnológicas e o estudo das propriedades básicas dos supercondutores de alta T_C . A dificuldade de obtenção de monocristais de boa qualidade deve-se ao fato de que estes materiais são altamente reativos, causando contaminação nas amostras e as tornando inhomogêneas. Utilizamos neste trabalho o método de crescimento e extração em fluxo de BaO-CuO para elaboração de monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde a proporção utilizada de Y:Ba:Cu foi respectivamente 1:6:18. Foram utilizados cadinhos de alumina e de ouro. Os monocristais crescidos em cadinho de alumina apresentaram contaminação por alumínio, o que dificultou a oxigenação das amostras. Após vários tratamentos térmicos, as amostras apresentavam uma transição magnética muito larga e um T_C de aproximadamente 80 K. Os monocristais crescidos em cadinho de ouro apresentaram propriedades comparáveis às melhores amostras descritas na literatura, com largura de transição menor que 1 K e T_C em torno de 92 K, sob campo $H = 5$ Oe aplicado paralelamente ao eixo c do cristal. A caracterização por raio-x e análise metalográfica confirmaram a pureza da fase. Através de curvas de magnetização DC versus temperatura ($M \times T$), utilizando um magnetômetro SQUID, levantamos a linha de irreversibilidade (L.I.). Comparamos esta com a L.I. de uma amostra texturizada de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A L.I. ajustou-se muito bem à lei de potência do tipo $B = \alpha(1 - t)^{3/2}$. Apresentamos também um estudo sobre fluxo magnético retido na amostra que aparece no ramo FCW da curva $M \times T$. Associamos as oscilações que aparecem para baixos campos aplicados perpendicularmente ao eixo c do cristal a ancoramento intrínseco dos fluxóides. As curvas FCW para altos campos aplicados paralelamente ao eixo c do cristal apresentaram um ponto de mínimo que foi interpretado como sendo a mudança no perfil do gradiente de fluxo. Este ponto separa uma região onde predomina a entrada de fluxo de outra em que predomina a saída de fluxo da amostra. As curvas seguem muito bem uma lei de escala baseada no modelo de “creep” coletivo.

Abstract

The preparation of high quality single crystals is very important for technological applications and for the study of the basic properties of the high temperature superconductors. The difficulty of obtaining high quality single crystals is due to the fact that these materials are highly reactive, causing contamination and inhomogeneities in the sample. In this work we have obtained flux free $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals using the method of improved BaO - CuO flux growth, where the Y:Ba:Cu proportion was 1:6:18, respectively. Two different crucible materials were used: Al_2O_3 and gold. The crystals grown in Al_2O_3 presented aluminum contamination, which makes sample oxigenation difficult. After several annealing runs the samples still showed a broad magnetic transition and a T_C of about 80 K. The crystals grown in gold showed superconducting properties comparable to the best samples described in literature, with a transition width of less than 1 K and T_C around 92 K, under a field $H = 5$ Oe applied parallel to the crystal's c axis. Characterization by x-ray diffraction and metalographic analysis confirmed the purity of the phase. Using DC magnetization vs. temperature ($M \times T$) measurements, taken on a SQUID magnetometer, we have determined the Irreversibility Line (I.L.) and compared it to the I.L. of a melt-textured $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sample. The I.L. showed a very good fit to the power law $B = \alpha(1 - t)^{3/2}$. We also present a study of magnetic flux trapping which occurs in the FCW branch of the $M \times T$ curves. We associate the oscillations, which appear for low fields applied perpendicularly to the sample c axis, to the effect of intrinsic vortex pinning. The FCW curves taken under high fields applied parallel to the sample c axis showed a depression which we have interpreted as a change in flux gradient profile. The minimum of this depression separates a region dominated by flux entry from another region where flux exit prevails in the sample. These curves follow, quite well, a scaling law based on the collective creep model.

Sumário

Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Crescimento de Monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	3
1. Introdução	3
2. Transição de Fase Tetragonal - Ortorrômbica.....	4
3. Diagramas de Fase	7
4. Maclas ("Twins").....	10
4.1 Maclas e a Transformação Tetragonal - Ortorrômbica	12
5. Métodos de Preparação de Cristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.....	15
5.1 Amostras Policristalinas.....	15
5.1.1 - Método da Difusão Sólida:.....	15
5.1.2 - Método Precursor Sol-Gel:.....	15
5.2 Amostras Monocristalinas	16
5.2.1 Crescimento em Fluxo:	16
5.2.2 Etapas de Elaboração dos Monocristais:.....	16
6. Tipos de Cadinhos.....	18
6.1 Cadinhos de Sílica e Platina :	18
6.2 Cadinho de Zircônia (ZrO_2) :	18
6.3 Cadinho de Alumina (Al_2O_3) :	18
6.4 Cadinho de Ouro :	20
6.5 Cadinho de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Texturizado.....	21
6.6 Cadinho de Zirconato de Bário ($BaZrO_3$)	22
6.7 Comparação entre os Cadinhos de Zircônia, Alumina e Ouro.....	22
Capítulo III - Experimental.....	24
1. Introdução	24
2. Crescimento de Cristais em Cadinho de Alumina	24
3. Caracterização de Amostras Crescidas em Cadinho de Alumina	28
4. Crescimento de Cristais em Cadinho de Ouro.....	33
5. Caracterização das Amostras Crescidas em Cadinho de Ouro	37
6. Comparação dos Resultados: Cadinhos de Al_2O_3 vs. Au.....	43

Capítulo IV - Dinâmica de Vórtices	45
1. Introdução	45
2. O Estado Misto.....	46
3. Efeito da História Termomagnética	48
3.1 Aprisionamento das Linhas de Fluxo	49
3.2 Modelo de Clem-Hao	50
3.2.1 ZFC	51
3.2.2 FCC.....	55
3.2.3 FCW	58
3.2.4 REM	62
3.3 “Creep” Coletivo.....	64
3.4 Efeito Dip	66
4. Linha de Irreversibilidade	70
 Capítulo V - Estudo das Propriedades Supercondutoras.....	73
1. Introdução	73
2. Equipamento de Medida.....	74
2.1 Controle de Temperatura.....	76
2.2 Limitações do Equipamento (Relação Sinal/Ruído).....	77
3. Procedimentos Experimentais.....	78
3.1 Magnetização $\times$ Temperatura ($M \times T$).....	78
3.2 Suportes de Amostra	79
4. Resultados e Discussões.....	80
4.1 Temperatura Crítica	80
4.2 Linha de Irreversibilidade	81
4.3 Medidas de $M \times T$ para Baixos Campos Aplicados ($H_0 < 10$ kOe).....	83
4.4 Medidas de $M \times T$ para Altos Campos Aplicados ($H_0 > 10$ kOe)	86
 Capítulo VI - Conclusão.....	92
 Apêndice A - Controle Alternativo de Temperatura.....	95

Introdução

Em 1986, Georg Bednorz e Alex Müller [1] descobriram a supercondutividade acima de 30 K no sistema La - Ba - Cu - O, cuja fase supercondutora é $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$. Muitos grupos, então, começaram a estudar o efeito da substituição destes elementos, diferentes condições de estruturas e as propriedades supercondutoras deste óxido. Em 1987 Paul Chu, Maw-Kuen Wu e colaboradores [2], descobriram a supercondutividade acima de 90 K no sistema Y - Ba - Cu - O, cuja fase supercondutora é $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e os estudos dos efeitos da substituição e as condições de processamento foram logo iniciadas. O ciclo se repetiu e então dois grupos independentes, em 1988, descobriram a supercondutividade acima de 100 K: Hiroshi Maeda e colaboradores [3] no sistema Bi - Ca - Sr - Cu - O (fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$) e Allen Hermann e Zhengzhi Sheng [4] no sistema Tl - Ca - Ba - Cu - O (fase $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$). Todos estes compostos pertencem à família das perovskitas. A principal característica de todas as fases é a presença de planos de CuO_2 perpendiculares ao eixo c. A simetria cristalina ou é ortorrômbica ou é tetragonal em todos os supercondutores de alta temperatura crítica (HTSCs) [5]. Outra característica básica desta família é a deficiência de oxigênio nos planos de Cu-O; afetando as propriedades supercondutoras destes materiais que dependem diretamente do valor desta deficiência.

No capítulo II deste trabalho apresentamos uma breve revisão sobre os fatores que influenciam o crescimento de monocristais de boa qualidade, como a transição de fase tetragonal- ortorrômbica e o estudo do diagrama de fase pseudoternário Y_2O_3 - CuO - BaO. Apresentamos como as maclas são formadas e a sua relação com a transformação de fase tetragonal-ortorrômbica. Apresentamos também alguns métodos de preparação de cristais de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, dando ênfase ao processo de crescimento de monocristais. Discutimos quais os tipos de cadinhos utilizados para o crescimento de monocristais de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e terminamos fazendo uma análise comparativa entre eles.

No capítulo III descrevemos os processos que realizamos para a obtenção de monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ em cadinhos de alumina e de ouro. Apresentamos a caracterização das amostras crescidas em ambos os cadinhos e de outra fase não supercondutora, crescida no cadinho de ouro, e fazemos uma discussão sobre a qualidade das amostras obtidas.

O capítulo IV dedicamos à revisão de algumas propriedades dos supercondutores do tipo II. Apresentamos os conceitos básicos envolvidos no nosso trabalho e um estudo sobre aprisionamento de linhas de fluxo. Descrevemos a forma como o perfil da densidade de fluxo se distribui dentro da amostra, utilizando para isso o modelo de Clem-Hao para as diferentes histórias termomagnéticas das curvas de magnetização $\times$ temperatura. Apresentamos ainda um breve estudo sobre o efeito “*dip*”, sobre o modelo de “*creep*” coletivo para o regime de pequeno pacote de fluxo, e finalmente sobre a linha de irreversibilidade, descrevendo alguns dos modelos que tentam explicá-la.

No capítulo V mostramos os resultados que obtivemos através de medidas de magnetização. Apresentamos a linha de irreversibilidade do monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e a comparação com uma amostra de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizada. Discutimos sobre o provável efeito envolvido nas oscilações das curvas FCW para baixos campos aplicados perpendicularmente ao eixo c da amostra e sobre o comportamento anômalo das curvas FCW para campos elevados aplicados na direção paralela ao eixo c da amostra.

No capítulo VI apresentamos as conclusões do nosso trabalho. E por fim, descrevemos no apêndice A o processo realizado para um controle alternativo de temperatura para o magnetômetro SQUID que utilizamos.

Crescimento de Monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

1. Introdução

A estrutura cristalina do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, assim como a dos demais óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, é marcada pela presença de planos de CuO_2 . O $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, quando bem oxigenado ($\delta \approx 0$), possui estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial Pmmm com constantes de rede $a = 3.8231$, $b = 3.8864$, $c = 11.6907\text{\AA}$ [5], como pode ser visto na figura II.1. Esta estrutura consiste de 2 planos de CuO_2 separados por átomos de Y, uma camada contendo átomos de Cu, Ba e O entre as duplas camadas de CuO_2 e cadeias de CuO no plano b-c. Acredita-se que a supercondutividade ocorra predominantemente nos planos de CuO_2 , com as demais camadas fornecendo os portadores de carga e mecanismos de acoplamento necessários à supercondutividade.

Neste capítulo, apresentamos de forma sucinta uma revisão da literatura que contém os principais resultados da obtenção e caracterização de amostras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Fazemos uma breve discussão sobre a estrutura atômica deste material, mostrando suas fases tetragonal e ortorrômbica. Para uma melhor compreensão da preparação deste material a partir dos elementos Y-Ba-Cu-O, detalhamos o seu diagrama de fase. Discutimos o fenômeno do aparecimento das maclas, apresentando o crescimento e estrutura de domínios. Detalhamos os principais métodos de crescimento de monocristais de boa qualidade, discutindo as vantagens e desvantagens de cada um dos métodos. Fazemos uma análise comparativa dos diversos tipos de cadinhos comumente usados para a preparação de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, mostrando que os cadinhos de zircônia, ouro, e, mais recentemente, os de $BaZrO_3$, são os que apresentam os melhores resultados.

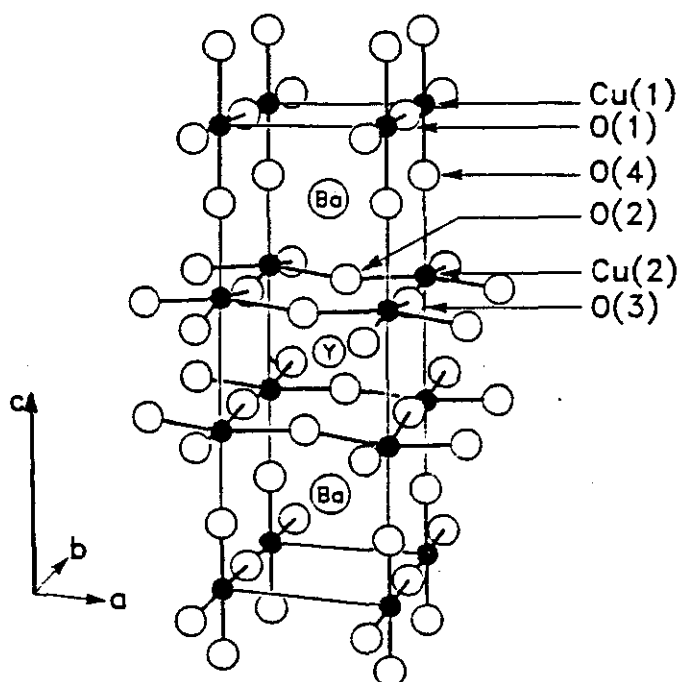


Figura II.1: Estrutura atômica do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, mostrando sua cela unitária (extraída da ref.[6]).

2. Transição de Fase Tetragonal - Ortorrômbica

A transição de fase tetragonal - ortorrômbica no $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi inicialmente identificada devido ao aquecimento causado pelo feixe de elétrons num microscópio de transmissão eletrônica (TEM), e foi depois estudada através de diversas técnicas [6].

A difração de raio-x mostrou que os parâmetros de rede do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ expandiam-se linearmente, à medida que a temperatura ia aumentando até atingir 500°C , com uma expansão térmica ao longo do eixo c que é próxima do dobro daquela ao longo dos eixos a e b . Acima de 500°C , entretanto, ocorre uma contração no eixo b e uma expansão no eixo a . Finalmente, os eixos a e b se igualam, e o $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ torna-se tetragonal. A temperatura em que a expansão térmica se desvia da linearidade marca o começo da transição tetragonal - ortorrômbica, e depende muito da pressão parcial de oxigênio, como mostrado na figura II.2. Através da difração de nêutrons, mostrou-se que a dependência em relação à temperatura do parâmetro de rede é causada pela mudança do conteúdo de oxigênio e ordem no plano de CuO , como mostrado na figura II.3.

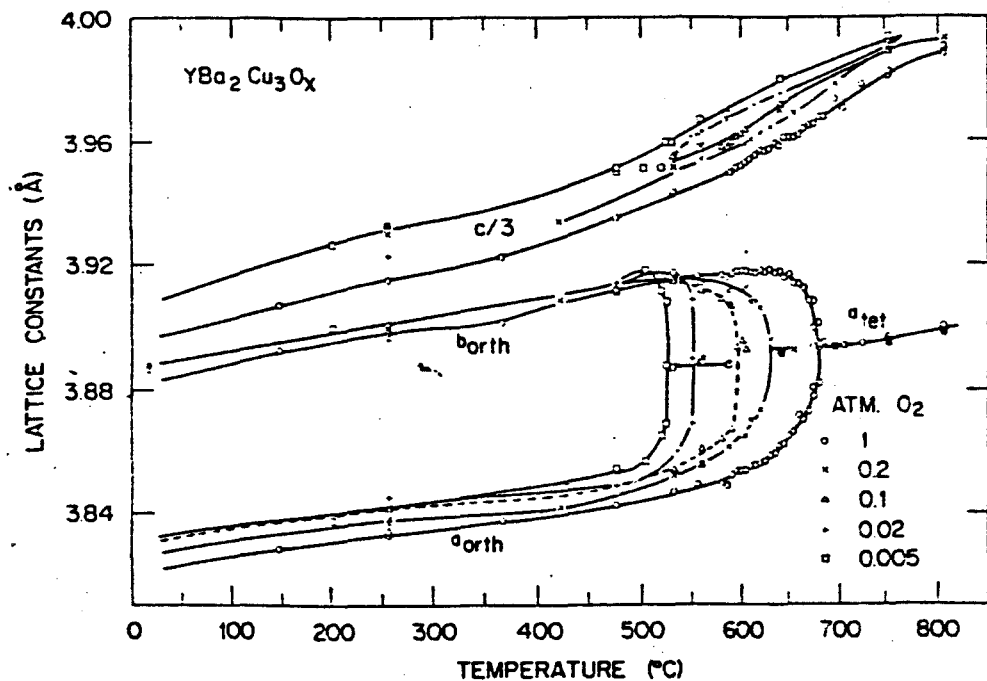


Figura II.2: Constante de rede $\times$ temperatura para várias pressões parciais de oxigênio. A temperatura da transição tetragonal - ortorrômbica aumenta com o aumento da pressão de oxigênio (extraído da ref. [7]).

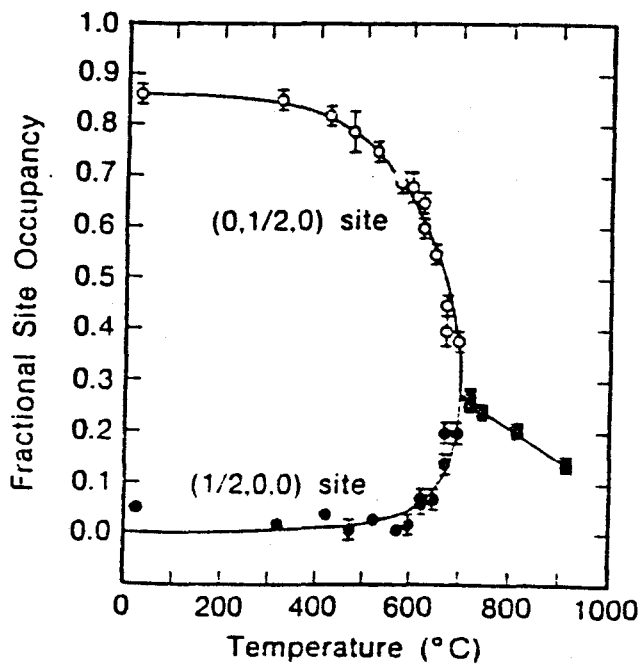


Figura II.3: Fração de ocupação dos sítios de oxigênio no plano de $Cu-O$ $\times$ temperatura para uma amostra aquecida em 1 atm de oxigênio (extraído da ref. [7]).

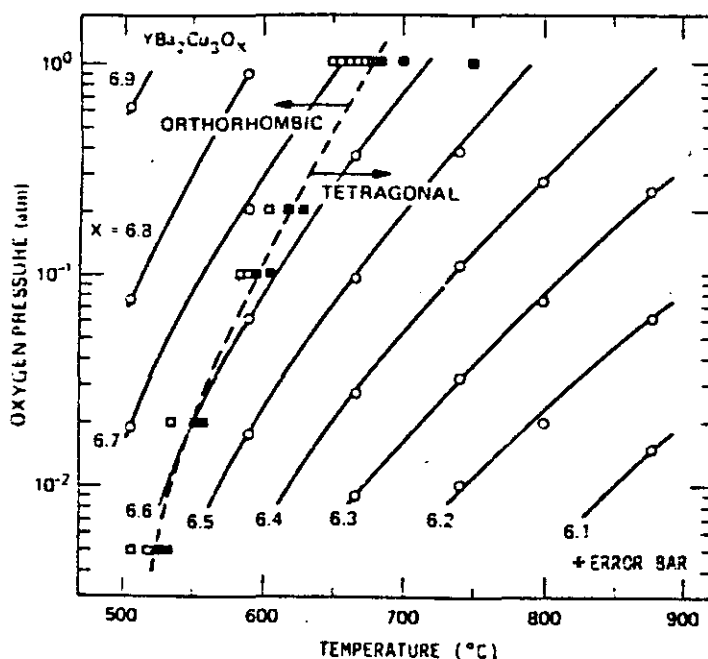


Figura II.4: Diagrama de fase para o $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os quadrados abertos indicam a fase ortorrômbica, e os fechados a tetragonal. A linha pontilhada indica a fronteira de separação entre as fases tetragonal e ortorrômbica. A quantidade de oxigênio na transição tetragonal - ortorrômbica e a temperatura de transição aumentam com o aumento da pressão parcial de oxigênio (extraído da ref. [7]).

Vários estudos têm mostrado que amostras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, inicialmente com 7 átomos de oxigênio por cela unitária, começam a perder oxigênio, num processo que é reversível, entre 350 - 400°C. O oxigênio que é perdido em torno de 400°C sai do sítio $O(1) = [(0, 1/2, 0)]$, resultando numa contração do eixo *b* durante a transição. Parte deste oxigênio é transferido para a vacância localizada no sítio $(1/2, 0, 0)$, o que resulta numa expansão ao longo do eixo *a* durante a transição. Estes resultados mostram que a troca do arranjo de oxigênio ocorre de forma ordenada em baixas temperaturas, de forma parcialmente ordenada nas temperaturas elevadas da fase ortorrômbica, e de forma completamente desordenada nas temperaturas ainda maiores da fase tetragonal. A quantidade de oxigênio vai diminuindo nos planos de Cu-O ao longo da transição. O primeiro estudo de difração de nêutrons [5] mostrou que a transição ocorre perto da estequiometria do oxigênio 6.5. Outros autores [8] concluíram que a estequiometria do oxigênio varia com a transição de acordo com a pressão parcial de oxigênio; mais precisamente: a quantidade de oxigênio na transição diminui de 6.66 ± 0.01 para 6.59 ± 0.02 quando a pressão parcial de oxigênio é reduzida de 1.0 atm para 5×10^{-3} atm, enquanto que a temperatura de transição diminui de $676 \pm 5^\circ\text{C}$ para $621 \pm 10^\circ\text{C}$. Diminuindo a

pressão de oxigênio, ou a temperatura, ou ambas, pode-se reduzir a quantidade de oxigênio na transição (ver figura II.4). Por exemplo, em amostras preparadas em 1×10^{-1} atm de oxigênio a 750 °C, aparece a fase tetragonal com uma quantidade de oxigênio de 6.40 ± 0.02 .

3. Diagramas de Fase

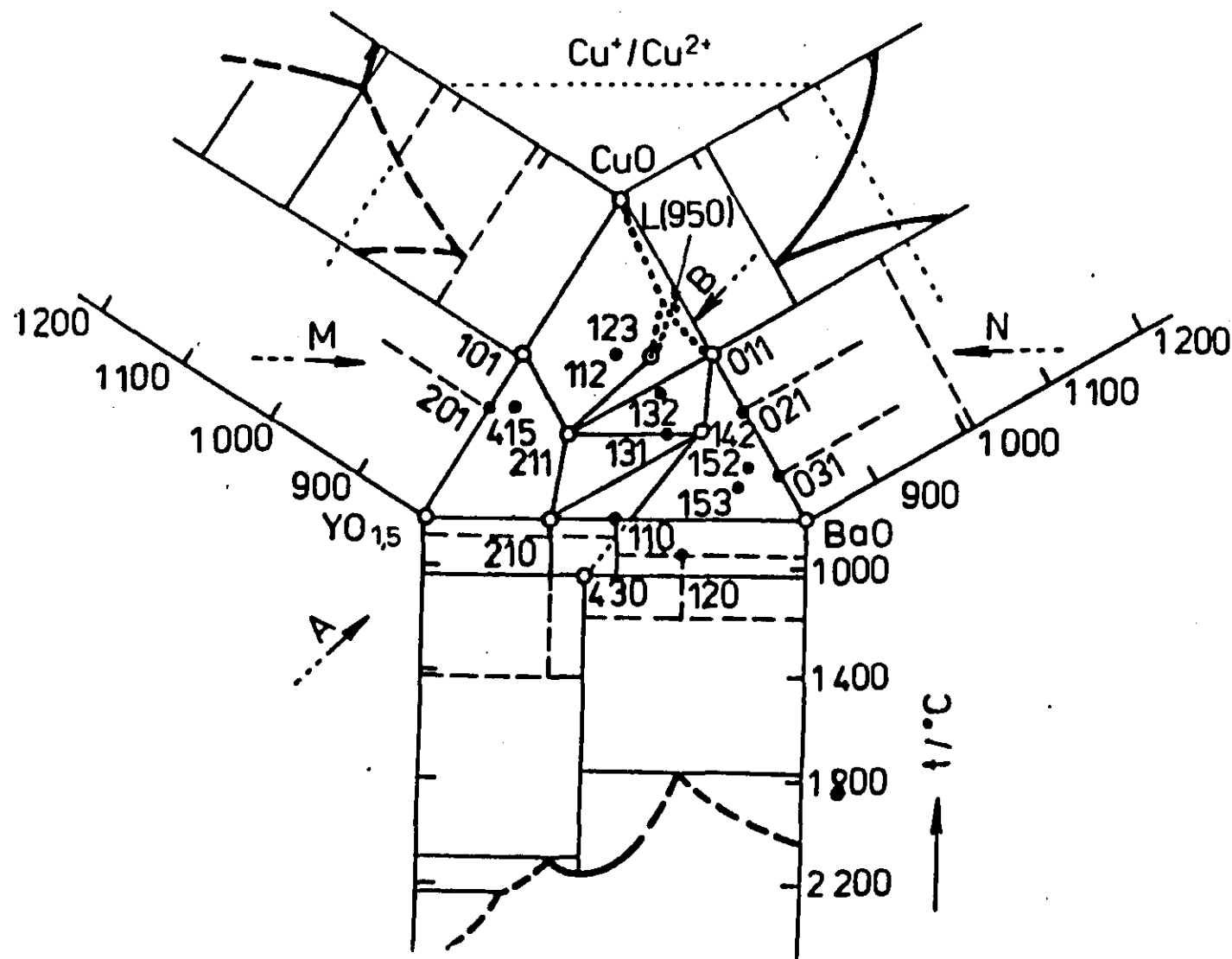


Figura II.5: Diagrama pseudoternário dos compostos $YO_{1.5}$ - BaO - CuO, e os pseudobinários $YO_{1.5}$ - BaO, $YO_{1.5}$ - CuO, BaO - CuO (extraído da ref. [9]).

O estudo da obtenção da fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ é mais facilmente realizado com a utilização de um diagrama de fase pseudoternário, envolvendo os compostos óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de cobre (CuO), e óxido de bário (BaO), como pode ser visto na figura II.5.

No diagrama pseudoternário $Y_2O_3 - CuO - BaO$, o primeiro sistema pseudobinário a ser bem investigado foi o $BaO - Y_2O_3$, que apresenta poucos compostos ternários, poucas “tie-lines”, e temperatura da linha do líquido (“*linha liquidus*”) bem conhecida [10]. O diagrama binário $CuO - BaO$ apresenta um eutético em torno de $870^\circ C$ e 72 mol% de CuO e 28 mol% de BaO .

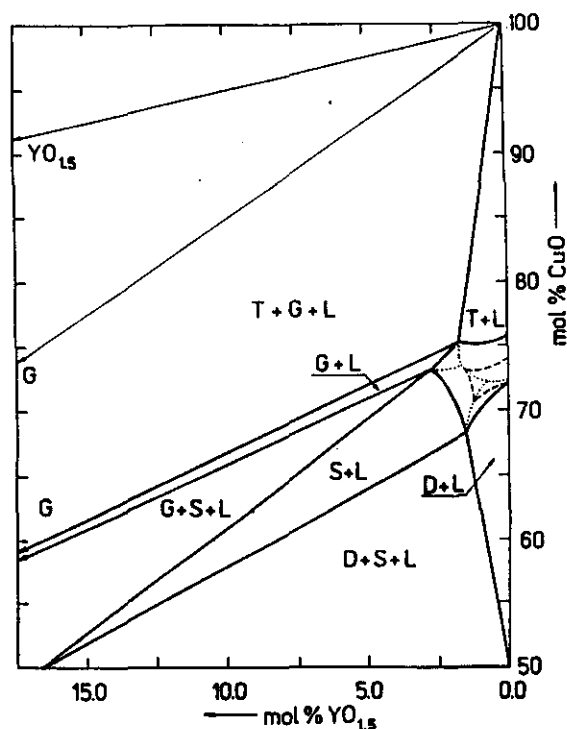


Figura II.6: Isoterma a $970^\circ C$ em atmosfera de oxigênio, onde as fronteiras de fases estão representadas por linhas sólidas. As linhas pontilhadas representam as fronteiras de fases a $950^\circ C$. As linhas tracejadas representam uma projeção estimada das fronteiras dos campos de cristalização primária. Na região hachurada encontramos duas fases: o líquido e o composto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (extraído da ref. [11]).

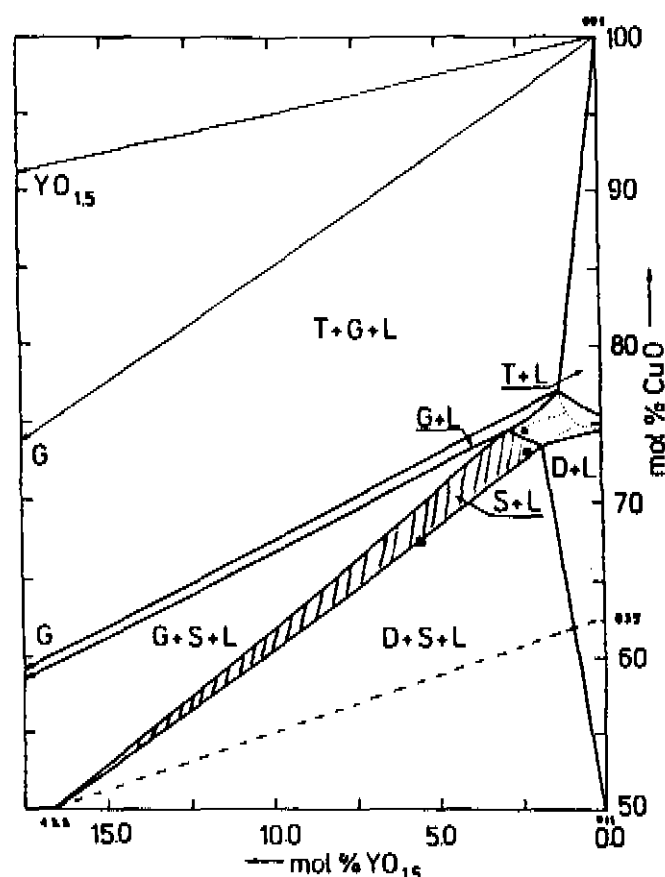
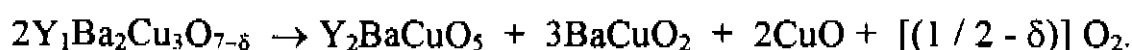


Figura II.7: Isoterma a 970°C no ar, onde as fronteiras de fases estão representadas por linhas sólidas. As linhas pontilhadas representam as fronteiras de fases a 950°C. As linhas tracejadas representam a “tie-line” da composição Ba_3Cu_5O (035) ao composto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123). Na região hachurada encontramos duas fases: o líquido e o composto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (extraído da ref. [11]).

A fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ é formada a 1050°C em atmosfera de oxigênio e a 970°C no ar. Estas temperaturas variam de acordo com o método empregado no crescimento. Juntamente com a fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ também é formada a fase não supercondutora Y_2BaCuO_5 , denominada “fase verde”, e as fases $BaCuO_2$, CuO/Cu_2O . O $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ não é muito estável e se decompõe, à baixa pressão parcial de oxigênio, de acordo com a equação:



A figura II.5 representa um esboço do diagrama pseudoternário envolvendo os compostos Y_2O_3 - BaO - CuO , onde as fases são denotadas por números, como por exemplo: $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ corresponde a 123; Y_2BaCuO_5 corresponde a 211 [11]. Os cortes isotérmicos a 970°C em atmosfera de oxigênio (figura II.6) e um no ar (figura II.7) apresentam as fases: $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (denotada por S), Y_2BaCuO_5 (denotada por G), $BaCuO_2$ (D), CuO (T) e o fluxo fundido (L).

4. Maclas (“Twins”)

Experiências de microscopia de transmissão eletrônica (TEM) foram as primeiras a detectar defeitos planares em $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Embora um dos primeiros padrões de difração de elétrons do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ mostrasse reflexões com pontos duplos em uma das direções (110) [12], os autores não associaram estes pontos com defeitos ou formação de maclas. Os defeitos planares foram mais tarde identificados como reflexões de maclas por Syono e colaboradores [13] e Beyers e colaboradores [14] usando difração de elétrons. A figura II.8(a) mostra a imagem de um cristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ iluminado ao longo da direção (001), mostrando os defeitos planares. A figura II.8(b) mostra o padrão de difração de elétrons, exibindo uma pequena separação (“*splitting*”) das reflexões ($h00$) e ($0k0$), correspondente à formação de fatias orientadas perpendicularmente ao eixo c . O valor angular da separação dos dois pontos, assumindo uma estrutura ortorrômbica, e o fato de que isto ocorre devido à formação de maclas, pode ser calculado [15] usando

$$\theta = 4 \tan^{-1} \left[\frac{a-b}{a+b} \right] \approx 4 \frac{a-b}{a+b}, \quad \text{se } a \approx b \quad (\text{II.1})$$

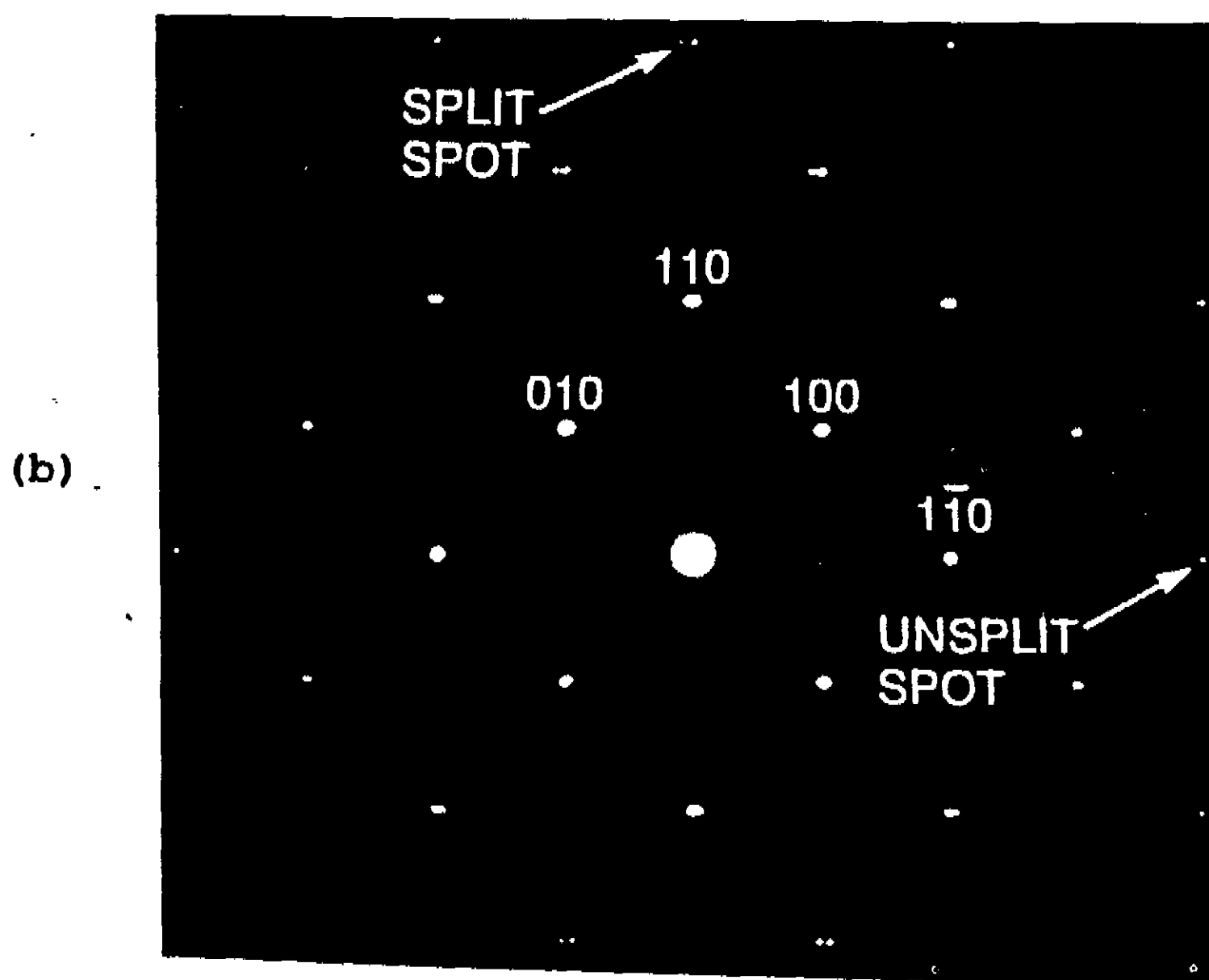
onde a e b são os parâmetros de rede.

A primeira microscopia eletrônica de alta resolução (HREM) feita em amostra de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [13] mostrou claramente o espelhamento da interface a - b , b - a . Tais domínios na imagem HREM mostram grupos de CuO_4 , pertencentes às camadas CuO_2 , girados em 90° de um domínio para outro. Os domínios são caracterizados por uma junção que envolve a justaposição de dois parâmetros diferentes, a e b , na parede do domínio.

A mesma formação de maclas (110) ocorre na fase ortorrômbica intermediária (ortorrômbica-II). No entanto, a largura da separação dos pontos de difração para esta fase é menor do que a da ortorrômbica-I. Este resultado é consistente com o aumento da distorção ortorrômbica à medida que o conteúdo de oxigênio aumenta.



(a)



(b)

Figura II.8: (a) micrografia de transmissão eletrônica ao longo do eixo (001) de um grão mostrando defeitos planares. (b) padrão de difração de elétrons da área em (a) mostrando a separação dos pontos devido à formação das maclas ao longo da direção (110) (extraído da ref. [12]).

4.1 Maclas e a Transformação Tetragonal - Ortorrômica

Durante o processamento do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ é necessário esfriar a amostra lentamente, desde aproximadamente 950°C até 500°C, sob atmosfera de oxigênio, a fim de se obter a fase ortorrômica com a presença de maclas. Se a amostra é esfriada rapidamente a partir de 900°C ou 1000°C, a estrutura resultante é tetragonal e não apresenta maclas. A forma da fronteira que marca a transformação tetragonal - ortorrômica sugere que a transformação é mediada por um processo de nucleação e crescimento, que é governado pela difusão do oxigênio e formação das maclas.

Experiências de difração de elétrons mostraram que os átomos de oxigênio são parcialmente ordenados entre os Cu(1) nas cadeias dentro da faixa de conteúdo de oxigênio $0.3 \leq x \leq 0.4$. Esta ordenação parcial do oxigênio pode ser responsável pela fase de $T_C = 60$ K. A mudança abrupta da supercondutividade de 60 K para 90 K ocorre para uma faixa muito estreita de conteúdo de oxigênio. Tal mudança sugere que o mecanismo principal para a transição supercondutora é uma mudança no ordenamento do oxigênio, e não somente o aumento do seu conteúdo [16].

O aquecimento da amostra durante a observação em microscópio eletrônico de transmissão (TEM) resulta no desaparecimento dos domínios de maclas acima de 400°C [15]. Muitos dos domínios reaparecem quando a amostra é novamente esfriada. No microscópio eletrônico podem aparecer mudanças ainda mais dramáticas, em uma escala de tempo menor, devido ao aquecimento pelo feixe. Por exemplo, as fronteiras de maclas se rearranjam devido à curta exposição a um feixe eletrônico intenso, que aumenta a temperatura da amostra acima da temperatura de transição tetragonal - ortorrômica. Eaglesham e colaboradores [17] reportaram que a irradiação eletrônica intensa faz com que as maclas desapareçam, sugerindo que este processo envolva a liberação de oxigênio da amostra.

Pelo exame da difração eletrônica em áreas selecionadas, pode-se mostrar que a fase tetragonal pode ser formada dentro das maclas (110) ortorrômicas. Estas lamelas tetragonais também ocorrem em amostras que não sofreram aquecimento eletrônico. As lamelas ocorrem paralelas e perpendiculares aos planos (110) e permitem que as maclas ortorrômicas migrem para a fase tetragonal sem maclas. Em amostras preparadas em sinterização no ar a 400°C, que têm um T_C acima de 90 K, as lamelas das maclas são ocasionalmente tetragonais, ao invés de ortorrômicas [18,19], indicando que pode ocorrer uma transformação incompleta quando há presença insuficiente de oxigênio.

Sarikaya e colaboradores [20] estudaram a estrutura e formação das maclas em amostras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ na fase ortorrômbica, com $T_C = 90$ K. A fronteira da macla possui uma estrutura cristalina diferente da fase ortorrômbica, e a micrografia eletrônica sugere que a espessura da fronteira varia entre 30 e 50 Å. A fronteira da macla é uma região normal. A separação dos domínios das maclas (110), denominada por λ , varia de 96 a 1460 Å, como mostra a figura II.9.

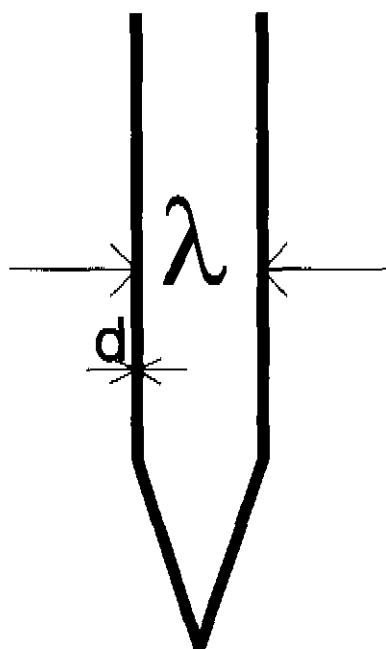


Figura II.9: Esboço de duas fronteiras de maclas terminando em ponta. A espessura da macla d varia de 30 a 50 Å, e o espaço entre as maclas λ varia de 96 a 1460 Å.

O valor da separação entre as maclas (λ) é ditado pelo balanço da energia e pela geometria, ambos relacionados com $\Delta\alpha = b - a$, onde a e b são os parâmetros de rede da fase ortorrômbica. O requerimento geométrico leva à estimativa de que os valores estáveis de λ devem ser múltiplos inteiros de $ab / \sqrt{2}\Delta\alpha$. Em algumas amostras λ mostrou-se regular, e em outras não. Desvios de λ da separação estável teoricamente esperada foram interpretados como devidos à variação local do ordenamento de oxigênio e tensões elásticas.

A energia total na estrutura ortorrômbica, devido às maclas, é dada por dois termos. Primeiro, a formação das maclas custa uma energia E_T por fronteira da macla. Segundo, tensões criadas durante a transformação tetragonal - ortorrômbica são acomodadas pelas maclas. Portanto, a energia por unidade de área por macla em um domínio com espaçamento λ é dada por

$$E = \frac{1}{2} \Omega \lambda^2 \left(\frac{\Delta\alpha}{a} \right)^2 \quad (II.2)$$

onde Ω é o módulo de cisalhamento, e $\Delta\alpha/a$ é a deformação. Portanto, a energia total E_t por unidade de comprimento na direção $[110]$ torna-se $E_t = (E + E_T) / \lambda$, onde $1/\lambda$ é o número de maclas por unidade de comprimento. Assumindo que E_T seja independente de $\Delta\alpha/a$, a minimização de E_t com respeito a λ resulta em

$$\lambda = \sqrt{\frac{2E_T}{\Omega}} \left(\frac{\Delta\alpha}{a} \right)^{-1} \quad (II.3)$$

que nos diz que λ é inversamente proporcional a $\Delta\alpha/a$, isto é, quanto maior a ortorrombicidade da rede, menor é o espaçamento entre as maclas.

Baseados nas suas observações em monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, Sarikaya e colaboradores [20] propuseram o seguinte mecanismo para a formação e crescimento das maclas:

1. As maclas formam-se a partir das fronteiras de grãos (policristais) e da superfície externa da amostra.
2. Inicialmente, o espaçamento λ entre as maclas é estreito, e a região de maclas estende-se longitudinalmente.
3. À medida que o comprimento das maclas aumenta, o espaçamento λ gradualmente aumenta, através da movimentação lateral da fronteira.
4. Regiões de fronteiras curtas são provavelmente absorvidas por regiões de fronteiras maiores, à medida que estas últimas avançam lateralmente.

5. Métodos de Preparação de Cristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Há várias formas de crescimento de cristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Faremos uma breve descrição de dois métodos muito usados para elaboração de policristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, o método da difusão sólida e o método sol-gel. Descreveremos também um método de crescimento de monocristais, o método de crescimento em fluxo, no qual centramos nossos estudos.

5.1 Amostras Policristalinas

5.1.1 - Método da Difusão Sólida:

No método de reação no estado sólido, os compostos óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de bário (BaO) e óxido de cobre (CuO) são misturados de forma homogênea, obedecendo à estequiometria do composto a ser formado, $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, e cuja proporção de Y : Ba : Cu é respectivamente 1 : 2 : 3. Para evitar a presença de umidade do ar, é comum substituir-se o BaO por $BaCO_3$, que não é higroscópico.

Posteriormente, a mistura é prensada na forma de pastilhas, para serem aquecidas a $970^\circ C$, onde a fase é formada. O material já reagido passa depois por uma etapa de oxigenação, para melhorar suas propriedades supercondutoras [21].

5.1.2 - Método Precursor Sol-Gel:

A síntese de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, no método precursor sol-gel, ocorre da precipitação da mistura de hidróxidos, carbonatos, nitratos, oxalatos, citratos e acetatos. A vantagem deste método é a obtenção de partículas finas ($< 1 \mu m$), devido a uma maior interação entre os reagentes, mas a desvantagem que este método apresenta é a limitação das reações químicas que envolvem vários íons metálicos, o que pode contaminar a amostra. O tratamento com oxigênio, descrito previamente, também é fundamental neste método.

5.2 Amostras Monocristalinas

5.2.1 Crescimento em Fluxo:

Devido à natureza incongruente da fusão do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, ocorre a necessidade de crescer os cristais pelo método de solução (fluxo) em alta temperatura. De acordo com os estudos do diagrama de fase no ar e do diagrama de fase com atmosfera de oxigênio, já apresentados, a incongruência de fusão da fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ ocorre entre 1000 - 1050°C, devendo então ser considerada como o limite máximo de temperatura para qualquer técnica de crescimento de cristais.

O baixo ponto de fusão do solvente baseado no sistema BaO - CuO, em torno da composição do eutético de 40 BaO e 60 CuO (%molar), à temperatura de 935°C, e 28 BaO e 72 CuO (%molar), à temperatura de 870°C, é considerado bom para o crescimento de um monocristal. Outros tipos de fluxo, como os fluoretos, cloretos, boretos, etc., também podem ser utilizados.

A instabilidade química da fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ (sensível ao ataque de ácidos diluídos e água) torna muito difícil a remoção dos cristais que ficam incrustados no fluxo gerador, por dissolução seletiva do fluxo. O método de separação mecânica ou o escoamento do fluxo num estado semi-fundido após a formação dos cristais podem ser utilizados com bons resultados. Outro ponto relevante é que a reatividade química do fluxo fundido limita severamente a escolha dos cadinhos [22,23].

5.2.2 Etapas de Elaboração dos Monocristais:

A obtenção de um monocristal é, em geral, feita em várias etapas. A qualidade da amostra que se obtém depende diretamente da escolha feita nestas etapas.

I - Etapa da fusão dos reagentes ("soak"): a temperatura dos reagentes é elevada até que o fluxo se funda totalmente, provocando uma melhor interação entre os reagentes.

II - Resfriamento a uma taxa muito lenta: nesta etapa ocorre a formação de sementes que formarão os cristais. A taxa de resfriamento varia de acordo com o cadinho que está sendo utilizado, mas normalmente é em torno de 0.1 a 5°C/h. C. T. Lin e colaboradores [24]

estudaram quais composições molares para um fluxo de BaO - CuO apresentam melhores resultados para esta fase de resfriamento. Os resultados estão descritos na tabela II.1.

Tabela II.1: Condições de composição de fluxo para o crescimento de monocristais (extraído da ref. [24]).

Processo	Fração Molar Do Fluxo			Taxa de resfriamento	Fusão
Nº.	Y	Ba	Cu	(°C/h)	
1	11	22	67	4	incompleto
2	9	27	64	1	incompleto
3	6	27	67	1	equilíbrio
4	5	30	65	0.1	equilíbrio
5	4	24	72	0.1	completo
6	3	21	76	0.4	completo
7	3	31	66	0.2	completo
8	3	33	64	0.2	completo
9	2.5	30	67.5	4	completo
10	2	28	70	5	completo

III - *Formação da fase:* a 970°C ocorre a formação da fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, o que pode variar em função do tipo de cadinho, dos óxidos utilizados, etc.

IV - *Transformação da fase tetragonal - ortorrômbica:* entre 880°C a 600°C, também se deve manter uma taxa de resfriamento lenta, para maximizar a transformação estrutural, se desejado.

V - *Retirada dos cristais:* a separação mecânica, utilizando pinças, é o método mais descrito na literatura para a extração dos cristais.

VII - *Oxigenação:* a faixa de temperatura varia de 600°C a 300°C. A temperatura e o tempo de permanência em atmosfera de O_2 variam de acordo com os resultados que se deseja obter da amostra.

6. Tipos de Cadinhos

A seguir, serão apresentados diferentes tipos de materiais, usados em forma de cadinhos para conter o fluxo durante a preparação de cristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Começamos pelos cadinhos de sílica e platina, que hoje raramente são utilizados. Descreveremos a seguir os cadinhos que atualmente são os mais encontrados na literatura, que são os cadinhos de alumina, zircônia e ouro. Descrevemos os efeitos que a contaminação destes cadinhos causa aos monocristais e apresentamos uma análise comparativa entre os resultados mostrados na literatura para estes cadinhos. Terminamos descrevendo os cadinhos inovadores, como o de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado e o cadinho de $BaZrO_3$.

6.1 Cadinhos de Sílica e Platina :

Ambos os cadinhos não são mais utilizados para a preparação de monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, pois são altamente reativos na presença do fluxo. O $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ admite uma alta solubilidade destes materiais, a tal ponto que na etapa de fundição dos reagentes o cadinho chega a furar. Estes cadinhos não foram completamente abandonados, pois pode-se dopar a amostra com estes materiais [21].

6.2 Cadinho de Zircônia (ZrO_2) :

O cadinho de zircônia é um dos mais utilizados para o crescimento de cristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A contaminação que este cadinho causa é a substituição dos átomos de Cu por átomos de Zr, passando então a ter uma composição $Y_1Ba_2(Cu_{3-x}Zr_x)O_{7-\delta}$. A contaminação por Zr é da ordem de 0.25% atômico. Não se sabe com certeza se os átomos de Zr substituem os átomos Cu nos planos de Cu-O ou nos planos de Cu-O₂.

Os cristais crescidos nestes cadinhos, reportados na literatura, são de boa qualidade [25], possuindo uma largura de transição estreita e uma T_C de aproximadamente 92 K.

6.3 Cadinho de Alumina (Al_2O_3) :

O cadinho de alumina é o mais descrito na literatura. Uma das melhores qualidades que este cadinho apresenta é a diminuição da viscosidade do fluxo fundido (“melt”), devido à

presença do alumínio, proporcionando uma temperatura menor para a etapa fusão por um tempo menor [26].

A desvantagem dos monocristais crescidos neste cadinho é a contaminação por alumínio. Esta contaminação é tipicamente de 2 a 8% atômico de Al. Os átomos de Al substituem os átomos de Cu nos planos de CuO_2 , que são os responsáveis pela supercondutividade, afetando assim suas propriedades. A contaminação também dificulta a difusão do oxigênio pela amostra, tornando-a inomogênea [25,27]. Licci e colaboradores [23] estudaram a variação da contaminação em função da mudança da razão do fluxo de BaO - CuO. A razão de BaO/CuO apresentada foi igual a 25/75, 28/72, 30/70, 31/69, 32/68 e 34/66 mole %, e a estequiometria utilizada na composição do “melt” está descrita na tabela II.2. Todas as diferentes razões passaram pelo mesmo tratamento térmico de formação e crescimento dos cristais, e todos os monocristais pelas mesmas etapas de tratamento térmico para oxigenação. Somente o fluxo que continha 34 mole % de BaO não ofereceu condições necessárias para a formação de monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Com o auxílio de um espectrômetro de raio-x (EDC) pode-se fazer um levantamento da contaminação de Al em função da concentração de BaO. A figura II.10 mostra a razão Al/Cu em porcentagem atômica em função da concentração de BaO.

Tabela II.2: Estequiometria da composição do fluxo no crescimento de cristais.

Composição do fluxo (razão molar de BaO / CuO)	Quantidade de cátions (at%) no fluxo		
	Y	Ba	Cu
25 / 75	1.20	25.60	73.20
28 / 72	1.22	28.39	70.38
30 / 70	1.24	30.25	68.51
31 / 69	1.25	31.17	67.58
32 / 68	1.26	32.10	66.63
34 / 66	1.27	33.95	64.78

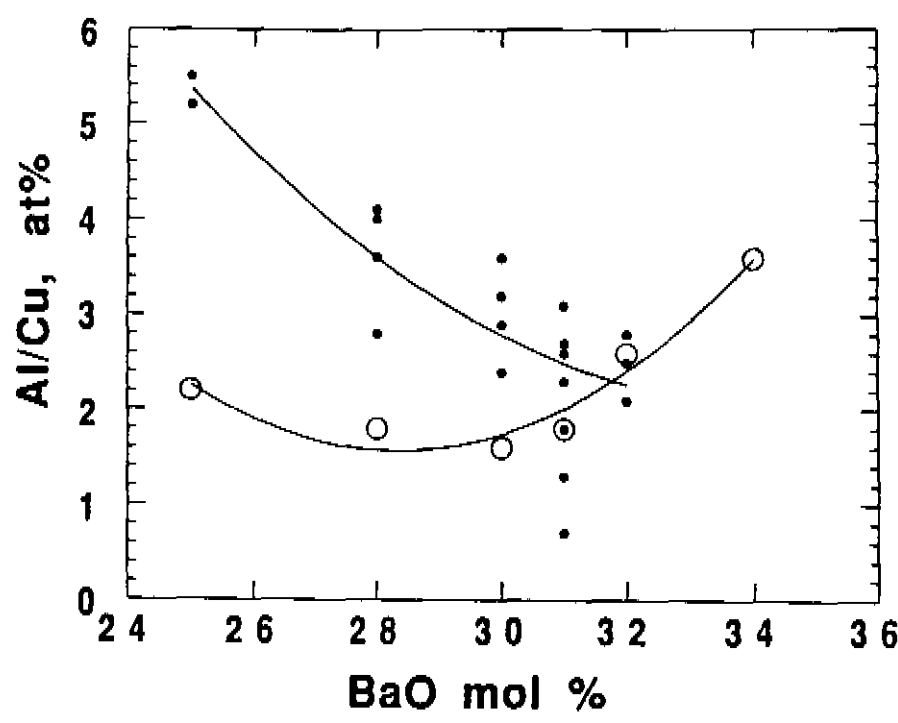


Figura II.10: Variação de Al em (o) cristais e (•) na solução em função da concentração de BaO no fluxo (extraída da ref. [23]).

6.4 Cadinho de Ouro :

Algumas das melhores amostras descritas na literatura foram crescidas em cadinho de ouro. Uma das características deste cadinho é que a presença do ouro aumenta a fluidez do fluxo fundido, tendo-se assim que diminuir a temperatura de fusão do fluxo e o tempo de permanência do fluxo fundido [25].

O cadinho de ouro também contamina as amostras crescidas. Esta contaminação, em monocristais, pode atingir até 10% atômico, e em policristais pode chegar a 40% atômico. Nas amostras policristalinas de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, o ouro pode ocupar o espaço entre os grãos, como mostra a figura II.11. Sendo o ouro um bom condutor elétrico, ao ocupar os espaços intergrãos proporciona uma maior ligação entre os grãos, ajudando a aumentar a corrente crítica da amostra. Desta forma, a transição resistiva torna-se extremamente estreita, como pode ser visto na figura II.12.

A contaminação por ouro em monocristais pode atingir até 10% atômico, o que melhora as propriedades supercondutoras da amostra [28], aumentando T_c (~92K) e estreitando a largura da transição ($\Delta T \sim 2K$).

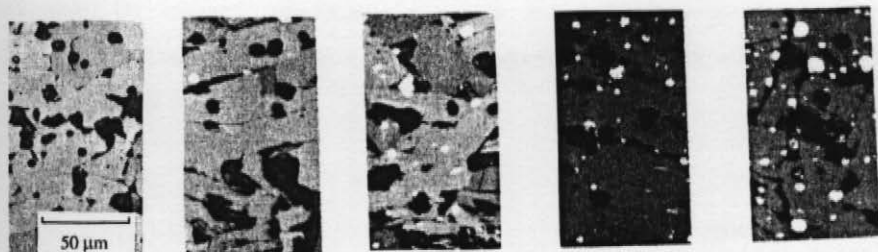


Figura II.11: Amostras policristalinas contendo 0, 10, 20, 30 e 40% atômico de ouro (extraído da ref. [29]).

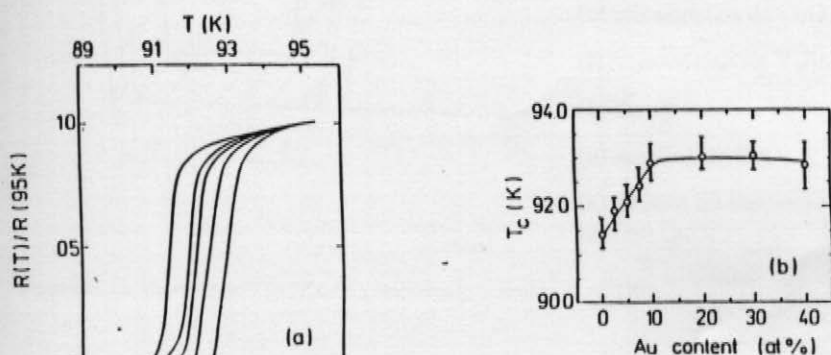


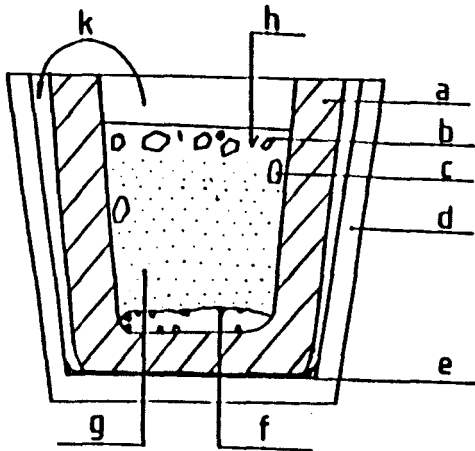
Figura II.12: (a) Transição supercondutora medida através de curvas de resistividade normalizada $\times$ temperatura, para amostras contendo (da esquerda para a direita) 0, 2.5, 5, 7.5 e 10% atômico de ouro. (b) T_c como função da contaminação por ouro (extraído da ref. [29]).

6.5 Cadinho de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Texturizado

Um dos primeiros cadinhos inovadores é o de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado. Prensa-se o $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ no formato de um cadinho, e então orienta-se o eixo c através de uma texturização. O cadinho texturizado passa a ter uma maior compactação.

Para a etapa de crescimento dos cristais, é necessário que o cadinho seja colocado dentro de outro (de alumina, por exemplo). Este método tenta evitar qualquer contato que as amostras possam ter com outro material, mas ao se chegar à etapa de fundição do fluxo o

cadinho também se funde, contaminando as amostras que entrarem em contato com o cadinho de alumina. Os maiores monocristais crescidos neste cadinho têm o tamanho de $3 \times 2 \times 1.5 \text{ mm}^3$. Um inconveniente é que neste método crescem também outros tipos de monocristais, como o de CuO [30].



- (a) cadinho feito de mistura de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ texturizado;
- (b) monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$;
- (c) monocristais de $BaCuO_2$;
- (d) cadinho de Al_2O_3 ;
- (e) monocristais de CuO ;
- (f) monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$;
- (g) fluxo;
- (h) Agulhas de CuO ;
- (k) direção do escoamento do fluxo rico em CuO .

Figura II.13: Cadinho de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ texturizado (extraído da ref.[30]).

6.6 Cadinho de Zirconato de Bário ($BaZrO_3$)

O cadinho de zirconato de bário é o mais recentemente apresentado na literatura para o crescimento dos cupratos $REBa_2Cu_3O_{7-8}$ ($RE = Y, Er, Pr$). Com este cadinho, as amostras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ não sofrem contaminação e podem atingir dimensões de $3 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ [27].

6.7 Comparação entre os Cadinhos de Zircônia, Alumina e Ouro

Paulius e colaboradores [25], através de curvas de magnetização, demonstram que as amostras obtidas em cadinhos de zircônia são melhores que as obtidas em cadinhos de alumina, como ilustrado na figura II.14. As amostras foram colocadas com o eixo c paralelo ao campo aplicado, que foi de 10 Oe.

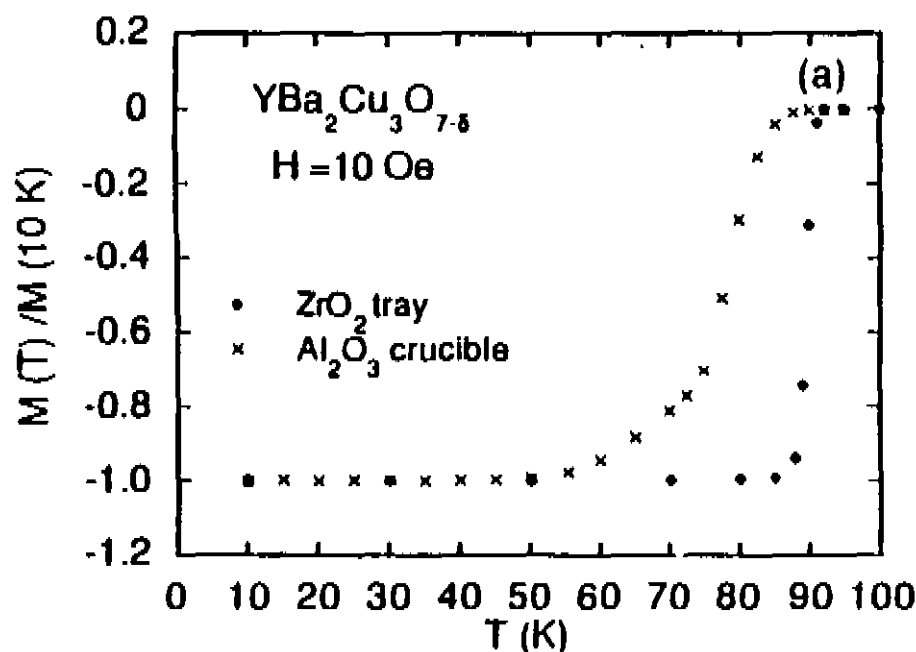


Figura II.14: Curva de magnetização $\times$ temperatura (extraído da ref.[25]).

Welp e colaboradores [28] estudaram o comportamento de amostras preparadas em cadinhos de zircônia e de ouro e observaram que as amostras crescidas no cadinho de ouro são as que possuem as melhores propriedades supercondutoras, como por exemplo T_c mais elevada e transição mais estreita, como mostrado na figura II.15.

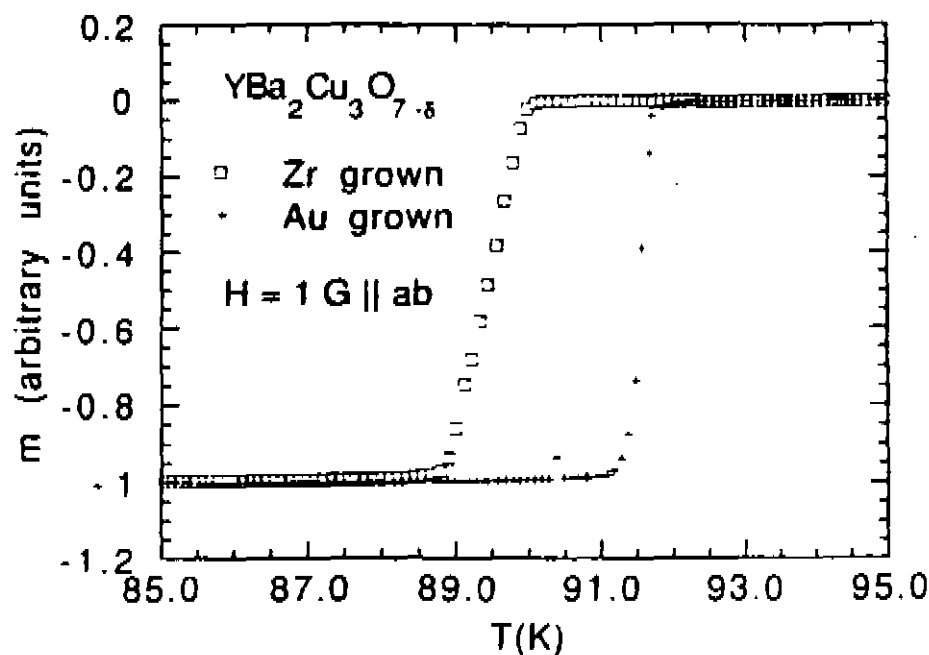


Figura II.15: Curva de magnetização vs. temperatura (extraído da ref. [28]).

Experimental

1. Introdução

Iniciaremos com uma descrição dos procedimentos utilizados para a obtenção dos monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, elaborados em dois cadinhos diferentes. O primeiro cadinho utilizado foi o de alumina (Al_2O_3), e o segundo foi um cadinho de ouro.

Descreveremos também as diferentes etapas de oxigenação que foram feitas para os dois tipos de amostras, e as dificuldades encontradas para a oxigenação das amostras crescidas em cadinho de alumina.

Um dos métodos utilizados para determinar a fase foi o de difração de raio-x. Fizemos uma análise comparativa dos espectros que obtivemos com os descritos na literatura. Também realizamos varreduras em ω , denominadas “rocking curves”.

Em seguida, descreveremos a caracterização destas amostras por medidas de magnetização versus temperatura para pequenos campos, a fim de determinarmos a temperatura crítica de transição.

2. Crescimento de Cristais em Cadinho de Alumina

O primeiro passo foi a determinação da composição do fluxo a ser utilizado. O fluxo escolhido foi o de excesso de BaO - CuO, e a proporção dos componentes Y: Ba: Cu utilizada foi 1: 6: 18, que, segundo Licci e colaboradores [23], é a proporção que mais favorece o crescimento dos monocristais.

Os compostos utilizados na preparação das amostras foram: óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e óxido de cobre (CuO). Devido à característica higroscópica do BaO, a pesagem correta do reagente pode ser prejudicada, e, caso isto ocorra, a

estequiometria desejada não é mais assegurada, comprometendo a fase desejada. Decidiu-se então substituir o BaO por BaCO₃, que por sua vez é menos higroscópico.

Em nossos testes observamos que, para um fluxo total cuja massa corresponde a menos de 8 g, respeitando a estequiometria 1:6:18, ocorre com menos frequência a formação de cristais. Utilizamos na maioria de nossos testes uma massa total de 10 g.

Os componentes foram misturados de forma que o material ficasse o mais homogêneo possível. O pó foi compactado dentro do cadinho com a ajuda de uma espátula, e então foi colocado no forno para a etapa de calcinação durante 14 horas, à temperatura de 850°C, onde ocorre a liberação do carbono na forma de gás carbônico (CO₂). Após esta etapa, o material foi moído e novamente misturado, para garantir a homogeneidade.

O forno utilizado para a calcinação e crescimento das amostra é do tipo cerâmico, da marca Lindberg. Para uma separação mais efetiva do fluxo nos cristais, optamos por uma montagem alternativa, semelhante às típicas montagens descritas na literatura, em que se escoar parte do fluxo no final do processo. [24,31]

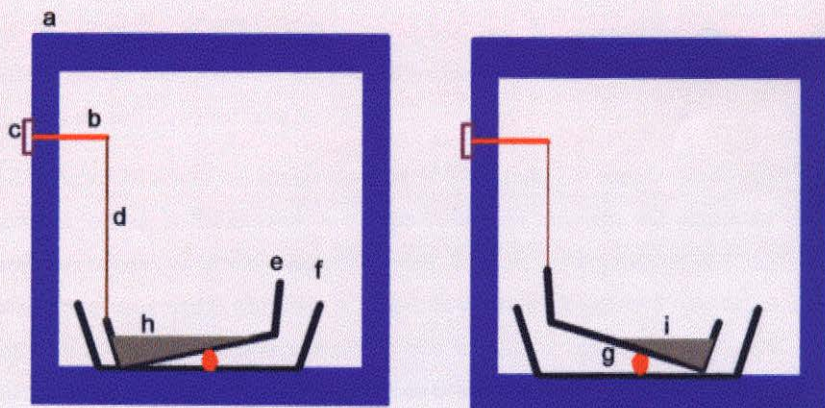


Figura III.1: Esquema da montagem realizada no forno. (a) forno de mufla; (b) vareta de alumina; (c) botão de alumínio; (d) fio de platina; (e) cadinho menor, que contém os compostos; (f) cadinho maior; (g) suporte de alumina; (h) fluxo fundido; (i) fluxo escoado.

A montagem utilizada é esquematizada na figura III.1 e consiste em uma vareta de alumina de 40 cm de comprimento e 8 mm de diâmetro, dois cadinhos de alumina de tamanhos

diferentes, fio de platina e um suporte de alumina. Na extremidade da vareta de alumina, situada na parte interna do forno, foram feitas ranhuras e fixada uma das pontas do fio de platina. A outra ponta é fixada no cadinho. O cadinho menor é colocado dentro do maior, que servirá como uma “luva”, e inclinado com o auxílio do suporte. Com a ajuda de um botão de alumínio, fixado na ponta externa da vareta, podemos então enrolar o fio que está na outra extremidade, fazendo assim que o cadinho tombe e o fluxo escoe para o outro lado.

Após a etapa de calcinação, o fluxo finalmente passa para a etapa de fundição e crescimento dos cristais. Primeiro se elevou a temperatura até 1025°C à taxa de 100°C/h, permanecendo nesta temperatura por 15 h. Esta etapa do processo é denominada etapa de “soak” ou “melting”, ocorrendo a fundição total do fluxo, e normalmente ocorre por um período longo. Abaixamos a temperatura até 1000°C à razão de 1°C/h para uma melhor reação dos elementos do fluxo, e depois reduzimos a temperatura até 972°C à razão de 0.3°C/h. Neste ponto começa então a principal etapa do processo, que é a de formação das sementes que irão gerar os cristais.

Realizamos pequenas oscilações de temperatura, em torno da temperatura de crescimento da fase do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, com a finalidade de favorecer o crescimento dos grãos maiores em detrimento dos menores. Estas oscilações possuem uma subida rápida (10°C/h) e uma taxa de descida muito lenta (0.3°C/h).

Após 28 horas na temperatura de 970°C, onde os cristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ são formados, o cadinho foi inclinado e o fluxo transferido para uma das pontas do cadinho. O fluxo permaneceu na nova posição por mais 2 horas, à temperatura de 970°C, antes do resfriamento mais rápido (10°C/h). A rampa de temperatura utilizada está esquematizada na figura III.2. Utilizamos, para a extração dos cristais, o método de separação mecânica. Quebramos o cadinho e removemos os cristais que foram clivados do fluxo.

Os monocristais (Rym) que obtivemos através deste método de crescimento em fluxo de BaO-CuO e da extração por separação mecânica possuem tipicamente o tamanho de 1mm × 0.5 mm e 20 μm de espessura. Uma foto que caracteriza bem as amostras que produzimos é apresentada na figura III.3, obtida com o auxílio de um microscópio metalográfico. A textura rugosa que aparece na superfície deve-se a resíduos de graxa de silicone, utilizada para fixar a amostra no suporte para a varredura no difratômetro de raio-x. É interessante observar que esta foto não revela a ocorrência de maclas (“twins”), que são defeitos esperados no caso de cristais bem oxigenados.

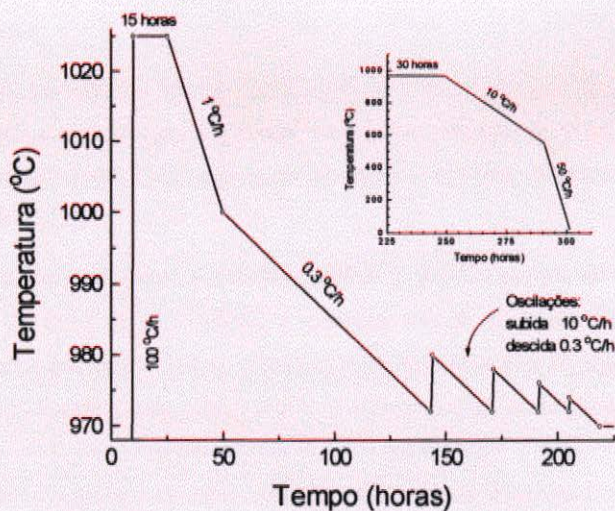


Figura III.2: Rampa de temperatura utilizada para o crescimento de monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ em cadinho de alumina. O gráfico, no detalhe, corresponde à etapa de formação dos cristais e à etapa do resfriamento da amostra até a temperatura ambiente.

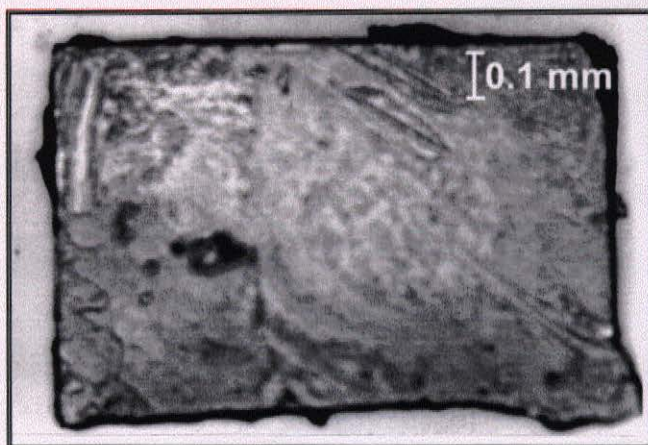


Figura III.3: Foto de um monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ crescido em cadinho de alumina.

3. Caracterização de Amostras Crescidas em Cadinho de Alumina

Um dos métodos usados para determinar a orientação dos eixos cristalográficos de monocristais é o de difração de raio-x. Uma boa caracterização do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ usando este método experimental é apresentada na tabela III.1, extraída do trabalho feito por Cava e colaboradores [22].

O espectro de raio-x dos monocristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, que obtivemos com o uso de radiação de ferro ($\lambda = 1.93604 \text{ \AA}$), é coerente com o da tabela III.1. Como exemplo, apresentamos na figura III.4 o difratograma de um de nossos monocristais, crescido em cadinho de alumina. Neste caso, o eixo c da amostra foi orientado paralelamente ao feixe de raio-x, de modo que aparecem apenas os picos nas direções cristalográficas (00 ℓ). A fim de comprovar a qualidade do cristal, foi também extraído o espectro para a outra face da amostra, fornecendo praticamente o mesmo resultado.

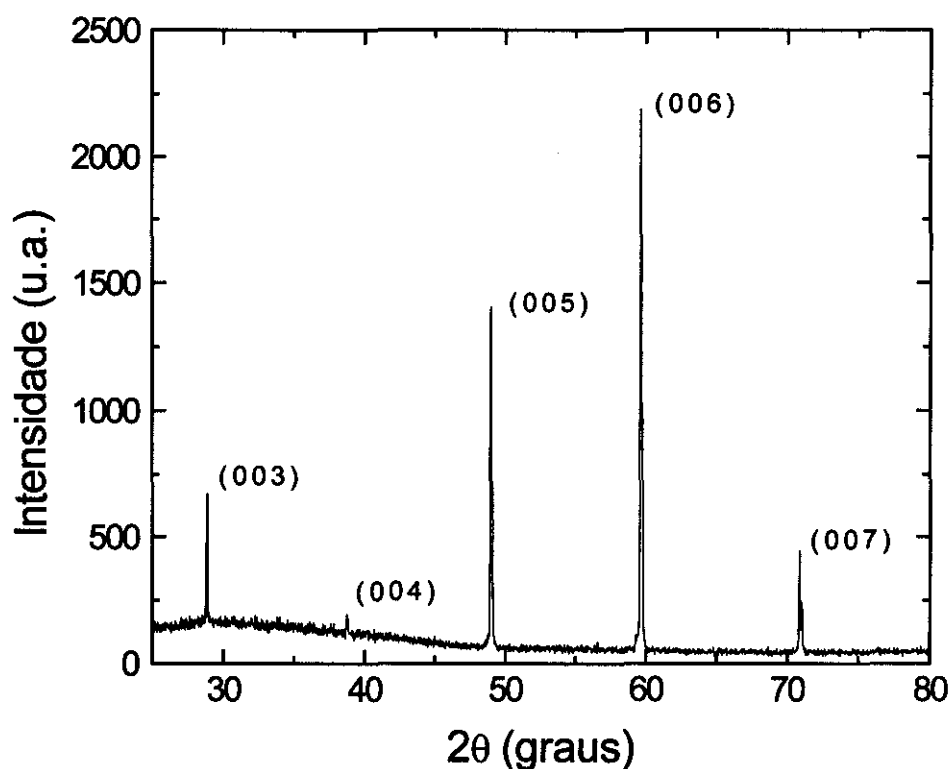


Figura III.4: Difratograma da amostra crescida em cadinho de Al_2O_3 .

Tabela III.1: Difração de raio-x do $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Cella unitária ortorrômica, $a = 3.8218(7) \text{ \AA}$, $b = 3.8913(7) \text{ \AA}$, $c = 11.677(2) \text{ \AA}$.

			Extraído da referência [22]		Cristal crescido em cadinho de Al_3O_2	
h	k	l	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0 (\%)$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	$I/I_0 (\%)$
0	0	2	5.844	2		
0	0	3	3.893	11	3.885	22.5
1	0	0	3.822	3		
0	1	2	3.235	3		
0	0	4			2.922	3.7
1	0	3	2.726	100		
1	1	0	2.726	100		
0	0	5	2.336	11	2.336	64.9
0	2	0	1.946	23		
0	0	6	1.946	23	1.947	100
2	0	0	1.911	10		
1	1	5	1.775	3		
0	0	7			1.670	19.3
2	1	3	1.569	11		

A varredura em ω , realizada com a amostra fixada em uma orientação previamente determinada, é conhecida como “rocking curve”. Ela permite avaliar o grau de texturização de uma amostra policristalina e o desvio do eixo c em amostras monocristalinas [22,32]. Na figura III.5 mostramos uma “rocking curve” para nosso cristal, utilizando o pico (005) porque para esta família de planos o feixe difratado é intenso, e seu espaçamento interplanar não coincide com o de nenhuma outra família de planos. Observamos uma pequena largura de linha ($\Delta\omega \cong 0.13^\circ$), indicando um bom alinhamento do eixo c do cristal.

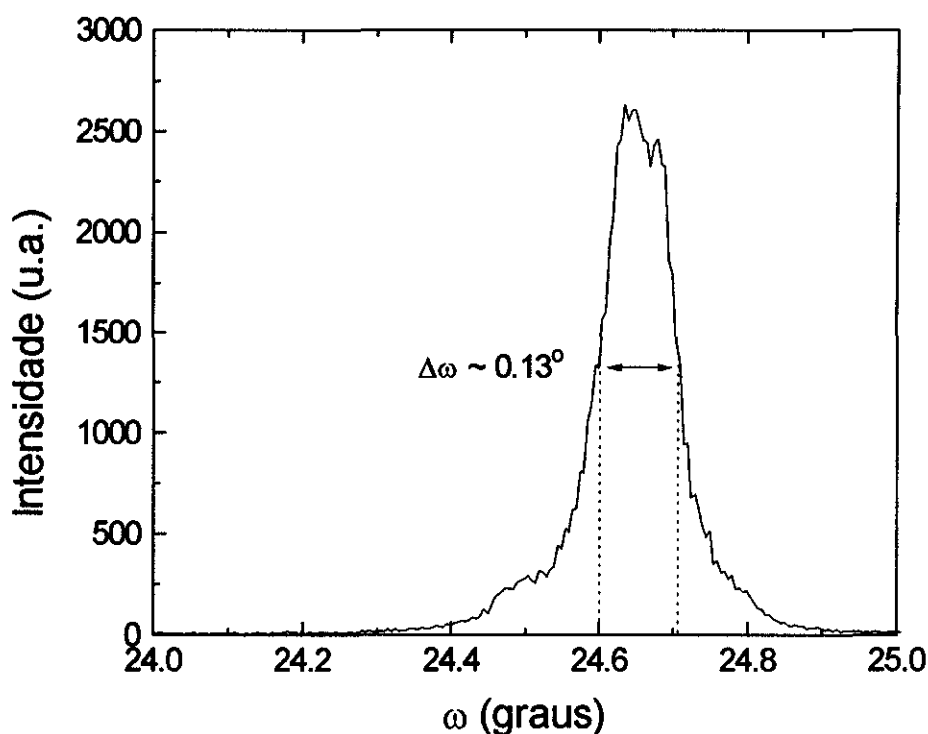


Figura III.5: Varredura em ω ("rocking curve") da amostra crescida em cadinho de alumina.

Determinamos a temperatura crítica da transição supercondutora (T_C) das amostras através de medidas de suscetibilidade DC como função da temperatura ($4\pi M/H \times T$), feitas em um magnetômetro com sensor SQUID. Os procedimentos experimentais para a obtenção das curvas e as características do magnetômetro utilizado serão descritos no capítulo V. As curvas de suscetibilidade obtidas da amostra como crescida apresentam uma transição larga, com o início da transição em torno de 80 K como mostrado na figura III.6.

Observamos, através de um microscópio metalográfico, que nenhum dos monocristais apresentava maclas (*twins*). Decidimos então submeter as amostras a tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, visando a estreitar a transição supercondutora e eventualmente introduzir maclas. As amostras foram submetidas a vários tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, sendo que um deles foi utilizado na tentativa de se introduzir *maclas*, seguindo a programação de temperatura indicada na figura III.7. Após 28 dias de tratamento em atmosfera de oxigênio, as amostras não apresentaram uma melhora significativa, pois a transição ainda permaneceu larga e o início da transição continuou em torno de 80 K, conforme mostra a figura III.6.

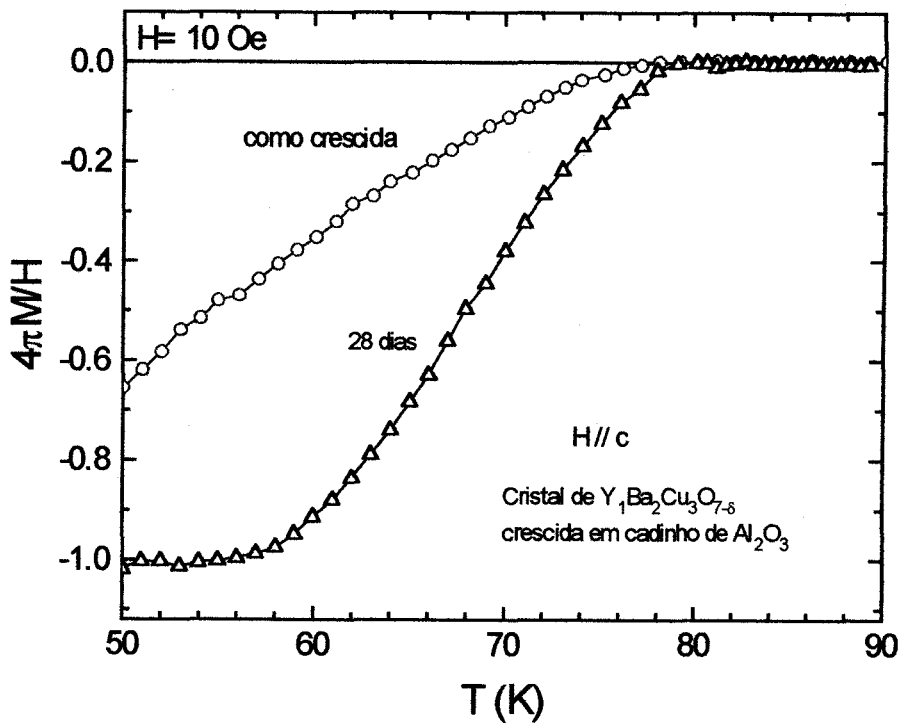


Figura III.6: Diagrama $4\pi M/H \times T$ (ZFC), para amostra crescida em cadinho de alumina, com $H = 10$ Oe. A curva com círculos corresponde à amostra como crescida, e a com triângulos à amostra após 28 dias de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.

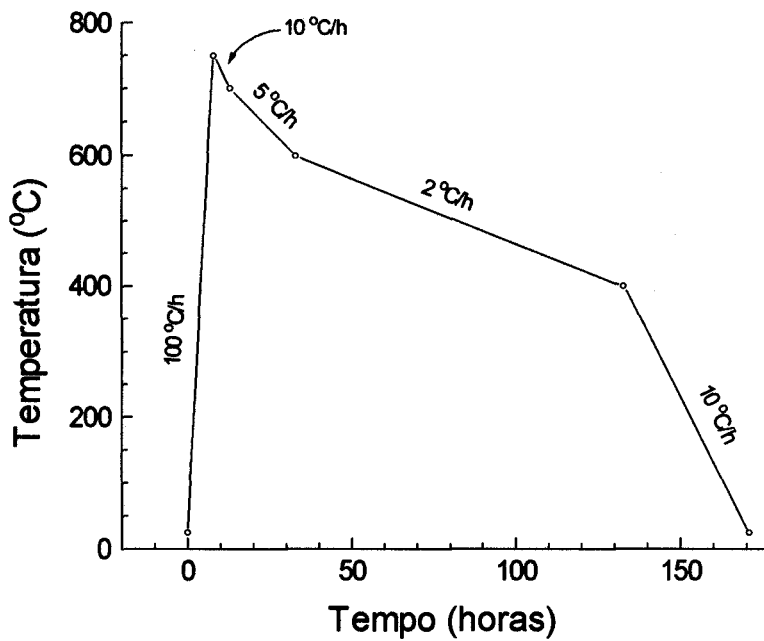


Figura III.7: Rampa de temperatura utilizada para o tratamento térmico em atmosfera de oxigênio para a introdução de maclas.

Tentamos também outro tratamento térmico, no qual a pressão do oxigênio fosse maior, para forçar uma maior difusão de oxigênio dentro da amostra. Um esboço da montagem utilizada é mostrado na figura III.8. A faixa de temperatura utilizada foi a mesma das etapas anteriores, de 400°C a 500°C. As amostras, primeiro, foram aquecidas até 500°C, à pressão de 4 kg/cm, e após 15 horas a pressão foi aumentada para 5 kg/cm, permanecendo neste valor por 14 dias. Durante estes 14 dias, a temperatura foi reduzida lentamente até 250°C. Novamente não obtivemos nenhuma melhora significativa com relação ao estreitamento da transição supercondutora ou aumento de T_C , como pode ser visto na figura III.9. Consistentemente, as observações com microscópio metalográfico não indicaram qualquer aparecimento de maclas. Concluimos, então, que algum outro problema estaria impedindo a preparação de boas amostras.

Através de correspondência com pesquisadores do Argonne National Laboratory [33], ficamos sabendo que o tipo de resultado que estávamos obtendo poderia ser causado pela contaminação com átomos de alumínio, que seriam liberados pelo cadinho de Al_2O_3 . De fato, nossos resultados são semelhantes aos descritos por Paulius e col. [25] para monocristais de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ crescidos em cadinhos de Al_2O_3 e contaminados com 2 a 8% de Al. Aparentemente, os átomos de alumínio ocupam o lugar dos átomos de cobre nos planos de CuO_2 , que são os planos responsáveis pela supercondutividade, dificultando a difusão de oxigênio e abaixando o valor de T_C [27].

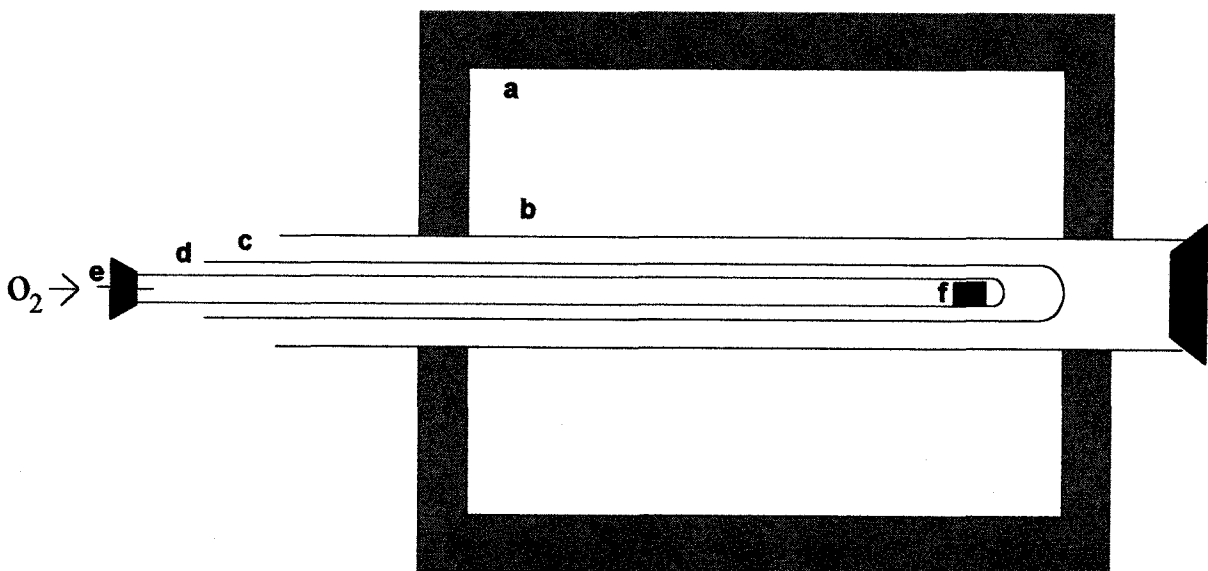


Figura III.8: Montagem experimental para tratamento térmico sob pressão de oxigênio. (a) forno de fluxo; (b) tubo de quartzo do forno; (c) tubo de quartzo de segurança; (d) tubo de quartzo que contém pressão de oxigênio; (e) entrada do oxigênio; (f) amostras.

Para evitar os efeitos causados pela contaminação do alumínio, decidimos então crescer novos cristais utilizando cadinho de ouro. De acordo com a literatura [25,28], apesar de ocorrer contaminação com Au, as transições são estreitas com $T_c > 92$ K.

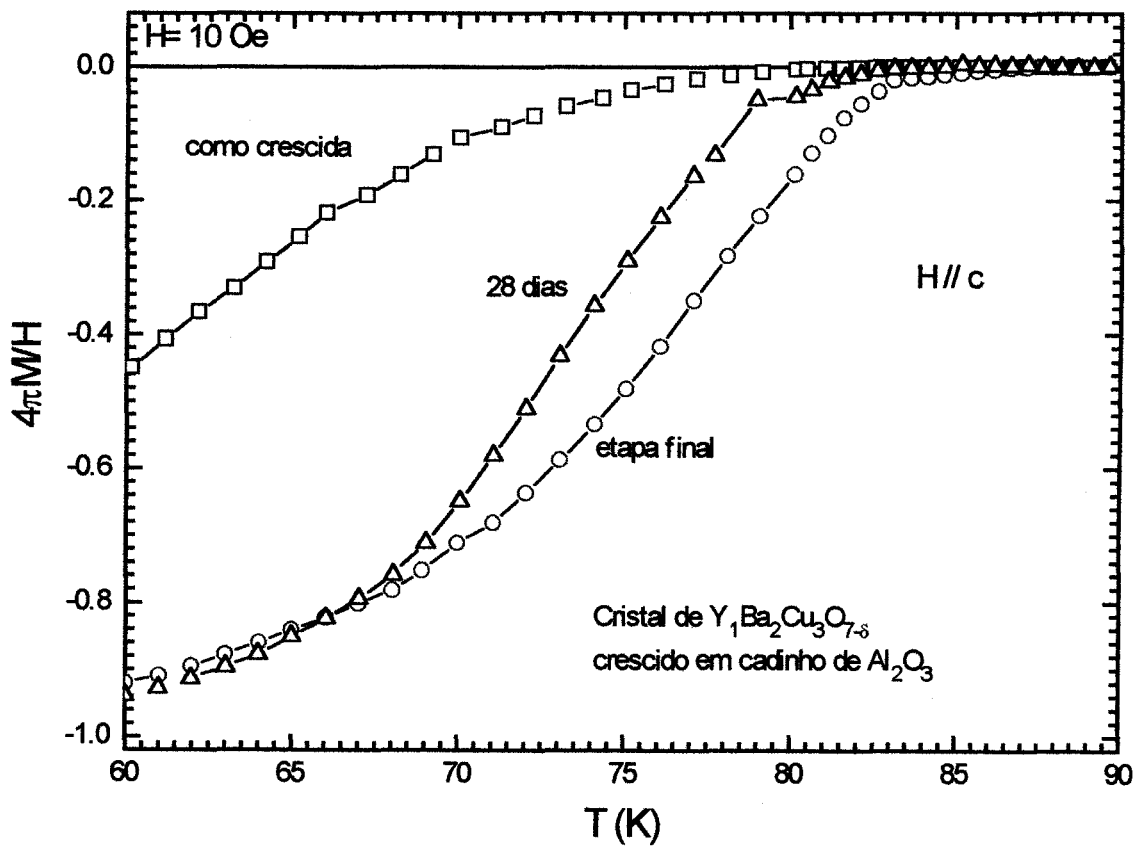


Figura III.9: Diagrama $4\pi M/H$ vs. T (ZFC), para cristal crescido em cadinho de alumina, com $H_0 = 10$ Oe. A curva com quadrados corresponde à amostra como crescida; a com triângulos, à amostra após 28 dias de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, e a com círculos à amostra após tratamento de 14 dias sob pressão de 5 kg/cm^2 de oxigênio.

4. Crescimento de Cristais em Cadinho de Ouro

Construímos os cadinhos utilizando folhas de ouro de alta pureza (99.99% - Degussa) com dimensões $5.4 \text{ cm} \times 8.5 \text{ cm}$ e espessura de 0.1 mm . O cadinho foi feito na forma de uma caixa com abas, para que fosse fechado, e assim conseguimos que o fluxo não escoasse para fora do cadinho (ver figura III.10).

A composição do fluxo que utilizamos foi a mesma do crescimento em cadinho de alumina, ou seja Y : Ba : Cu igual a 1 : 6 : 18, e o peso total dos reagentes usados foi de 12 g. O mesmo procedimento foi realizado nas etapas seguintes, com exceção da rampa de temperatura usada para o crescimento.

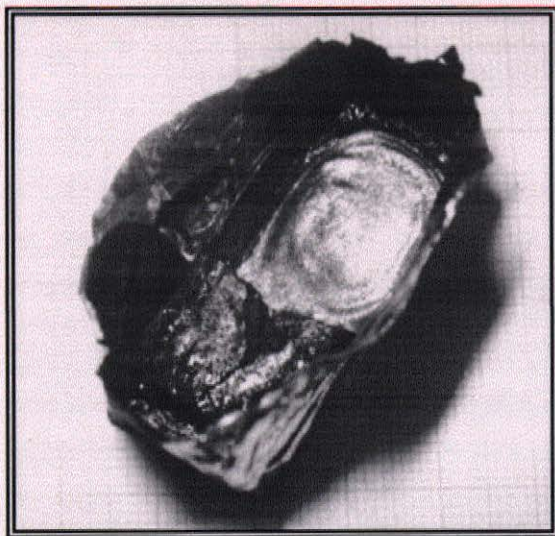
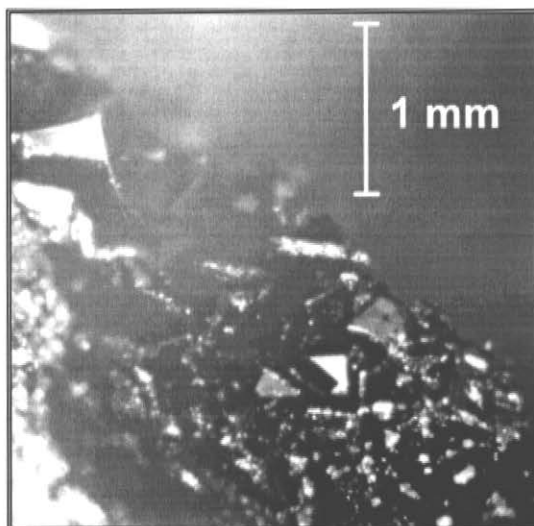


Figura III.10: Cadinho de ouro.

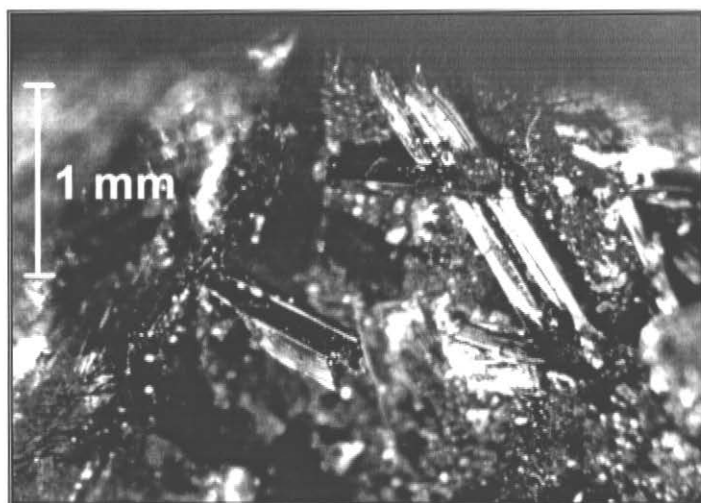
Como a presença do ouro aumenta a fluidez do fluxo fundido [26], a taxa de aquecimento do forno foi elevada de 100°C/h para 200°C/h. A temperatura de fusão foi diminuída de 1025°C para 970°C, e a duração da etapa de fusão foi 10 vezes menor que a do crescimento em cadinho de alumina, correspondendo a 1.5 horas. A taxa de resfriamento na etapa de nucleação dos cristais foi de 10°C/h até 960°C. Optamos por uma taxa de resfriamento alta devido ao escoamento do fluxo, pois a uma taxa mais lenta ou com oscilações de temperatura o fluxo escoava pelas paredes do cadinho, não restando quase nenhum material dentro do cadinho ao término do processo. E o pouco fluxo restante não é suficiente para a formação de monocristais.

De 960°C até a temperatura ambiente utilizamos uma taxa mais alta, 20°C/h. Apesar de esta última taxa de resfriamento ser mais rápida que as demais empregadas, ela ainda é lenta o suficiente para permitir a transição de fase tetragonal - ortorrômbica associada ao

Nas fotos seguintes, figuras III.13 (a) e (b), mostramos uma lateral da cavidade que aparece na figura III.12, onde podemos observar a formação de vários cristais incrustados no fluxo e a formação de outra fase (AuCu). Os bastonetes de AuCu possuem dimensões de $3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ e 0.5 mm de espessura e crescem preferencialmente nas laterais do cadinho. Na figura III.13 (b) os bastonetes estão incrustados na lateral do cadinho.



(a)



(b)

Figura III.13: (a) monocristais em forma de plaquetas; (b) monocristais em forma retangular.

Os monocristais crescidos em cadinho de ouro apresentaram maclas, com as bandas bem definidas quando observadas com luz polarizada. A figura III.14 mostra uma foto do monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, chamado de Yau6 crescido em cadinho de ouro, que foi escolhido para o estudo das propriedades supercondutoras apresentado no capítulo V.

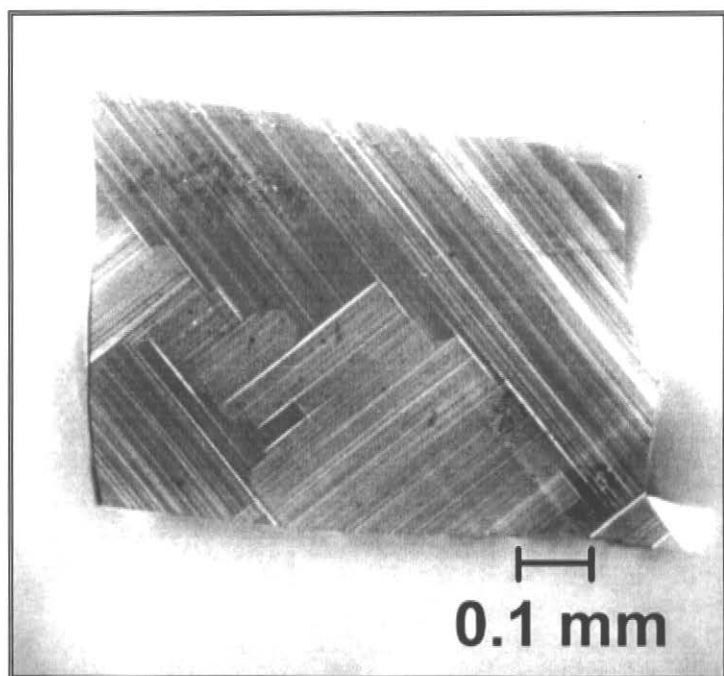


Figura III.14: Monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescido em cadinho de ouro.

5. Caracterização das Amostras Crescidas em Cadinho de Ouro

As amostras crescidas em cadinho de ouro também foram caracterizadas por difração de raio-x, com o uso de radiação de ferro ($\lambda = 1.93604 \text{ \AA}$). O espectro de raio-x que obtivemos, mostrado na figura III.15, é comparável ao espectro obtido por Cava [22], e esta comparação é apresentada na tabela III.2.

Tabela III.2 : Comparação da difração de raio-x do cristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Yau6), crescido em cadinho de ouro, com os dados extraídos da literatura.

h	k	l	Extraído da ref. [22]		Cristal crescido em cadinho de ouro	
			d_{obs} (Å)	I/I_0 (%)	d_{obs} (Å)	I/I_0 (%)
0	0	2	5.844	2		
0	0	3	3.893	11	3.884	4.0
1	0	0	3.822	3		
0	1	2	3.235	3		
0	0	4			2.922	1.5
1	0	3	2.726	100		
1	1	0	2.726	100		
0	0	5	2.336	11	2.339	83.9
0	2	0	1.946	23		
0	0	6	1.946	23	1.950	100
2	0	0	1.911	10		
1	1	5	1.775	3		
0	0	7			1.672	10.6
2	1	3	1.569	11		

Realizamos para esta mesma amostra uma varredura em ω , para o pico (0 0 5). Observamos, com o auxílio da figura III.16, que a largura de linha $\Delta\omega$ é aproximadamente de 0.044° , indicando um excelente alinhamento do eixo c do cristal.

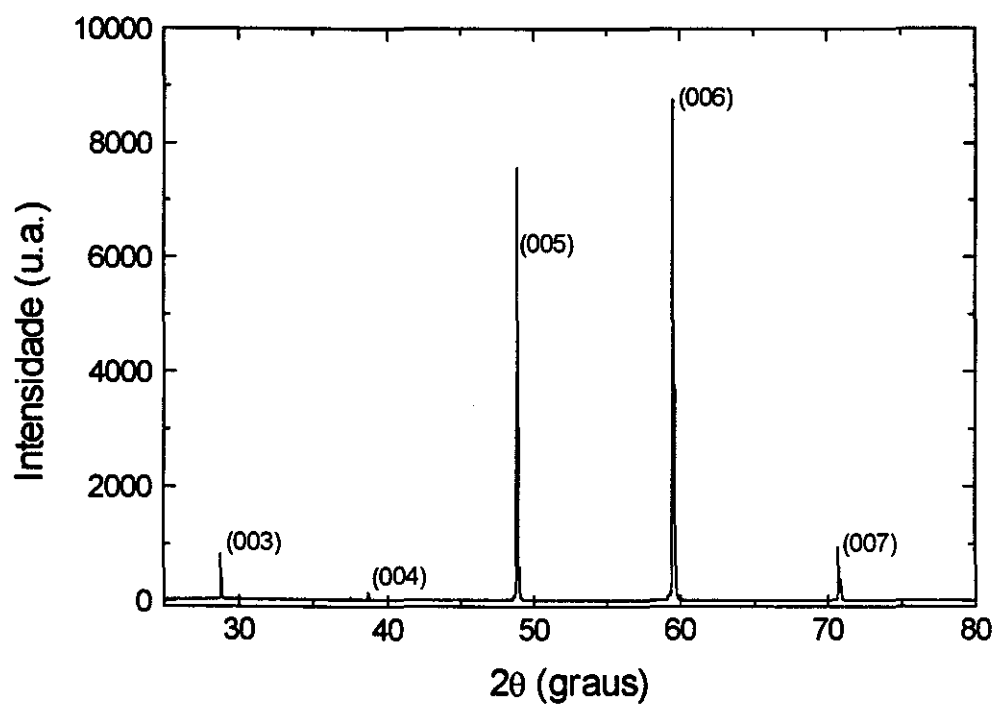


Figura III.15: Raio-x da amostra Yau6 crescida em cadinho de ouro.

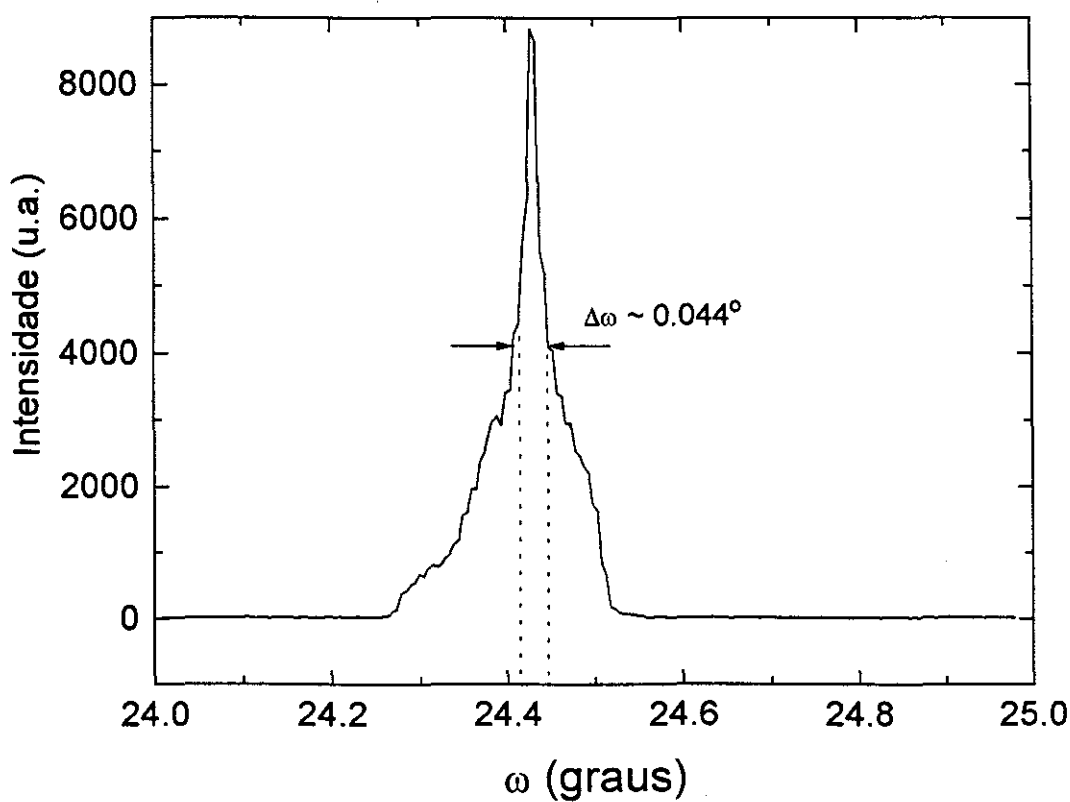


Figura III.16: Varredura em ω ("rocking curve") da amostra Yau6.

Caracterizamos, também, a outra fase monocristalina não supercondutora, que cresceu principalmente nas proximidades das paredes do cadinho, através de difração de raio-x. Nossa suspeita inicial foi de que se tratava de monocristais de Au. Entretanto, o espectro de raio-x (ver figura III.17) é bem diferente do espectro esperado para Au puro. Por outro lado, de todas as combinações possíveis entre os elementos que interagiram na reação (Au, Y, Ba, Cu, O), o espectro que mais se aproximou às do medido foi o da solução sólida AuCu, como pode ser verificado na tabela III.3.

Tabela III.3: Comparação do espectro obtido para o monocristal de AuCu com os valores retirados da referência [34]

h k l			Ficha do JCPDF para Au		Ficha do JCPDF para AuCu		Monocristal de AuCu	
			d_{obs} (Å)	I/I_o (%)	d_{obs} (Å)	I/I_o (%)	d_{obs} (Å)	I/I_o (%)
0	0	1			3.670	28		
1	1	0			2.800	24	2.742	100
1	1	1	2.355	100	2.226	100		
2	0	0	2.039	52	1.980	32		
0	0	2			1.835	12		
2	0	1			1.742	9		
1	1	2			1.534	5		
2	2	0	1.442	32	1.400	7	1.375	71.6
2	0	2			1.345	12		
2	2	1			1.308	3		
3	1	1	1.230	36				
2	2	2	1.177	12				
4	0	0	1.019	6				

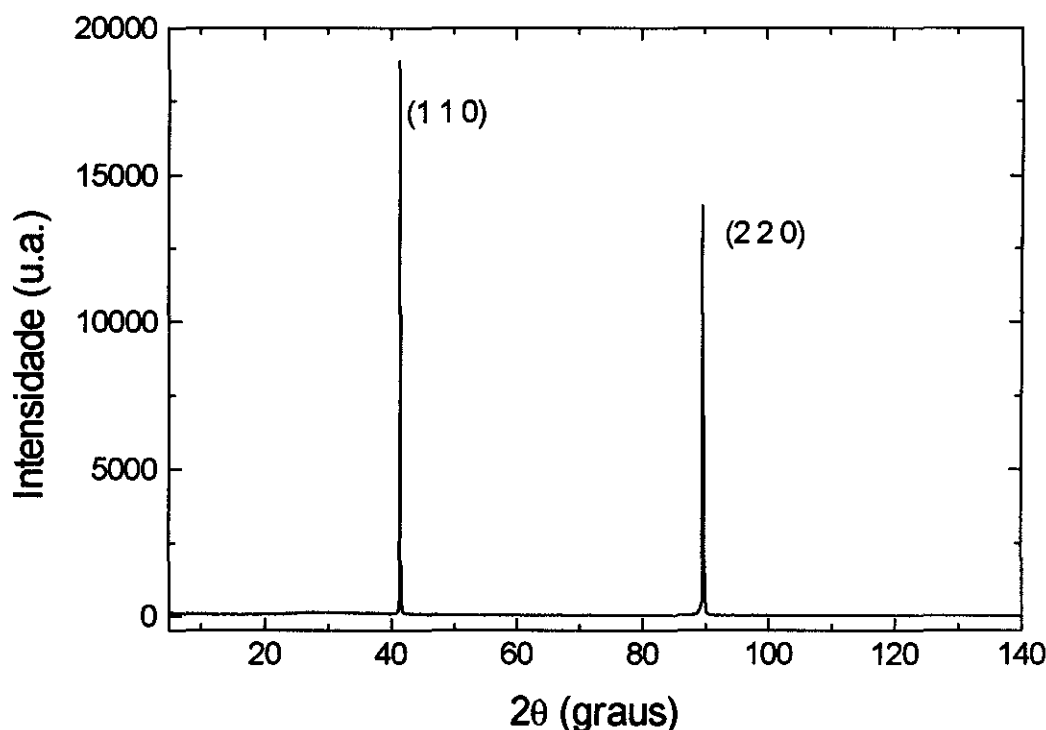


Figura III.17: Espectro de raio-x do cristal de AuCu crescido em cadinho de ouro, com fluxo de Y : Ba : Cu igual a 1 : 6 : 18.

A fase monocristalina de AuCu é de rede cristalográfica tetragonal. Os valores descritos na literatura [34] para os parâmetros de rede são $a = 3.960 \text{ \AA}$ e $c = 3.67 \text{ \AA}$. Pela lei de Bragg, para uma rede tetragonal calculamos o valor do parâmetro a como segue a demonstração.

Para a rede tetragonal, a Lei de Bragg pode ser escrita como:

$$\text{sen}^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (\text{III.1})$$

sabendo que $\lambda = 2d \text{sen} \theta$, podemos rescrever a Lei de Bragg como:

$$\frac{1}{d} = \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (\text{III.2})$$

Para a direção $(h \ k \ 0)$, temos:

$$\frac{1}{d} = \left[\frac{h^2 + k^2}{a^2} \right] \quad (\text{III.3})$$

Substituindo os valores de $h = 1$, $k = 1$, $d = 2.7421 \text{ \AA}$, temos $a = 3.878 \text{ \AA}$, que corresponde a uma diferença de apenas 2.07 % do valor da literatura.

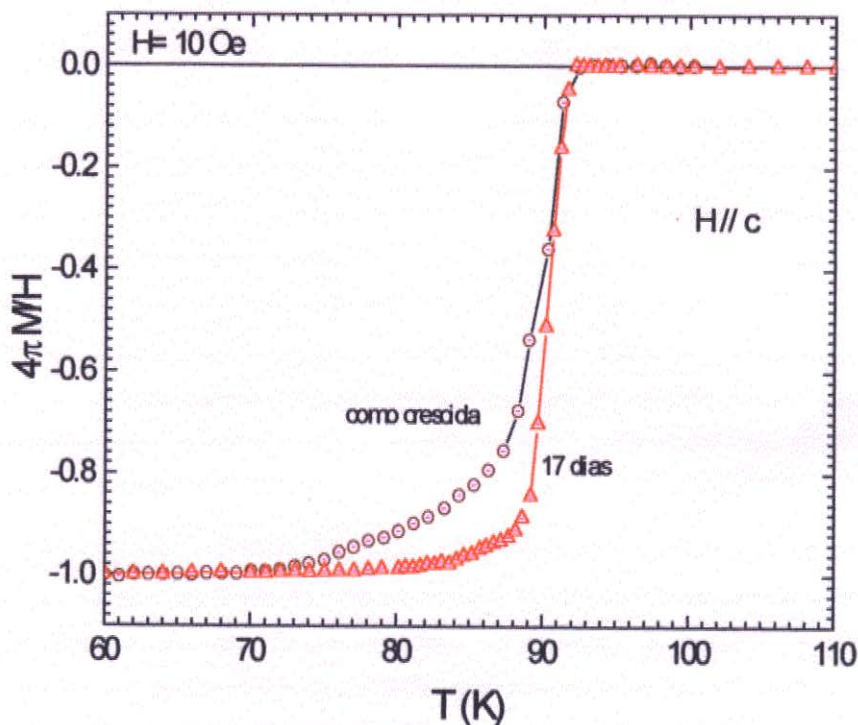


Figura III.18: Diagrama $4\pi MH \times T$ (ZFC), para amostra crescida em cadinho de ouro, com $H_0 = 10 \text{ Oe}$. A curva de cor vinho mostra a amostra como crescida, e a curva vermelha mostra a amostra após 17 dias de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.

As amostras de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresentaram, como crescidas, uma largura para a transição supercondutora de aproximadamente 15 K e uma temperatura crítica (T_C) de 92 K, como mostrado na figura III.18. Visando a obter uma amostra mais homogênea, com uma transição mais estreita, realizamos na mesma um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio.

O tratamento térmico consistiu em elevar a temperatura do forno até 500°C a uma razão de 250°C/h, permanecendo nesta temperatura por 3 dias. A temperatura foi reduzida então para 450°C à razão de 1°C/h, permanecendo nesta temperatura por 4 dias, depois foi reduzida a 300°C à razão de 1°C/h e, finalmente, à temperatura ambiente, à razão de 150°C/h. O tratamento total ocorreu em 17 dias, e a amostra permaneceu com a mesma T_C de 92 K, mas a transição tornou-se mais estreita, como podemos observar na figura III.18.

6. Comparação dos Resultados: Cadinhos de Al_2O_3 vs. Au

As amostras obtidas em cadinho de alumina apresentaram, como crescidas, uma T_C de aproximadamente 77 K e uma transição muito larga. Após 28 dias de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, a T_C elevou-se para 80 K, e houve um pequeno estreitamento na transição. Outros tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio foram utilizados, mas as amostras não apresentaram mais melhorias. Não foi também possível observar as bandas de maclas nas superfícies dos cristais, características dos cristais de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ bem oxigenados. Concluímos que estes monocristais crescidos em cadinho de alumina foram contaminados por alumínio, o que prejudicou suas propriedades supercondutoras, inviabilizando seu uso.

Por outro lado, as amostras obtidas em cadinho de ouro apresentaram, como crescidas, uma T_C de 92 K e uma transição mais estreita que nas amostras crescidas em cadinho de alumina. Após 17 dias de tratamento térmico em atmosfera de oxigênio, as amostras apresentaram um estreitamento da transição e o mesmo valor para $T_C \sim 92$ K. Estes monocristais crescidos em cadinhos de ouro apresentaram propriedades comparáveis às melhores amostras descritas na literatura [25,28], com largura de transição menor que 2.0 K e T_C em torno de 92 K.

A figura III.19 ilustra os resultados mencionados acima para duas amostras de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, uma crescida no cadinho de alumina e a outra no cadinho de ouro.

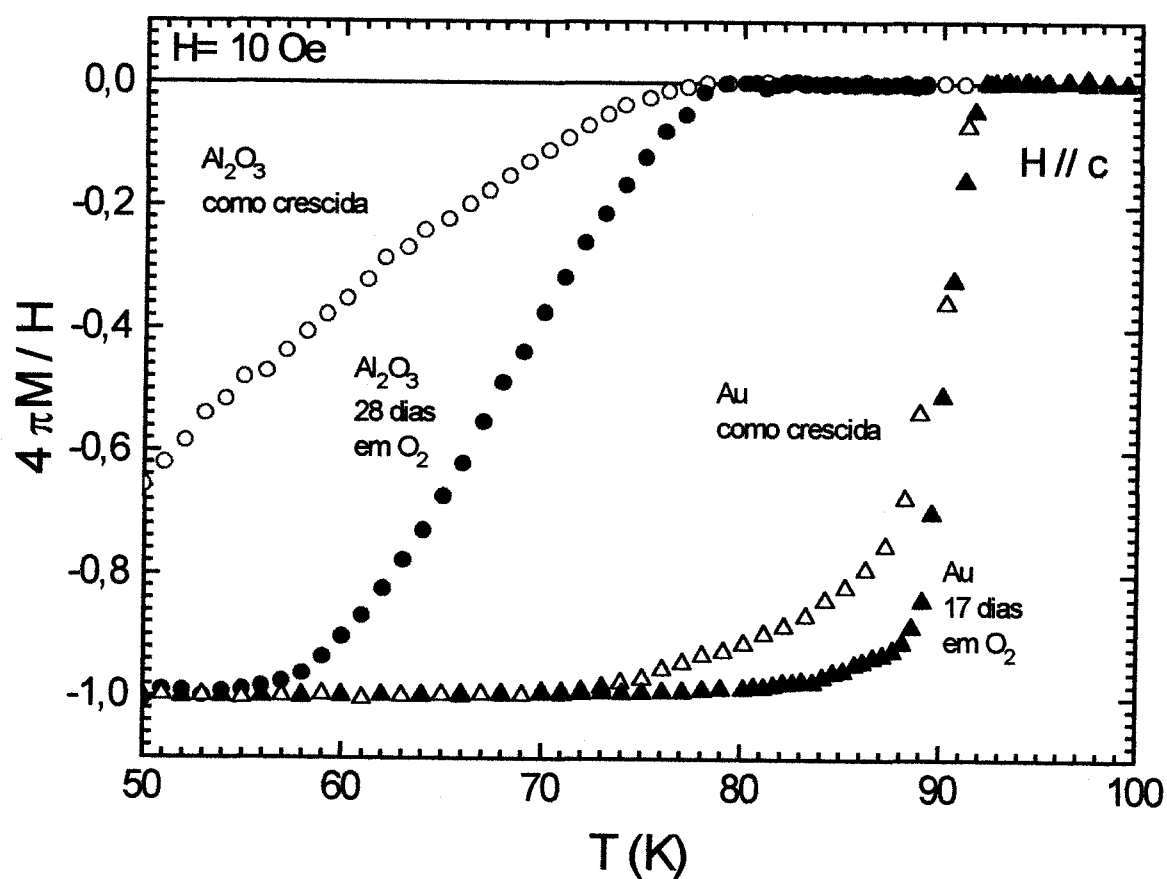


Figura III.19: Curvas de suscetibilidade DC $\times$ temperatura, para duas amostras. As curvas com círculos são da amostra crescida em cadinho de alumina, e as curvas com triângulos são da amostra crescida em cadinho de ouro.

Dinâmica de Vórtices

1. Introdução

Fluxo magnético pode penetrar num supercondutor do tipo II sob a forma de vórtices de Abrikosov, também chamadas de linhas de fluxo, tubos de fluxo, ou fluxóides, cada um carregando um quantum de fluxo magnético $\Phi_0 = hc / 2e \cong 2.07 \times 10^{-7} \text{ Gcm}^2$. Estes pequenos vórtices de supercorrentes tendem a se arranjar sob a forma de uma rede triangular de linhas de fluxo, que é mais ou menos perturbada por inhomogeneidades da amostra, o que aprisiona a linha de fluxo, e nos supercondutores de alta T_C (HTSCs) também por flutuações térmicas. Muitas das propriedades da rede de linhas de fluxo são bem descritas pela teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau ou pela teoria eletromagnética de London, que tratam o núcleo do vórtice como uma singularidade. Nos HTSCs a rede de fluxóides é muito maleável por causa do grande valor da profundidade de penetração magnética λ . Esta maleabilidade é aumentada ainda mais pela ressaltada anisotropia e estrutura de camadas dos HTSCs, que pode até causar um desacoplamento da rede de vórtices em duas dimensões nos planos de CuO_2 . As flutuações térmicas e a maleabilidade podem determinar a fusão da rede de fluxóides ou causar o “depinning” termicamente ativado das linhas de fluxo ou das “panquecas de vórtices” em duas dimensões. Várias transições de fase são previstas para a rede de fluxóides nos HTSCs. Embora a força de aprisionamento das linhas de fluxo seja grande, a pequena energia de “depinning” tem impedido a aplicação prática dos HTSCs, exceto em casos onde a corrente aplicada e o campo magnético envolvido são pequenos.

Neste capítulo apresentamos uma breve revisão dos conceitos básicos da dinâmica de vórtices, discutimos sobre as diferentes histórias termomagnéticas para uma curva de magnetização versus temperatura e também apresentamos alguns dos modelos que tentam descrever o comportamento dos fluxóides.

2. O Estado Misto

Em 1933, Meissner e Ochsenfeld observaram que, ao se resfriar alguns metais até uma temperatura crítica T_C sob a presença de um campo magnético aplicado H_0 , apresentavam a propriedade de expulsar totalmente as linhas de campo do seu interior, ocasionando um diamagnetismo perfeito - uma densidade de fluxo magnético nula no interior do material. Esta propriedade foi denominada efeito Meissner. As características básicas de um material supercondutor são a resistividade nula e o diamagnetismo perfeito.

Observou-se também que certos metais e ligas apresentavam propriedades supercondutoras também acima da temperatura onde ocorria o efeito Meissner. Este comportamento anômalo foi associado a impurezas contidas nestes materiais.

Abrikosov, em 1957, afirmou que o comportamento diferente de alguns supercondutores não era anômalo e que este comportamento não estava associado a efeitos de impurezas; ele estaria associado a propriedades intrínsecas destes materiais. Este grupo de metais e ligas, que apresentam este comportamento, forma uma outra classe de supercondutores, que foi denominada de tipo II.

Os supercondutores do tipo-I apresentam apenas uma interface de transição (de primeira ordem) do estado Meissner para o estado normal, delimitada por um campo crítico H_C , enquanto os supercondutores do tipo II possuem uma outra região supercondutora denominada de estado misto. Então, para os supercondutores do tipo II, o campo crítico inferior H_{C1} separa a região do estado Meissner e do estado misto, e o campo crítico superior H_{C2} separa a região do estado misto e do estado normal (ver figura IV.1).

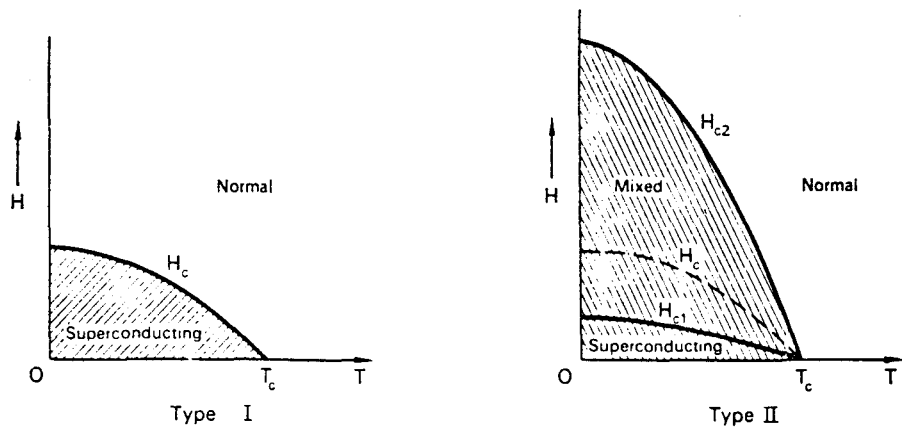


Figura IV.1: Diagrama de fase para supercondutores (a) do tipo-I e (b) do tipo II.

No estado misto o material supercondutor (em fina escala) se divide em regiões supercondutoras e regiões normais, em consequência de apresentarem energia de superfície negativa. Numa pequena camada de espessura λ (profundidade de penetração de London) ocorre a penetração de campo na superfície, que decai exponencialmente à medida que se penetra no material. A densidade de super elétrons vai a zero no centro do fluxóide e atinge seu valor máximo num raio da ordem do comprimento de coerência ξ .

A penetração de campo magnético no interior de um supercondutor do tipo II ocorre através de linhas de fluxo quantizadas, e cada linha contém um quantum de fluxo magnético $\Phi_0 = hc / 2e$, onde Φ_0 é aproximadamente $2.07 \times 10^{-7} \text{ Gcm}^2$. As linhas de fluxo podem ser representadas por tubos cilíndricos com núcleo normal de raio ξ , como mostrado na figura IV.2.

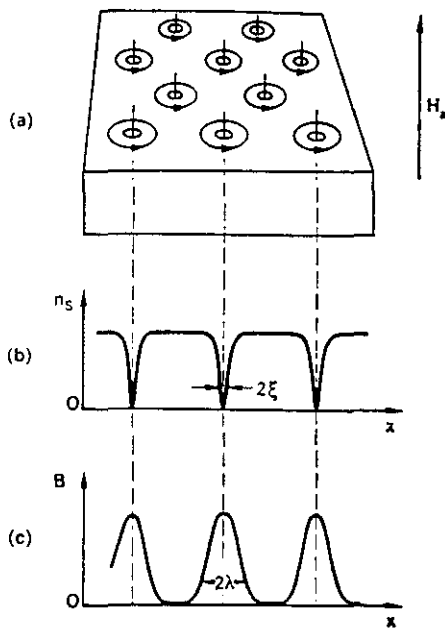


Figura IV.2: Esquema da estrutura dos fluxóides: (a) rede de fluxóides, (b) variação com a posição da concentração de super elétrons; e (c) variação da densidade fluxo.

Abrikosov calculou a configuração mais favorável para a rede de fluxóides, considerando a repulsão entre eles. Esta configuração corresponde a uma rede hexagonal e é atualmente denominada como rede de fluxóides ou rede de Abrikosov. O parâmetro da rede de

fluxóides a_0 depende somente do campo magnético, e para uma rede hexagonal o parâmetro é dado por:

$$a_0 = 1.075 \left(\frac{\Phi_0}{B} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.1})$$

Outro parâmetro de grande relevância para os supercondutores é o fator de Ginzburg-Landau, definido como sendo a razão entre a profundidade de penetração de campo pelo comprimento de coerência:

$$\kappa = \lambda / \xi \quad (\text{IV.2})$$

O valor de κ determina se um supercondutor é do tipo-I ou do tipo II. Para $\kappa < 1/\sqrt{2}$ a energia de superfície é positiva (supercondutor do tipo-I), $\kappa > 1/\sqrt{2}$ a energia de superfície é negativa (supercondutor do tipo II).

3. Efeito da História Termomagnética

Existem diferentes maneiras de se obter uma curva de magnetização versus temperatura para um mesmo intervalo de temperatura, devido à dependência da história termomagnética que a amostra supercondutora sofreu. As diferentes curvas de magnetização versus temperatura permitem obter o ponto de irreversibilidade, pois no trecho reversível todas as curvas devem coincidir e no trecho irreversível cada curva apresenta um comportamento diferente. Neste trabalho foram usados quatro tipos diferentes de curvas $M \times T$:

- ZFC (“*zero field cooled*”): A amostra é resfriada em campo magnético nulo do estado normal até uma temperatura abaixo da sua temperatura de transição supercondutora. Aplica-se o campo de medida desejado H_0 e mede-se a magnetização da amostra, enquanto ela é aquecida, até uma temperatura acima da transição supercondutora.

- FC (“*field cooled*”): Aplica-se o campo de medida H_0 na amostra, no estado normal, e pode-se medir a magnetização em função da temperatura de duas formas diferentes:

- (a) FCC (“*field cooled, cooling*”): A magnetização da amostra é medida enquanto ela resfria até uma temperatura abaixo da temperatura de transição.

(b) FCW (“*field cooled, warming*”): Após a aplicação do campo de medida H_0 , resfria-se a amostra até uma temperatura inferior à da transição supercondutora e finalmente mede-se a magnetização enquanto se eleva a temperatura da amostra até uma temperatura superior à da transição.

- REM (“*remnant*”): Aplica-se um campo maior que o campo de medida H_0 numa temperatura superior à da transição supercondutora. Resfria-se a amostra até uma temperatura bem inferior à da transição e aplica-se o campo de medida H_0 . A magnetização da amostra é medida em função da elevação da temperatura até uma temperatura superior à da transição.

3.1 Aprisionamento das Linhas de Fluxo [35]

Num supercondutor real as linhas de fluxo são aprisionadas por inhomogeneidades no material, por exemplo, deslocamentos, vacâncias, intersticiais, fronteiras de grãos, planos de maclas, precipitações, defeitos causados por feixe de elétrons, deslocamentos planares na rede cristalográfica, ou por rugosidade na superfície, que causam variação espacial na energia e no comprimento da linha de fluxo.

Os fluxóides aprisionados, quando submetidos a um gradiente de densidade de fluxo, geralmente movem-se na direção deste saltando entre os centros de aprisionamento, devido à ativação térmica; este processo é conhecido como “*flux creep*”. Quando a energia de ativação térmica se compara com a barreira do potencial de aprisionamento esta movimentação dos fluxóides é grande, podendo também ocorrer saltos na direção oposta do gradiente; este fenômeno é chamado de “*flux flow*”.

Somente com as linhas de fluxo aprisionadas os supercondutores apresentam resistividade zero. Quando a densidade de corrente J excede um valor crítico J_C , os vórtices se movem e dissipam energia. O aprisionamento dos fluxóides gera as seguintes consequências:

- A curva corrente $\times$ voltagem de um supercondutor num campo magnético é altamente não-linear. Quando $T \approx 0$ ou para um supercondutor convencional, há um campo elétrico $E = 0$ para $J < J_C$ e $E = \rho_{FR} J$ para $J \gg J_C$. Para J um pouco acima de J_C várias formas côncavas e convexas de $E(J)$ são observadas, dependendo do tipo de aprisionamento e da geometria da amostra. Uma boa aproximação é (com, por exemplo, $p = 1$ ou $p = 2$):

$$E(J) = 2\rho_{FF} \left[1 - (J_c / J)^p \right]^{1/p} \quad (\text{IV.3})$$

• A curva de magnetização $M(H_0)$ é irreversível e forma um laço de histerese quando o campo magnético $H_0 = B_0 / \mu_0$ é ciclado. Quando H_0 é aumentado ou diminuído o fluxo magnético entra ou sai até que uma configuração crítica é alcançada, como em um monte de areia. Mais especificamente, no estado crítico a densidade de corrente J atinge seu valor máximo J_c . Tirando a média sobre o espaçamento entre algumas linhas de fluxo, a densidade de corrente em problemas unidimensionais é $J = (\partial H / \partial B) \nabla \times \vec{B} \approx \mu_0^{-1} \nabla \times \vec{B}$, onde $H(B) \approx B / \mu_0$ é o campo magnético (reversível) H_0 como no estado de equilíbrio com B induzido.

Em geral, a densidade de corrente num supercondutor do tipo II pode ter 3 diferentes origens: (a) correntes superficiais com profundidade de penetração λ ; (b) um gradiente da densidade de linhas de fluxo; ou (c) uma curvatura das linhas de fluxo. As duas últimas contribuições podem ser vistas escrevendo $\nabla \times \vec{B} = \nabla B \times \hat{B} + B \nabla \times \hat{B}$, onde $\hat{B} = \vec{B} / B$. Em amostras volumétricas tipicamente o termo dominante é o gradiente de fluxo, mas em filmes finos a corrente é quase inteiramente devida à curvatura das linhas de fluxo.

3.2 Modelo de Clem-Hao

Apresentaremos neste tópico um dos modelos teóricos que descrevem o perfil de campo dentro de uma amostra volumétrica, proposto por J. R. Clem e Z. Hao [36]. Este modelo descreve o comportamento histerético para supercondutores do tipo II, através de curvas de magnetização versus temperatura (ZFC, FCC, FCW e REM), onde se mantém o campo aplicado constante e desprezam-se os efeitos de flutuações térmicas e relaxações magnéticas. A amostra considerada é uma barra de supercondutor do tipo II, com o campo aplicado paralelamente à sua maior dimensão.

Quando um pequeno campo é aplicado são produzidos os vórtices de Josephson nas regiões intergranulares da amostra. A movimentação desses vórtices é impedida pela força de aprisionamento devido a inhomogeneidades da energia de acoplamento intergranular, e a eletrodinâmica irreversível neste caso é caracterizada por J_{CJ} , a densidade de corrente crítica associada com a liberação de um vórtice de Josephson. A altos campos magnéticos, as regiões intergranulares começam a ser penetradas por um campo magnético praticamente uniforme

associado a uma densa rede de vórtices de Josephson intergranulares sobrepostos. Com o aumento do campo aplicado ocorre então a penetração das linhas de fluxo no grão supercondutor. A movimentação destes vórtices é também impedida pela força de aprisionamento, e a corrente crítica necessária para a liberação dos vórtices é usualmente chamada de J_C . Se o campo aplicado agora é reduzido, ocorre uma histerese na magnetização, principalmente causada pela natureza irreversível da movimentação das linhas de fluxo intergranulares.

Para as quatro histórias termomagnéticas (ZFC, FCC, FCW e REM) que descreveremos a seguir é considerada uma amostra de espessura D , onde $-D/2 < x < D/2$ e que $D \gg \lambda(T)$, onde $\lambda(T)$ é a profundidade de penetração dependente da temperatura.

3.2.1 ZFC

Considerando uma amostra resfriada sem a presença de campo magnético e aplicando um campo H_0 , onde $H_0 < H_{C1}(0)$, observamos que T_{C1} ocorre quando $H_0 = H_{C1}$ e T_{C2} ocorre quando $H_0 = H_{C2}$. Na ausência de barreira superficial e centros de aprisionamentos teremos:

- $T < T_{C1}$

A amostra se encontra no estado Meissner. Correntes induzidas, fluindo numa profundidade λ na superfície, blindam a amostra do campo aplicado. A densidade de fluxo magnético B desaparece, e a magnetização M obedece a $4\pi M / H_0 = -1$.

- $T_{C1} < T < T_{C2}$

A amostra encontra-se no estado misto, onde o fluxo magnético entra na amostra em forma de vórtices quantizados. Como não há barreira superficial nem centros de aprisionamento, a densidade de fluxo B é uniforme dentro da amostra e igual a $B = B_{eq}(H, T)$; onde $B_{eq}(H, T)$ é a densidade de fluxo reversível no equilíbrio com o campo magnético H_0 . A solução de B pode ser dada por $H_{eq}(B, T) = H_0$, onde $H_{eq}(B, T) = 4\pi \partial F(B, T) / \partial B$, onde $F(B, T)$ é a energia livre de Helmholtz da rede de fluxóides. A magnetização passa a ser $M = M_{eq}$, onde M_{eq} é a magnetização reversível de equilíbrio.

- $T > T_{C2}$

A amostra se encontra no estado normal e a magnetização é zero.

Considerando agora uma amostra que não apresenta barreiras superficiais, mas apresenta centros de aprisionamento, no intervalo de $T_{C1} < T < T_{C2}$ a magnetização não pode ser considerada como estando no equilíbrio. De acordo com o modelo do estado crítico, não considerando “flux creep”:

$$\left| \frac{dH}{dx} \right| = (4\pi/c) J_c(B, T) \quad (\text{IV.4})$$

Assumindo que a dependência com a temperatura de H_{C1} e H_{C2} é, em primeira aproximação, parabólica:

$$\frac{H_{C1}(T)}{H_{C1}(0)} = \frac{H_{C2}(T)}{H_{C2}(0)} = 1 - t^2 \quad (\text{IV.5})$$

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

Para supercondutores de alto κ (parâmetro de Ginzburg-Landau), como os HTSCs, foi escolhida a seguinte aproximação:

$$B_{eq} = \begin{cases} 0, & H \leq H_{C1} \\ H - fH_{C1}, & H > H_{C1} \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

onde $0 < f < 1$ é um fator adimensional, e $H \ll H_{C2}$. Esta aproximação, esquematizada na figura IV.3, idealiza o crescimento rápido de B_{eq} , quando H atinge H_{C1} .

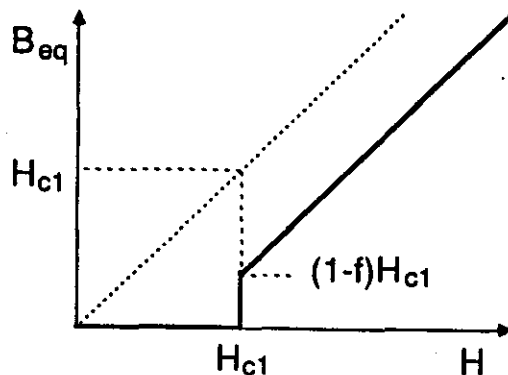


Figura IV.3: Esquema do modelo de B no equilíbrio vs. H (extraído da ref. [36]).

Restringindo a atenção para pequenos campos aplicados onde $H_0 \leq H_{C1}(0)$ e $T_{C2} \equiv T_C$, a diferença entre T_{C2} e T_C pode ser desprezada. Negligenciando a dependência de B em J_C , então $J_C = J_C(T) = J_C(0, T)$. A dependência de T em J_C é assumida como:

$$\frac{J_c(T)}{J_c(0)} = \left[H_{C2}(T) / H_{C2}(0) \right]^n = (1 - t^2)^n \quad (\text{IV.7})$$

onde $n > 1$. Experimentalmente o intervalo de valores que n assume é de 1 a 3 [37]. Propondo que J_C pode ser escrito como:

$$J_c = \begin{cases} J_c(0) (1 - t^2/t_{ir}^2)^n, & T \leq T_{ir} \\ 0, & T \geq T_{ir} \end{cases} \quad (\text{IV.8})$$

onde $t_{ir} = T_{ir} / T_C$ e T_{ir} é a temperatura de irreversibilidade.

Com o auxílio da equação IV.1 pode-se modelar um esboço da sequência dos perfis de $B(x, T)$ para a curva de magnetização ZFC versus temperatura. O respectivo esquema está ilustrado na figura IV.4.

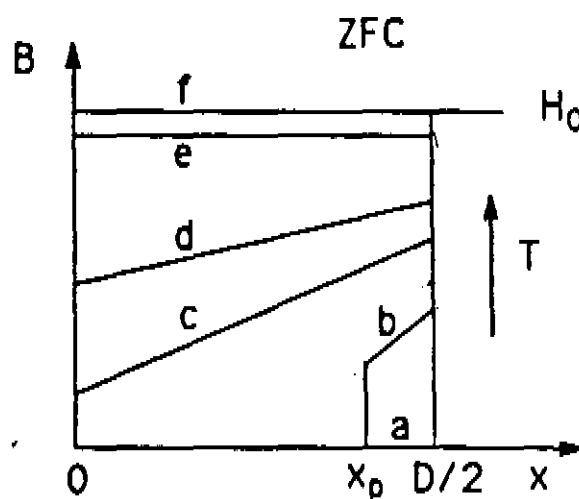


Figura IV.4: Perfil de $B(x, T) \times x$ para ZFC, com $\tilde{\gamma} = 2$, $f = 0.7$, e (a) $0 \leq T \leq T_{C1}$, (b) $T_{C1} < T < T_p$, (c) $T = T_p$, (d) $T_p < T < T_{ir}$, (e) $T_{ir} < T < T_C$, e (f) $T \geq T_C$ para o aumento de temperatura após resfriada sem campo aplicado (extraído da ref. [36]).

Considerando o caso $n = 1$, podemos agora explicitar a expressão para o perfil de campo:

$$B = H_0 - f H_{C1} + (4\pi / c) J_C(x - D/2) \quad (\text{IV.9})$$

para $x_p \leq x \leq D/2$ quando $T_{C1} \leq T \leq T_p$, ou para $0 \leq x \leq D/2$ quando $T_p \leq T \leq T_C$ ($J_C = 0$ para $T \geq T_{ir}$). A posição de x_p é determinada por $H(x_p) = H_{C1}$ ou $B(x_p) = H_{C1} (1 - f)$. Como

$$x_p = D/2 - (H_0 - H_{C1}) / (4\pi / c) J_C \quad (\text{IV.10})$$

é a profundidade até onde o perfil de B penetra, e a temperatura T_p , atingida quando $x_p = 0$ é:

$$T_p = T_{ir} \left(\frac{\gamma + t_{C1}^2}{\gamma + t_{ir}^2} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.11})$$

onde $t_{C1} = T_{C1} / T_C < 1$, e:

$$\gamma = \frac{(4\pi/c) J_c(0) (D/2)}{H_{C1}(0)} \quad (\text{IV.12})$$

é uma medida adimensional da força de aprisionamento.

A magnetização pode ser escrita através dos perfis de B ,

$$4\pi M / H_0 = -1, \quad T \leq T_{C1}, \quad (\text{IV.13a})$$

$$= -1 + \left[1 - \frac{(2f - 1)(1 - t^2)}{1 - t_{C1}^2} \right] \frac{t^2 - t_{C1}^2}{2f\tilde{\gamma}(t_{ir}^2 - t^2)}, \quad T_{C1} \leq T \leq T_p, \quad (\text{IV.13b})$$

$$= -f \left[1 - t^2 + (\tilde{\gamma}/2)(t_{ir}^2 - t^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad T_p \leq T \leq T_{ir}, \quad (\text{IV.13c})$$

$$= -f(1 - t^2) / (1 - t_{C1}^2), \quad T_{ir} \leq T \leq T_C. \quad (\text{IV.13d})$$

Onde se definiu por conveniência o parâmetro

$$\tilde{\gamma} = \gamma / f t_{ir}^2 \quad (\text{IV.14})$$

As curvas de magnetização versus temperatura crescente (ZFC) foram calculadas através das equações IV.13 e são mostradas na figura IV.5 para diversos valores de $\tilde{\gamma}$ e assumindo que $f = 0.7$, $t_{C1} = 0.20$, e $t_{ir} = 0.95$. Observe que a magnetização muda de inclinação descontinuamente em T_p .

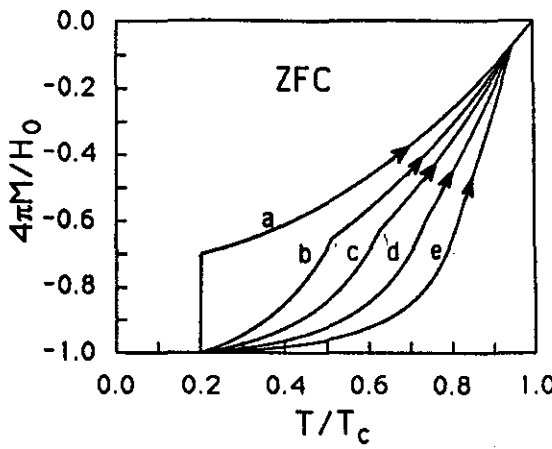


Figura IV.5: Curvas de magnetização versus temperatura crescente (ZFC), calculadas através das equações IV.13 para $f = 0.7$, $T_{C1}/T_C = 0.20$, $T_{ir}/T_C = 0.95$, e $\tilde{\gamma}$ (equação IV.14) = (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0, e (e) 4.0. Os valores correspondentes de T_p/T_C são (a) 0.20, (b) 0.51, (c) 0.63, (d) 0.74, e (e) 0.82 (extraído da ref. [36]).

3.2.2 FCC

Neste caso a amostra se encontra acima da temperatura de transição supercondutora e é aplicado um pequeno campo magnético H_0 . Reduzindo a temperatura abaixo de T_C , o fluxo magnético é expelido da amostra, este efeito é denominado de expulsão de fluxo Meissner.

Para aprisionamento fraco (valores suficientemente pequenos de J_c e γ) os perfis de campo $B(x, T) \times x$, usando o modelo apresentado na figura IV.3, podem ser escritos como:

$$B(x, T) = H_0 - fH_{C1}(T), \quad T_{ir} \leq T \leq T_C, \quad (\text{IV.15a})$$

$$= H_0 - fH_{C1}(T) + (4\pi/c)J_c(T)(D/2 - x), \quad T_{C1} \leq T \leq T_{ir}, \quad (\text{IV.15b})$$

$$= B(x, T_{C1}), \quad 0 \leq T \leq T_{C1}. \quad (\text{IV.15c})$$

Observe que a distribuição de fluxo fica “congelada” em T_{C1} , onde $B(D/2, T_{C1}) = 0$. A magnetização versus temperatura para uma FCC com aprisionamento fraco obedece às equações seguintes:

$$4\pi M / H_0 = -f(1-t^2)/(1-t_{c1}^2), \quad T_{ir} \leq T \leq T_C, \quad (\text{IV.16a})$$

$$= -f \left[1 - t^2 - (\tilde{\gamma}/2)(t_{ir}^2 - t^2) \right] / (1 - t_{c1}^2), \quad T_{C1} \leq T \leq T_{ir}, \quad (\text{IV.16b})$$

$$= -f \left[1 - \tilde{\gamma}(t_{ir}^2 - t_{c1}^2) / 2(1 - t_{c1}^2) \right], \quad 0 \leq T \leq T_{C1}. \quad (\text{IV.16c})$$

Para centros de aprisionamento forte (valores altos de J_C e γ), abaixo de T_{ir} , devemos considerar pela teoria do estado crítico, um tratamento para fluxo aprisionado (“*flux-trapped*”). Assumindo, no intervalo $T_{C1} \leq T \leq T_{ir}$, que $B(x, T+\Delta T)$ e $B(x, T)$ versus x , são os perfis críticos para duas temperaturas sucessivas $T+\Delta T$ e T , então para um pequeno valor de ΔT a mudança na densidade de fluxo pode ser escrita como:

$$\Delta B(x, T) = B(x, T) - B(x, T + \Delta T), \quad (\text{IV.17a})$$

$$= \left[f(dH_{c1}/dT) - (4\pi/c)(dJ_c/dT)(D/2 - x) \right] \Delta T. \quad (\text{IV.17b})$$

Na superfície onde $x = D/2$, $\Delta B(D/2, T) < 0$, pois $\frac{dH_{c1}}{dT} < 0$. Entretanto, como $\frac{dJ_c}{dT} < 0$,

pode-se observar que $\Delta B = 0$ quando $x = D/2 - L(T)$, onde $L(T)$ é uma profundidade de aprisionamento de fluxo, dada por:

$$L(T) = \frac{f(dH_{c1}/dT)}{(4\pi/c)(dJ_c/dT)} = \frac{f t_{ir}^2 H_{c1}(0)}{(4\pi/c) J_c(0)} = D/2\tilde{\gamma} \quad (\text{IV.18})$$

Quando $\tilde{\gamma} \leq 1$, observamos que $L \geq D/2$, de maneira que todos os resultados das equações IV.15 e IV.16 são válidos para qualquer temperatura. Quando $\tilde{\gamma} \geq 1$, $L < D/2$, e o aprisionamento de fluxo começa assim que a temperatura cai abaixo de T_{ir} (ver figura IV.6). A magnetização agora obedece a:

$$4\pi M / H_0 = -f(1-t^2)/(1-t_{c1}^2), \quad T_{ir} \leq T \leq T_C, \quad (\text{IV.19a})$$

$$= -f \left[1 - t_{ir}^2 + (1/2\tilde{\gamma})(t_{ir}^2 - t^2) \right] / (1 - t_{c1}^2), \quad T_{C1} \leq T \leq T_{ir}, \quad (\text{IV.19b})$$

$$= -f \left[1 - t_{ir}^2 + (1/2\tilde{\gamma})(t_{ir}^2 - t_{c1}^2) \right] / (1 - t_{c1}^2), \quad 0 \leq T \leq T_{C1}. \quad (\text{IV.19c})$$

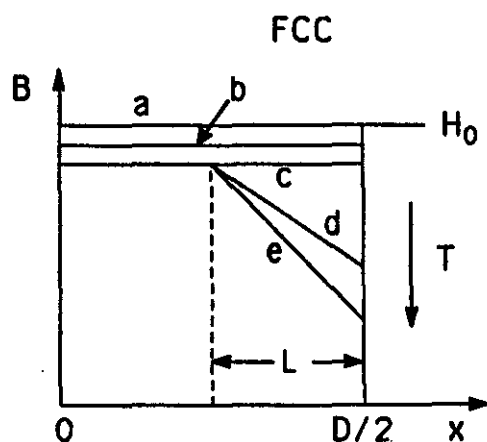


Figura IV.6: Perfil de campo $B(x,T) \times x$ para FCC com aprisionamento forte, com $\tilde{\gamma} = 2$, $f = 0.7$, e (a) $T \geq T_C$, (b) $T_{ir} < T < T_C$, (c) $T = T_{ir}$, (d) $T_{C1} < T < T_{ir}$, (e) e (f) $0 \leq T \leq T_{C1}$. O fluxo é aprisionado com densidade $B = B_{eq}(H_0, T_{ir})$ na região de profundidade maior que L . Este modelo usa L independente da temperatura (extraído da ref. [36]).

A figura IV.7 mostra várias curvas FCC, que foram calculadas para vários valores de $\tilde{\gamma}$ (equação IV.14) e assumindo que $f = 0.7$, $t_{C1} = 0.20$, e $t_{ir} = 0.95$.

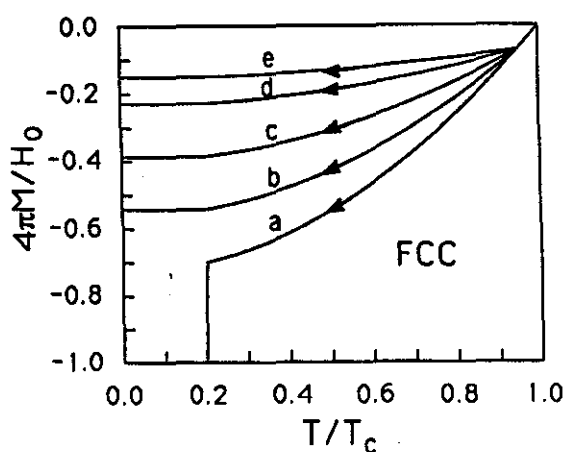


Figura IV.7: Curvas de magnetização versus temperatura decrescente (FCC), com campo aplicado H_0 . Calculadas através das equações IV.19 para $f = 0.7$, $T_{C1}/T_C = 0.20$, $T_{ir}/T_C = 0.95$, e $\tilde{\gamma}$ (equação IV.14) = (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0, e (e) 4.0. Os valores correspondentes de $L / (D/2)$ são (a) ∞ , (b) 2.0, (c) 1.0, (d) 0.5, e (e) 0.25 (extraído da ref. [36]).

3.2.3 FCW

Medida de magnetização onde se eleva a amostra ao estado normal, aplica-se um campo H_0 , e depois a resfria até abaixo da transição supercondutora e então se aquece a amostra medindo. O fluxo magnético, que foi inicialmente expelido na etapa de resfriamento da amostra, eventualmente reentra na amostra durante o aquecimento. Devido aos processos irreversíveis envolvidos há uma histerese entre a medida do aquecimento (FCW) e a do resfriamento (FCC).

Para centros de aprisionamento fraco ($\tilde{\gamma} < 1$, e $n = 1$), no intervalo de $0 \leq T \leq T_{C1}$ a distribuição de fluxo permanece estacionária, mantendo a mesma equação que a FCC. No intervalo de $T_{C1} \leq T \leq T_V$ ocorre um mínimo em $B(x, T)$ em $x = x_V$, onde

$$x < x_V, \quad \frac{dB(x, T)}{dT} = -(4\pi/c) J_c(T), \quad (\text{IV.20a})$$

$$x > x_V, \quad \frac{dB(x, T)}{dT} = +(4\pi/c) J_c(T). \quad (\text{IV.20b})$$

À medida que a temperatura aumenta, x_V diminui monotonicamente do valor inicial ($x_V = D/2$) em T_{C1} para o valor final ($x_V = 0$) em T_V . À direita de x_V os vórtices se movem para a esquerda, e à esquerda de x_V os vórtices se movem para a direita. Em x_V a velocidade dos vórtices e campo elétrico induzido são nulos. No intervalo $T_{C1} \leq T \leq T_V$ o perfil de campo pode ser escrito como:

$$B = H_0 - f H_{C1} + (4\pi/c) J_c(x - D/2), \quad x_V \leq x \leq D/2, \quad (\text{IV.21a})$$

$$= H_0 - f H_{C1} - (4\pi/c) J_c(D/2 + x - 2x_V), \quad 0 \leq x \leq x_V \quad (\text{IV.21b})$$

Obtém-se a expressão para o campo elétrico E na região $0 \leq x \leq x_V$ derivando a equação IV.21b no tempo e aplicando a Lei de Faraday. Em seguida, exigindo que $E(x_V) = 0$, obtém-se:

$$2 (4\pi/c) J_c x'_V = f H'_{C1} - (4\pi/c) J'_c(3x_V/2 - D/2), \quad (\text{IV.22})$$

onde as linhas representam derivadas com respeito à temperatura.

Com a ajuda do modelo mostrado na figura IV.3 com $n = 1$, podemos obter

$$\tilde{x}_v = \frac{2}{3\tilde{\gamma}} \left[1 + \tilde{\gamma} - (1 - \tilde{\gamma}/2) \left(\frac{t_{ir}^2 - t_{c1}^2}{t_{ir}^2 - t^2} \right)^{3/4} \right], \quad T_{c1} \leq T \leq T_v \quad (\text{IV.23})$$

onde $\tilde{x}_v = 2 x_v / D$.

O mínimo no perfil de B atinge o centro da amostra ($x_v = 0$) na seguinte temperatura:

$$T_v = T_{ir} \left[1 - \left(1 - t_{c1}^2 / t_{ir}^2 \right) \left(\frac{1 - \tilde{\gamma} / 2}{1 + \tilde{\gamma}} \right)^{4/3} \right]^{1/2}, \quad (\tilde{\gamma} \leq 1). \quad (\text{IV.24})$$

Para $T_v \leq T \leq T_{ir}$ o perfil de B é dado pela equação IV.21a.

Para $\tilde{\gamma} \leq 1$ a magnetização computada com o uso das equações IV.21 - IV.24 vem dada por:

$$4\pi M / H_0 = -f \left[1 - \tilde{\gamma} (t_{ir}^2 - t^2) / 2(1 - t_{c1}^2) \right], \quad 0 \leq T \leq T_{c1}, \quad (\text{IV.25a})$$

$$= -f \left[1 - t^2 - \tilde{\gamma} (t_{ir}^2 - t^2) (\tilde{x}_v^2 - 1/2) \right] / (1 - t_{c1}^2), \quad T_{c1} \leq T \leq T_v, \quad (\text{IV.25b})$$

$$= -f \left[1 - t^2 + (\tilde{\gamma}/2) (t_{ir}^2 - t^2) \right] / (1 - t_{c1}^2), \quad T_v \leq T \leq T_{ir}, \quad (\text{IV.25c})$$

$$= -f (1 - t^2) / (1 - t_{c1}^2), \quad T_{ir} \leq T \leq T_c. \quad (\text{IV.25d})$$

Para centros de aprisionamento forte ($\tilde{\gamma} > 1$), a evolução temporal do perfil da densidade de fluxo é mais complicada. O perfil inicial, para $0 \leq T \leq T_{c1}$, mostrado na figura IV.8, pode ser escrito como:

$$B = H_0 - f H_{c1}(T_{ir}), \quad 0 \leq x \leq (D/2 - L), \quad (\text{IV.26a})$$

$$= (1 - f)H_0 + (4\pi/c) J_e(T_{c1}) (D/2 - x), \quad (D/2 - L) \leq x \leq D/2. \quad (\text{IV.26b})$$

Para $T_{c1} \leq T \leq T_f$ a região de distúrbio de fluxo, como mostrado na figura IV.8(b), penetra somente até x_f , enquanto a densidade de fluxo permanece com o valor $B(T_{ir}) = H_0 - f H_{c1}(T_{ir})$ na região $0 \leq x \leq x_f$. Na região $x_f \leq x \leq x_v$ os vórtices movem-se para a direita e na região $x_v \leq x \leq D/2$ os vórtices se movem para a esquerda (interior da amostra). Os perfis de $B(x, T)$ são explicitados por:

$$B = H_0 - f H_{C1}(T_{ir}), \quad 0 \leq x \leq x_f, \quad (\text{IV.27a})$$

$$= H_0 - f H_{C1} - (4\pi/c) J_c (x - 2x_v + D/2) \quad x_f \leq x \leq x_v, \quad (\text{IV.27b})$$

$$= H_0 - f H_{C1} + (4\pi/c) J_c (x - D/2) \quad x_v \leq x \leq D/2. \quad (\text{IV.27c})$$

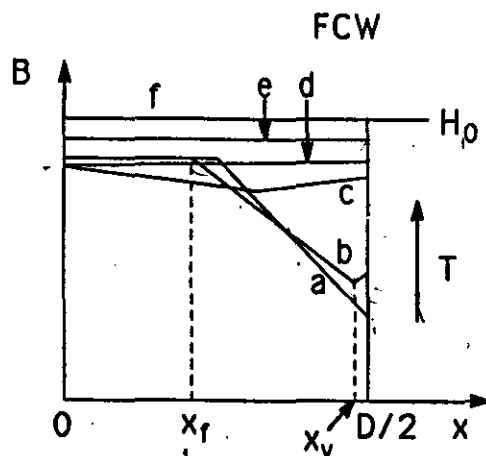


Figura IV.8: Perfil de campo $B(x,T) \times x$ para FCW com aprisionamento forte, com $\tilde{\gamma} = 2$, $f = 0.7$, e (a) $0 \leq T \leq T_{C1}$, (b) $T_{C1} < T < T_f$, (c) $T_f < T < T_v$, (d) $T_v < T < T_{ir}$, (e) $T_{ir} < T < T_C$, e (f) $T \geq T_C$ (extraído da ref. [36]).

Aplicando a Lei de Faraday, exigindo que $E(x_v) = 0$, e resolvendo a equação diferencial resultante para x_v , obtém-se:

$$\tilde{x}_v = 1 + 1/\tilde{\gamma} - (1/\tilde{\gamma}) \left(\frac{t_{ir}^2 - t_{C1}^2}{t_{ir}^2 - t^2} \right)^{1/4}, \quad (\text{IV.28})$$

$$\tilde{x}_f = 2\tilde{x}_v - 1 - 1/\tilde{\gamma}, \quad (\text{IV.29})$$

onde $\tilde{x}_f = 2x_f/D$.

A temperatura T_f , definida no momento em que x_f atinge o centro da amostra ($x_f = 0$) é:

$$T_f = T_{ir} \left[1 - \frac{16 (1 - t_{C1}^2/t_{ir}^2)}{(1 + \tilde{\gamma})^4} \right]^{1/2}. \quad (\text{IV.30})$$

Para $T_f \leq T \leq T_v$ (figura IV.8(c)), $\tilde{x}_v$ é dado pela expressão:

$$\tilde{x}_V = \frac{2}{3\tilde{\gamma}} \left[1 + \tilde{\gamma} - \frac{2}{(1 + \tilde{\gamma})^2} \left(\frac{t_{ir}^2 - t_{C1}^2}{t_{ir}^2 - t^2} \right)^{3/4} \right] \quad (\text{IV.31})$$

A temperatura T_V , onde x_V atinge o centro da amostra ($x_V = 0$), pode ser expressa por :

$$T_V = T_{ir} \left[1 - \frac{2^{4/3} (1 - t_{C1}^2/t_{ir}^2)}{(1 + \tilde{\gamma})^4} \right]^{1/2}, \quad (\tilde{\gamma} \geq 1). \quad (\text{IV.32})$$

Para $T_V \leq T \leq T_{ir}$ (figura IV.8(d)) os perfis de campo são dados pela equação IV.21a.

A magnetização para a situação de centros de aprisionamento forte ($\tilde{\gamma} \geq 1$) pode então ser escrita como:

$$4\pi M / H_0 = -f \left[1 - t_{ir}^2 + (1/2\tilde{\gamma}) (t_{ir}^2 - t_{C1}^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad 0 \leq T \leq T_{C1}, \quad (\text{IV.33a})$$

$$= -f \left[1 - t^2 + (\tilde{\gamma}/2) (t_{ir}^2 - t^2) (1 + \tilde{x}_f^2 - 2\tilde{x}_V^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad T_{C1} \leq T \leq T_f, \quad (\text{IV.33b})$$

$$= -f \left[1 - t^2 + (\tilde{\gamma}/2) (t_{ir}^2 - t^2) (1 - 2\tilde{x}_V^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad T_f \leq T \leq T_V, \quad (\text{IV.33c})$$

$$= -f \left[1 - t^2 + (\tilde{\gamma}/2) (t_{ir}^2 - t^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad T_V \leq T \leq T_{ir}, \quad (\text{IV.33d})$$

$$= -f (1 - t^2) / (1 - t_{C1}^2), \quad T_{ir} \leq T \leq T_C. \quad (\text{IV.33e})$$

A figura IV.9 mostra as curvas de magnetização (FCW) para diversos valores de $\tilde{\gamma}$ e assumindo que $f = 0.7$, $t_{C1} = 0.20$, e $t_{ir} = 0.95$ (extraído da ref. [36]).

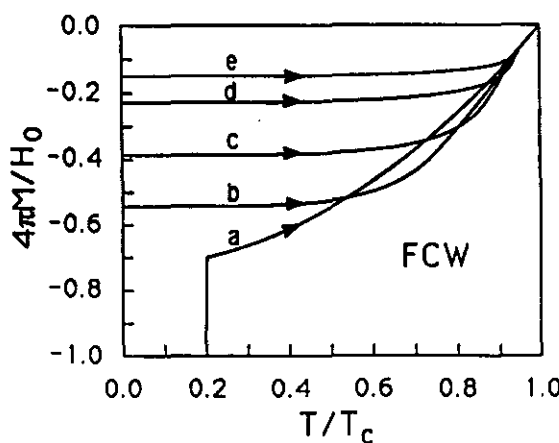


Figura IV.9: Curvas de magnetização versus temperatura crescente (FCW), com campo aplicado H_0 . Calculadas através das equações IV.25 e IV.33 para $f = 0.7$, $T_{C1}/T_C = 0.20$, $T_{ir}/T_C = 0.95$, e $\tilde{\gamma} =$ (a) 0, (b) 0.5, (c) 1.0, (d) 2.0, e (e) 4.0 (extraído da ref. [36]).

3.2.4 REM

Agora será considerada uma amostra em que se aplica um campo H_0 e resfria-se a amostra abaixo de T_{C1} . O campo é então zerado e a magnetização é medida como função do aumento da temperatura.

Para o caso de aprisionamento fraco ($\tilde{\gamma} < 1$ para $n = 1$), no intervalo de temperatura $0 \leq T \leq T_{C1}$, a distribuição do fluxo permanece a mesma que é estabelecida durante o resfriamento. Quando a temperatura é aumentada acima de T_{C1} , o perfil de campo pode ser expressado como:

$$B = (1 - f) H_{C1} - (4\pi/c) J_e (x - D/2). \quad (\text{IV.34})$$

Usando o modelo esquematizado na figura IV.3 com $n = 1$, a magnetização para $\tilde{\gamma} < 1$ obedece às equações:

$$4\pi M / H_0 = 1 - f + f\tilde{\gamma}(t_{ir}^2 - t_{C1}^2)/2(1 - t_{C1}^2), \quad 0 \leq T \leq T_{C1}, \quad (\text{IV.35a})$$

$$= \left[(1 - f)(1 - t^2) + (f\tilde{\gamma}/2)(t_{ir}^2 - t^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad T_{C1} \leq T < T_{ir}, \quad (\text{IV.35b})$$

$$= 0, \quad T_{ir} \leq T. \quad (\text{IV.35c})$$

A distribuição da densidade de fluxo $B(x, T)$ e a magnetização colapsam de repente em $T = T_{ir}$, que é a temperatura acima da qual o aprisionamento não é mais efetivo.

Para o caso de aprisionamento forte ($\tilde{\gamma} > 1$) os perfis de $B(x, T) \times x$ são mostrados na figura IV.10. Para $0 \leq T \leq T_{C1}$ (figura IV.10(a)), o perfil de campo $B(x, T)$ é dado pelas equações IV.26. Para $T_{C1} < T < T_f$ (figura IV.10(b)), a região de distúrbio de fluxo situa-se em $x_f \leq x \leq D/2$, enquanto a densidade de fluxo retido $H_0 - f H_{C1}(T_{ir})$ se localiza na região $0 \leq x \leq x_f$. O perfil de campo é explicitado por:

$$B = H_0 - f H_{C1}(T_{ir}), \quad 0 \leq x \leq x_f, \quad (\text{IV.36a})$$

$$= (1 - f) H_{C1} - (4\pi/c) J_e (x - D/2), \quad x_f \leq x \leq D/2 \quad (\text{IV.36b})$$

onde:

$$\tilde{x}_f = 2x_f/D = 1 - 1/\tilde{\gamma} - (t^2 - t_{C1}^2)/f\tilde{\gamma}(t_{ir}^2 - t^2) \quad (\text{IV.37})$$

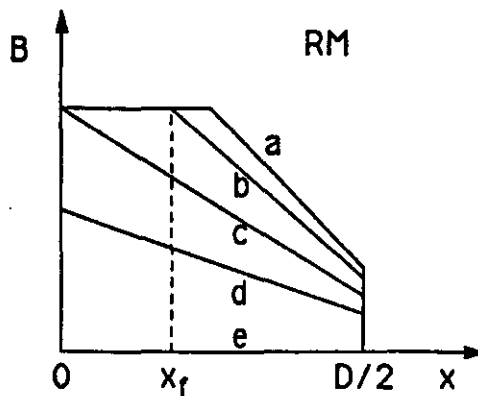


Figura IV.10: Perfil de campo $B(x,T) \times x$ para REM com aprisionamento forte, com $\tilde{\gamma} = 2$, $f = 0.7$, e (a) $0 \leq T \leq T_{C1}$, (b) $T_{C1} < T < T_f$, (c) $T = T_f$, (d) $T_f < T < T_{ir}$, (e) $T \geq T_{ir}$ (extraído da ref. [36]).

A temperatura T_f , calculada quando x_f atinge o centro da amostra ($x_f = 0$) (figura IV.10(c)) é:

$$T_f = T_{ir} \left[\frac{f(\tilde{\gamma} - 1) + t_{C1}^2/t_{ir}^2}{f(\tilde{\gamma} - 1) + 1} \right]^{1/2}. \quad (\text{IV.38})$$

Para $T_f \leq T < T_{ir}$, o perfil de $B(x,T)$ é dado pelas equação IV.36 (figura IV.10(d)). Neste caso a magnetização, para $\tilde{\gamma} > 1$, é dada por:

$$4\pi M / H_0 = 1 - f \left[1 - t_{ir}^2 + (1/2\tilde{\gamma})(t_{ir}^2 - t_{C1}^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad 0 \leq T \leq T_{C1}, \quad (\text{IV.39a})$$

$$= \left[(1-f)(1-t^2) + (f\tilde{\gamma}/2)(t_{ir}^2 - t^2)(1 - \tilde{x}_f^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad T_{C1} \leq T < T_f, \quad (\text{IV.39b})$$

$$= \left[(1-f)(1-t^2) + (f\tilde{\gamma}/2)(t_{ir}^2 - t^2) \right] / (1 - t_{C1}^2), \quad T_f \leq T < T_{ir}, \quad (\text{IV.39c})$$

$$= 0, \quad T_{ir} \leq T \leq T_C. \quad (\text{IV.39d})$$

Novamente a distribuição da densidade de fluxo $B(x,T)$ e a magnetização colapsam repentinamente em $T = T_{ir}$.

A figura IV.11 mostra as curvas de magnetização (REM) calculadas para diversos valores $\tilde{\gamma}$ e assumindo que $f = 0.7$, $t_{C1} = 0.20$, e $t_{ir} = 0.95$.

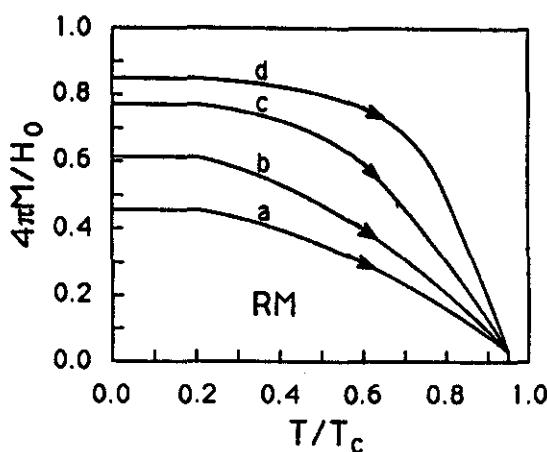


Figura IV.11: Curvas de magnetização remanente versus temperatura crescente (REM), com campo H_0 aplicado no resfriamento e depois zerado. Calculadas através das equações IV.35 e IV.39 para $f = 0.7$, $T_{C1}/T_C = 0.20$, $T_{ir}/T_C = 0.95$, e $\tilde{\gamma} =$ (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 2.0, e (d) 4.0 (extraído da ref. [36]).

3.3 “Creep” Coletivo

As teorias de “creep” coletivo [38] vão além do modelo de Anderson [39] e prevêm que o volume de fluxóides que saltam por ativação térmica depende da densidade de corrente J e torna-se infinitamente grande quando $J \rightarrow 0$. Portanto a energia de ativação também diverge. Como consequência a resistividade ativada termicamente $\rho(J, T) \approx \exp[-U(J) / kT]$ torna-se realmente nula para $J \rightarrow 0$. Esta situação resulta quando centros de aprisionamentos aleatórios atuam sobre uma rede de fluxóides que pode ser tratada como um meio elástico ideal isotrópico, ou anisotrópico, ou lamelar.

Existem três regimes diferentes de aprisionamento: o regime de vórtice único (“single-vortex”), o regime de pequeno pacote (“small-bundle”) e o regime de grande pacote (“large-bundle”). O regime de “single-vortex” ocorre em baixos campos e temperaturas, limitado por B_{sb} e pela temperatura de “depinning” de “single-vortex” T_{dp}^s , como pode ser visto na figura IV.12. No regime de aprisionamento de “small-bundle”, limitado por B_{lb} e por T_{dp}^{lb} , a dependência do aprisionamento com o campo e com a temperatura é exponencial. Em altas temperaturas e campos o sistema entra no regime de “large-bundle” e a dependência em T e B é algébrica.

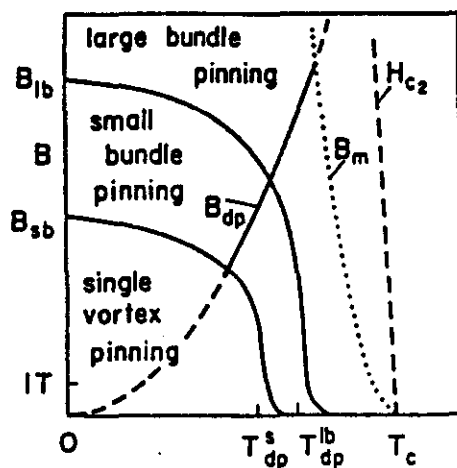


Figura IV.12: Diagrama $B \times T$ mostrando os diferentes regimes de aprisionamento de fluxo.

Vamos detalhar apenas as expressões relativas ao regime de “small-bundle”, que serão de interesse para este trabalho.

A energia de ativação quando $J \ll J_c$, pode ser escrita por:

$$U(J) \cong U_{sb} \left(\frac{J_{sb}}{J} \right)^{5/2} \quad J_{sb} (a_0/\lambda)^{2/3} < J < J_{sb}, \quad (\text{IV.40a})$$

$$U(J) \cong U_{sb} \frac{\lambda}{a_0} \left(\frac{J_{sb}}{J} \right) \quad J_{lb} < J < J_{sb} (a_0/\lambda)^{2/3}, \quad (\text{IV.40b})$$

onde $U_{sb} \approx U_{sv} (a_0 / L_C)^{1/5}$ e $J_{sb} \approx J_{sv} (L_C / a_0)^{7/5}$, sendo U_{sv} e J_{sv} relativos a um único vórtice e L_C é o comprimento de aprisionamento coletivo.

A evolução temporal da densidade de corrente é dada por:

$$J(t) \cong J_{sb} \left(\frac{T}{U_{sb}} \ln \frac{t}{t_0} \right)^{-2/5} \quad J_{sb} (a_0/\lambda)^{2/3} < J < J_{sb} \quad (\text{IV.41a})$$

$$J(t) \cong J_{sb} \frac{\lambda}{a_0} \left(\frac{T}{U_{sb}} \ln \frac{t}{t_0} \right)^{-1} \quad J_{lb} < J < J_{sb} (a_0/\lambda)^{2/3}, \quad (\text{IV.41b})$$

onde t_0 é um tempo de referência.

As expressões acima para $J(t)$ podem ser combinadas com o modelo de Clem-Hao (ver seção 3.2 deste capítulo) de modo a introduzir os efeitos devidos à temperatura, campo magnético, e tempo nos perfis de campo e, conseqüentemente, nas curvas de magnetização

medidas. Este trabalho de análise está sendo desenvolvido no momento pelo nosso grupo de supercondutividade do LMBT [40].

3.4 Efeito Dip

Quando uma amostra de cerâmica supercondutora é resfriada sob um pequeno campo magnético e o momento magnético da amostra é medido com a amostra aquecendo (FCW), uma depressão anômala no momento magnético é observada perto da transição para o estado normal. Este comportamento foi chamado de “*dip effect*” [41], que passaremos a denominar efeito *dip*.

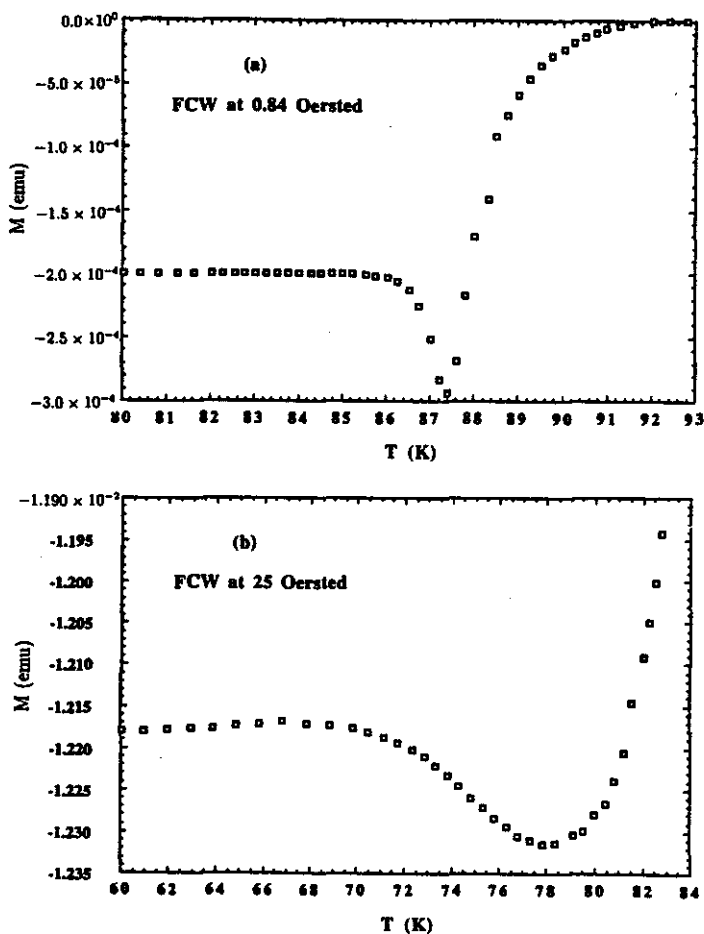


Figura IV.13: Curva de magnetização onde se pode observar a presença da depressão (efeito *dip*), (a) FCW com campo aplicado de 0.84 Oe e (b) FCW com campo aplicado de 25 Oe (extraído da ref. [41]).

O efeito *dip* pode ser observado em campos menores que 100 Oe em $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, sendo uma depressão da magnetização bem estreita, que diminui a magnitude relativa com o aumento do campo. A magnitude da depressão é um fator que depende fortemente do campo,

por exemplo para uma medida com um campo de 1 Oe a depressão pode ser 50% do momento magnético a temperatura baixa, enquanto que a 50 Oe ele é da ordem de 0.1% do momento magnético a temperatura baixa.

Observou-se [41] o efeito *dip* em amostras policristalinas das cerâmicas $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $Gd_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e em monocristais crescidos em cadinho de alumina, mas não nos cristais de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescidos em cadinho de zircônia. O efeito *dip* aparece claramente na figura IV.13, onde se mostra uma curva FCW com $H = 0.84$ Oe. Na figura IV.13(b) mostra-se o mesmo tipo de curva com $H = 25$ Oe. Comparando estas figuras pode-se ver que quando o campo é aumentado a magnitude total da depressão decresce como uma fração da magnetização total. Pode-se ver também que a largura da depressão diminui à medida que se diminui o campo magnético.

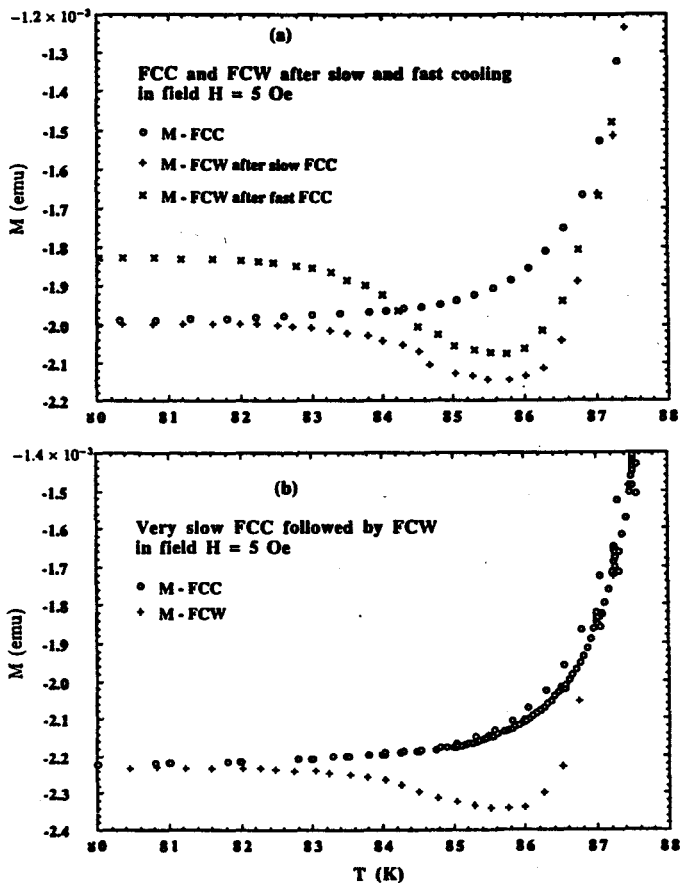


Figura IV.14: Curvas de magnetização com campo aplicado de 5 Oe.(a) círculo - amostra medida resfriando com campo aplicado (FCC); cruz - amostra medida aquecendo após uma medida FCC (FCW after slow FCC); e x - amostra medida aquecendo após um rápido resfriamento com campo aplicado (FCW after fast FCC). (b) círculo - amostra medida sob um resfriamento muito lento (FCC) com campo aplicado; e cruz - subsequente medida FCW (extraído da ref. [41]).

O efeito do tempo de resfriamento é importante para as cerâmicas supercondutoras. A intensidade do efeito *dip* depende também da velocidade com que se esfria a amostra, sendo mais pronunciado para resfriamento mais rápido. A figura IV.14 mostra a comparação entre a FCC e a correspondente FCW sugerindo que a depressão representa a saída, no aquecimento, de fluxo que foi aprisionado no resfriamento. Mesmo que a amostra seja resfriada muito lentamente o efeito *dip* ainda aparece na FCW. Conclui-se a partir destas observações que o aprisionamento de fluxo é necessário para observar o efeito *dip*, mas falta ainda explicar porque o fluxo que não escapa no esfriamento consegue escapar no aquecimento.

Amostras sinterizadas que apresentavam o efeito *dip* ao serem transformadas em pó não apresentaram mais o efeito, sugerindo que este pode estar relacionado ao acoplamento fraco entre os grãos, como pode ser visto na figura IV.15.

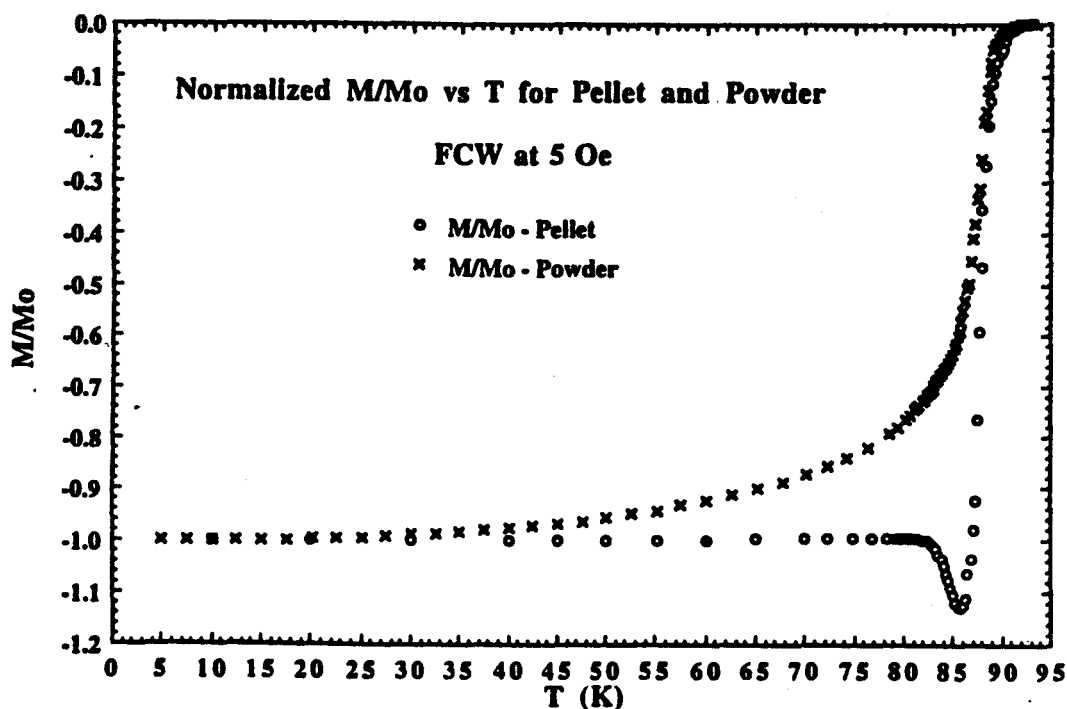


Figura IV.15: Curvas de magnetização FCW para campo aplicado de 5 Oe para: círculo - cerâmica sinterizada; e x - pó. Para uma melhor comparação das duas curvas, as medidas de magnetização foram normalizadas na magnetização medida em $T = 5$ K (extraído da ref. [41]).

Wang e Joiner [41] propõem a seguinte explicação para o efeito *dip*: à medida que se resfria uma amostra com campo aplicado a partir do estado normal, fluxo é expelido dos grãos supercondutores. Esta expulsão é inibida por aprisionamentos e dependente do tempo, com a taxa de expulsão para cada amostra sendo dependente da temperatura. Assim, dependendo da

taxa de resfriamento uma quantidade maior ou menor de fluxo pode ser aprisionada dentro dos grãos. Abaixo de uma certa temperatura os acoplamentos fracos começam a se tornar supercondutores. Uma vez que todos os acoplamentos fracos tornaram-se supercondutores, a amostra passa a ter uma resposta volumétrica e a magnetização fica constante com a temperatura. No entanto isso não significa que o fluxo dentro dos grãos permaneça constante, pois tão logo a rede de acoplamentos fracos tenha-se tornado inteiramente supercondutora, o fluxo passa a ser retido dentro da amostra como um todo, possivelmente em buracos ou no interior dos acoplamentos fracos. Quando a amostra é subsequenteiramente aquecida, o fluxo aprisionado pelos acoplamentos fracos reentra nos grãos. No entanto, como foi apontado por Clem-Hao [36], este processo não é reversível, havendo uma maior quantidade de fluxo dentro dos grãos no caso FCC do que no FCW. Uma consequência desta irreversibilidade é que existe uma maior quantidade de fluxo retido nas fronteiras dos grãos durante o aquecimento do que no resfriamento, e isto exerce uma maior pressão magnética sobre as áreas de acoplamentos fracos no aquecimento do que no resfriamento. Em alguma temperatura esta pressão magnética adicional faz com que os campos críticos dos acoplamentos mais fracos sejam excedidos e o fluxo escapa pela fronteira da amostra resultando em um diamagnetismo maior do que aquele medido à mesma temperatura no resfriamento. Continuando a aumentar a temperatura, mais acoplamentos fracos vão sendo levados ao estado normal e mais fluxo escapa. Em temperaturas ainda maiores, como algum fluxo também vem entrando nos grãos supercondutores, a pressão magnética externa irá exceder a interna e o fluxo externo começará a entrar na amostra. Finalmente chegará uma temperatura em que o campo externo irá exceder o campo crítico dos grãos e o processo de entrada de fluxo irá acelerar, levando a amostra para o estado normal.

No capítulo V será discutido um efeito de depressão observado nas curvas $M \times T$, aparentemente semelhante ao efeito *dip*. Entretanto, nossa interpretação nesse caso é que estamos observando um outro fenômeno, associado com a relaxação do perfil de campo através do processo de “*creep*” coletivo.

4. Linha de Irreversibilidade

No tópico anterior observamos que devido à diferença que ocorre na movimentação das linhas de fluxo cada história termomagnética para a curva $M \times T$ possui um comportamento característico. Há ocorrência de um trecho reversível para todas as curvas $M \times T$ até um ponto onde elas se destacam e passam a ter um comportamento diferente, definido como ponto de irreversibilidade. O conjunto destes pontos num diagrama $H \times T$ define uma curva denominada Linha de Irreversibilidade, a qual separa a fase reversível da irreversível.

Antes da descoberta dos HTSCs o comportamento irreversível foi associado em geral à presença de defeitos e impurezas na amostra; mas Müller e colaboradores [42], em 1987, mostraram que a Linha de Irreversibilidade para a amostra policristalina de $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-y}$ seguia a lei de potência com expoente $3/2$ e interpretaram como sendo a separação de duas regiões, uma metaestável e outra estável no supercondutor. Desde então despertou-se o interesse em explicar o comportamento da Linha de Irreversibilidade. Vários modelos foram propostos na tentativa de explicar este comportamento e geralmente todos apresentam uma expressão teórica para a Linha de Irreversibilidade. Descreveremos sucintamente alguns destes modelos:

• Fusão da Rede de Vórtices

A rede de fluxóides é tratada de forma semelhante à rede cristalina [43,44]. Da mesma forma que a rede cristalina a rede de fluxóides também depende das constantes elásticas [45] e possui uma temperatura de fusão que, ao ser atingida, funde a rede, fazendo com que os fluxóides percam a correlação de longo alcance; e a fusão ocorre quando o deslocamento quadrático médio dos vórtices devido às flutuações térmicas atinge uma determinada fração c_L do parâmetro de rede a_0 :

$$\langle u^2 \rangle = c_L^2 a_0^2 \quad (\text{IV.42})$$

onde: $a_0 = 1.075 \left(\frac{\Phi_0}{B} \right)^{1/2}$, e c_L é uma constante (número de Lindeman) que varia entre 0.1 a 0.3 para a rede de vórtices [38].

O modelo não apresenta uma expressão que permita o cálculo direto da temperatura de fusão da rede de vórtices, e além de flutuações térmicas também considera flutuações quânticas provenientes de tunelamento quântico de vórtices [46].

• Vidro Supercondutor

Shi e colaboradores [47] propuseram um modelo denominado vidro supercondutor, baseado na semelhança da Linha de Irreversibilidade do $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-y}$ ao modelo descrito por Müller e colaboradores [42], onde se compara o comportamento dos HTSCs ao comportamento dos vidros de “spin” em materiais magnéticos.

O comportamento da Linha de Irreversibilidade é semelhante ao da linha de “de Almeida-Thouless” [48], dada por:

$$H = H_0 \left[1 - \frac{T_g}{T_g(0)} \right]^\gamma \quad (\text{IV.43})$$

onde $\gamma = 3/2$ e T_g representa a temperatura de irreversibilidade para o caso quase estático [42].

• Vidro de Vórtices

Fisher [49] propôs que a Linha de Irreversibilidade é a linha de fusão da fase de vidro de vórtices. Devido ao grande número aleatório de centros de aprisionamento, as linhas de fluxo, quando aprisionadas, não possuem simetria translacional de longo alcance, mas podem possuir uma coerência translacional de longo alcance na fase do parâmetro de ordem [50]. Esta fase foi chamada de vidro de vórtices pela semelhança com o modelo de vidros de “spin” para materiais magnéticos.

O modelo prevê que nas proximidades de T_c a linha de fusão da fase de vidro de vórtices pode ser dada por:

$$T_c - T_{vg} \propto H^{1/2\nu} \quad (\text{IV.44})$$

onde T_{vg} é a temperatura de fusão e ν é o expoente crítico e seu valor esperado é de aproximadamente $2/3$. A Linha de Irreversibilidade deve seguir a seguinte lei de potência:

$$H = \alpha \left(1 - \frac{T_{vg}}{T_c} \right)^{4/3} \quad (\text{IV.45})$$

• “Depinning” Termicamente Ativado

O aprisionamento ideal só pode ser aplicado para temperatura zero. Para temperaturas maiores que zero ocorre a liberação (“depinning”) termicamente ativada das linhas de fluxo, causando uma resistividade não nula abaixo de J_C . Nos supercondutores convencionais este efeito é observado somente nas temperaturas próximas a T_C e é chamado de “*flux creep*”. O gradiente de fluxo, as correntes persistentes e a magnetização decrescem lentamente de acordo com uma lei aproximadamente logarítmica no tempo.

“Depinning” termicamente ativado pode ocorrer principalmente porque: (a) o comprimento de coerência ξ (aproximadamente o raio do núcleo do vórtice) é pequeno; (b) a profundidade de penetração λ é grande; e (c) a alta anisotropia destes materiais. Todas estas três propriedades diminuem a energia de aprisionamento, e tendem a diminuir a força de aprisionamento.

Matsushita e colaboradores [51,52,53] propõem a seguinte lei de potência para a linha de irreversibilidade:

$$B \approx \alpha(1 - t)^n \quad (\text{IV.46})$$

onde α depende da configuração dos centros de aprisionamento e de outros parâmetros característicos do material e o expoente n pode ser obtido a partir da medida de $J_C(B, T)$ em baixa temperatura, onde as flutuações térmicas não são relevantes e $J_c \approx J_{c0}(B, T)$. Em geral n assume valor 3/2.

Estudo das Propriedades Supercondutoras

1. Introdução

O $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ possui uma alta anisotropia, o que diferencia as propriedades supercondutoras medidas em diferentes posições da amostra. As configurações mais usuais de campo aplicado são as com o campo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo c da amostra, que é o eixo de anisotropia. As medidas de magnetização para diferentes histórias termomagnéticas medidas tanto com o campo aplicado na direção paralela como na direção perpendicular ao eixo de c são de grande interesse para o estudo das propriedades supercondutoras deste material.

As medidas de magnetização utilizadas neste trabalho foram feitas num magnetômetro comercial com sensor SQUID (dispositivo supercondutor de interferência quântica), produzido pela QUANTUM DESIGN. A principal característica deste magnetômetro é a alta sensibilidade, porém ele apresenta algumas limitações no controle de temperatura.

Neste trabalho apresentamos os dados que obtivemos através de medidas de magnetização $\times$ temperatura para a linha de irreversibilidade no monocristal de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e fazemos uma comparação com a linha de irreversibilidade para uma amostra texturizada de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresentada no trabalho de doutorado de R. Andrade Jr. [54]. Mostramos que a lei de potência $3/2$ do modelo de “depinning” termicamente ativado se ajusta muito bem à linha de irreversibilidade.

Apresentamos também uma discussão sobre o comportamento das curvas FCW para baixos campos aplicados na direção perpendicular ao eixo c da amostra, onde observamos oscilações em todas as curvas medidas. Comparamos com as curvas FCW medidas na outra configuração, a paralela ao eixo c da amostra, que não apresentou nenhuma oscilação. Discutimos também sobre a relaxação magnética nas curvas FCW para altos campos aplicados na direção paralela ao eixo c da amostra.

2. Equipamento de Medida

O magnetômetro comercial com sensor SQUID que utilizamos para as medidas de magnetização foi o modelo MPMS-5 produzido pela QUANTUM DESIGN. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -55 kOe a 55 kOe e o controle de temperatura de 1.9 K a 400 K. Com o auxílio de um “*software*” específico fornecido pelo fabricante junto com o equipamento é possível controlar todas as funções do equipamento. O esquema mostrado na figura V.1 apresenta os principais componentes do equipamento utilizado.

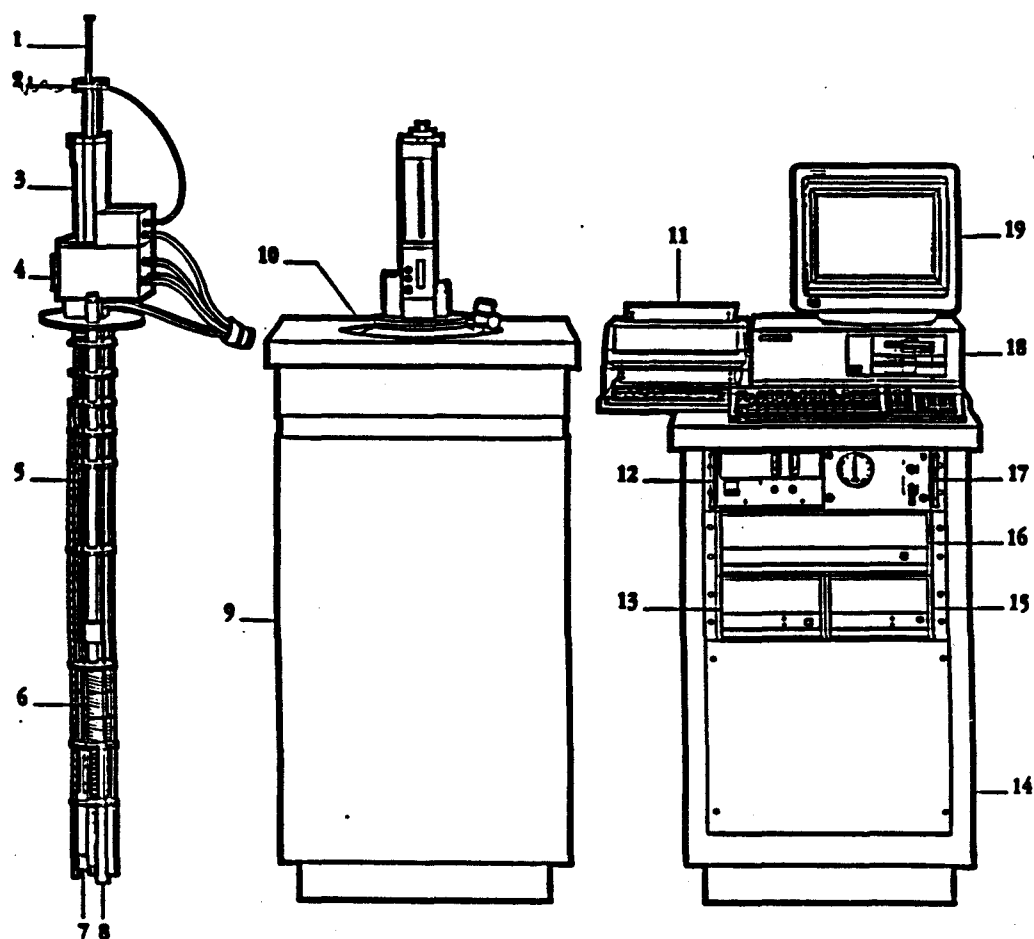


Figura V.1: Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seus principais componentes [55]:
 1-Suporte de amostra; 2- Mecanismo para girar a amostra; 3- Mecanismo para o transporte da amostra; 4- Visor; 5- Sensor de nível de He; 6- Magneto supercondutor; 7- Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8- Cápsula do sensor SQUID; 9- Gabinete do Dewar; 10- Dewar; 11- Impressora; 12- Fonte do magneto; 13- Controlador de temperatura; 14- Gabinete; 15- Unidade de distribuição de potência; 16- Controlador Geral; 17- Unidade de controle do fluxo de gás; 18- Computador; 19- Monitor.

As bobinas coletoras (*"pickup coils"*) que compõem o sistema de detecção do SQUID estão acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo. O circuito sensor é composto por um laço contendo uma junção Josephson (S-N-S) que é acoplado a uma fonte de VHF, às bobinas de coleta e a um amplificador de sinal especial. O sistema funciona sem uma blindagem magnética [55], pois as bobinas coletoras foram enroladas numa configuração de segunda derivada. A figura V.2 mostra um esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID, mostrando que ao se movimentar a amostra pelo interior das bobinas coletoras, ela provoca uma variação de fluxo magnético gerando uma voltagem proporcional ao momento magnético da amostra.

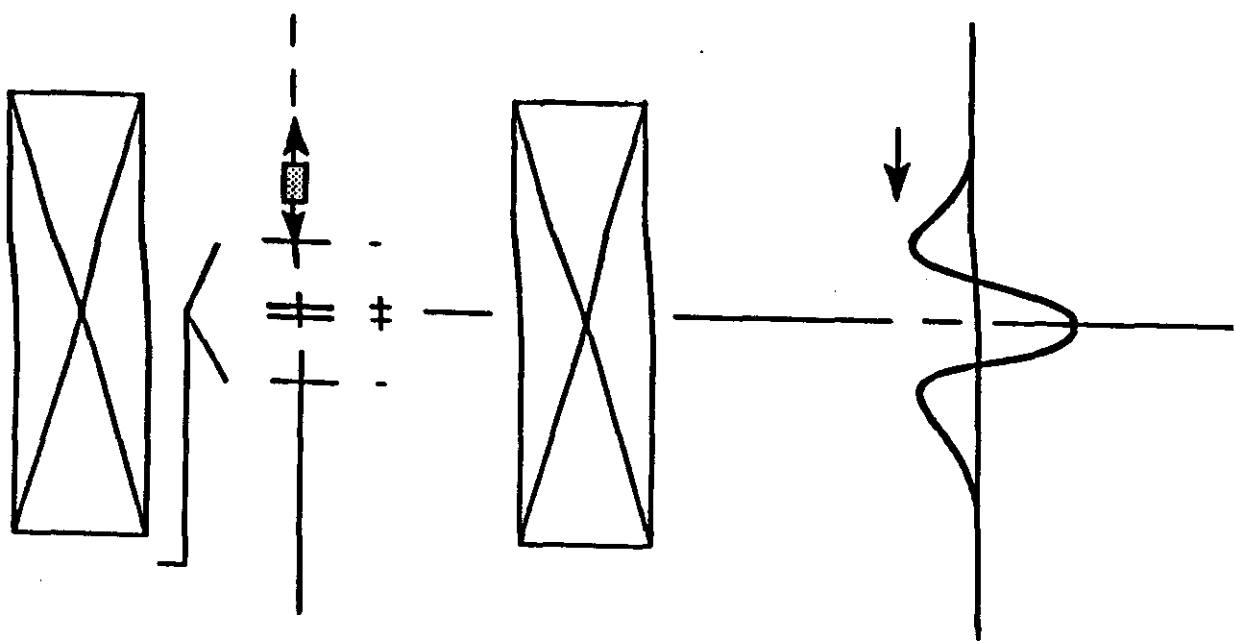


Figura V.2: Esquema do sistema de detecção do magnetômetro SQUID. Ao lado mostra-se uma típica curva de tensão $\times$ posição da amostra. [55]

Outras considerações sobre o sistema de detecção, sobre o perfil de campo magnético e a remanência no magneto podem ser encontrados nos trabalhos de R. Andrade Jr. [54] e M. A. Avila [56].

2.1 Controle de Temperatura

Mostramos no item IV.3 que o comportamento histerético nos supercondutores está diretamente ligado a variações na temperatura. Portanto, o controle de temperatura utilizado nas medidas de magnetização versus temperatura é de extrema relevância.

O controle para temperaturas abaixo de 10 K para o magnetômetro SQUID que utilizamos já foi abordado em vários trabalhos [54,56,57] e é o que apresenta o melhor desempenho. Em temperaturas elevadas, no intervalo de 50 K a 120 K, que foi utilizado nas nossas medidas, o controlador tem um desempenho bastante inferior ao desempenho em baixas temperaturas.

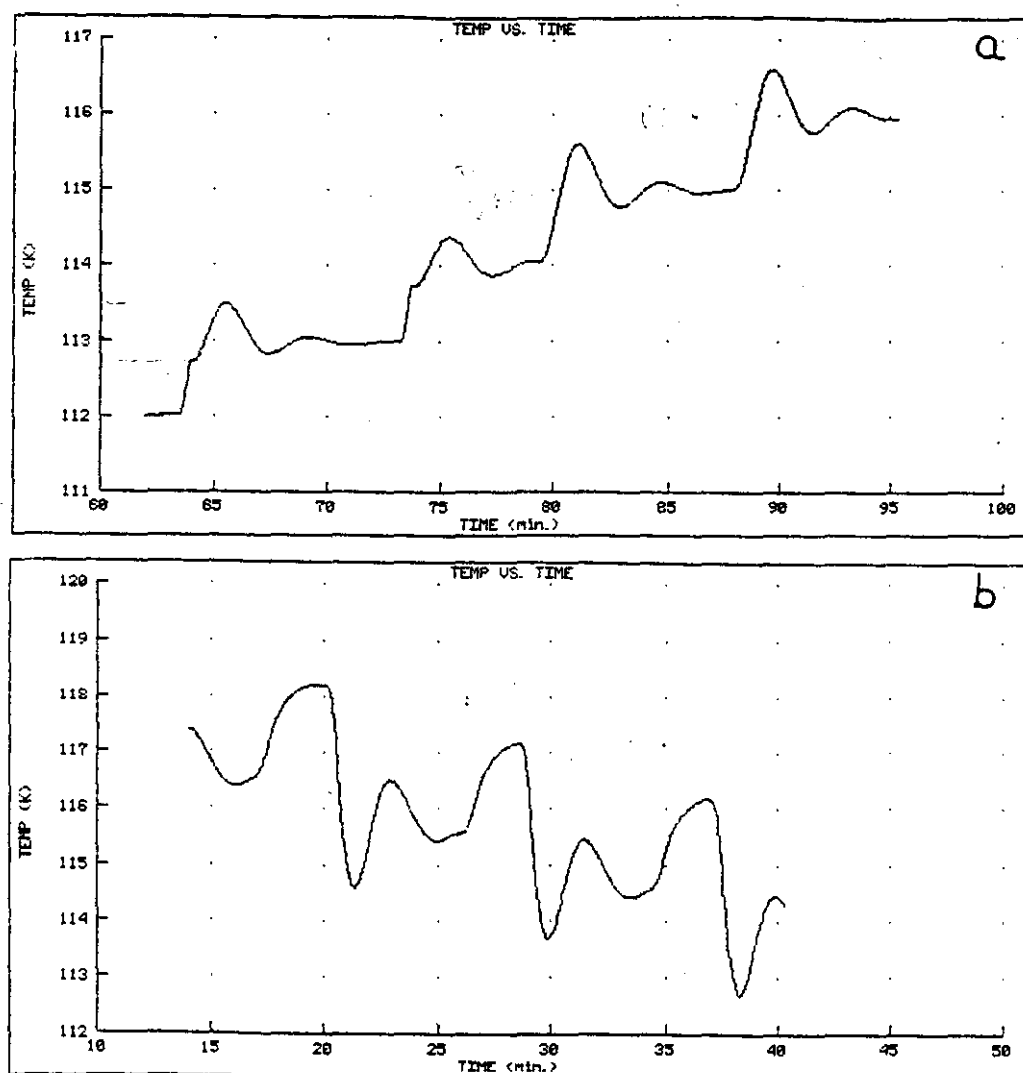


Figura V.3: Variação da temperatura em função do tempo no magnetômetro SQUID em altas temperaturas (intervalo de 50 a 120 K), quando a temperatura é variada no (a) aquecimento e (b) no resfriamento.

Quando se varia a temperatura entre dois valores distintos o sistema de controle de temperatura submete a amostra a um ciclo térmico que em alguns casos pode comprometer a medida. O ciclo térmico ocorre porque o controlador, antes de atingir a temperatura desejada, leva a amostra a temperaturas acima desta (“*overshoot*”) ou abaixo desta (“*undershoot*”). Um resfriamento muito rápido, a partir de temperaturas da ordem de 100 K, para temperaturas da ordem de 10 K, pode resultar em um “*undershoot*” da ordem de 5 K [54]. No aquecimento da amostra ocorre um “*overshoot*” de aproximadamente 0.5 K seguido de um “*undershoot*” de aproximadamente 0.2 K, quando o passo de variação da temperatura é de 1 K, de modo que a temperatura faz uma oscilação total de aproximadamente 0.7 K e leva em torno de 10 minutos para estabilizar a temperatura, como pode ser visto na figura V.3. Tentamos um controle alternativo de temperatura (ver apêndice A) no aquecimento, mas quase não houve alterações. O problema agrava-se no resfriamento, pois uma variação de 1 K causa um “*undershoot*” de aproximadamente 3.5 K, o que resulta em um ciclo térmico de aproximadamente 4 K, levando em torno de 8 minutos para estabilizar a temperatura. Por isso optamos por um controle alternativo de temperatura, que é apresentado com detalhes no apêndice A.

2.2 Limitações do Equipamento (Relação Sinal/Ruído)

Nas medidas de magnetização que obtivemos com o auxílio do magnetômetro SQUID, a relação sinal da amostra / ruído foi baixa. O baixo valor desta relação acabou prejudicando o principal objetivo do nosso trabalho, que era o estudo quantitativo da linha de irreversibilidade de um monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ com maclas.

O nosso monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ produziu um momento magnético (estado Meissner) da ordem de 4×10^{-4} emu para um campo aplicado de 100 Oe a $T = 50$ K, com o campo aplicado na direção paralela ao eixo c da amostra. Para o campo aplicado na direção perpendicular ao eixo c da amostra o momento magnético foi da ordem de 1.7×10^{-5} emu para um campo aplicado de 100 Oe a 50 K. Infelizmente só conseguimos medir bem campos compreendidos entre 100 Oe a 2500 Oe, com o campo aplicado na direção perpendicular ao eixo c da amostra.

3. Procedimentos Experimentais

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

No início do nosso trabalho havíamos optado por utilizar três histórias termomagnéticas, a ZFC, a FCW e a REM, mas com o auxílio do controle alternativo de temperatura (ver apêndice A) para o resfriamento resolvemos substituir a REM pela FCC devido ao melhor controle de temperatura.

O procedimento para a obtenção do conjunto das curvas ZFC, FCW e FCC foi o seguinte:

- i) Na primeira série de medidas abaixamos a temperatura até 50 K, aplicamos um campo de 100 Oe, e fazemos a centragem da amostra.
- ii) Zera-se o magneto utilizando o modo oscilante, à temperatura de 150 K, garantindo assim que a remanência do magneto (≈ 2 Oe) é mínima e que a amostra se encontra no estado normal.
- iii) Coloca-se a amostra no centro das bobinas coletoras e diminui-se a temperatura, sem campo aplicado, até 50 K. Faz-se uma pausa para que toda a câmara de medida estabilize nesta temperatura.
- iv) Aplica-se o campo de medida H_0 .
- v) Move-se a amostra para o limite inferior da varredura de 3 cm e inicia-se a primeira rampa crescente da temperatura (ZFC) tomando medidas de magnetização a intervalos de 1 K para $50 \text{ K} \leq T \leq 60 \text{ K}$, de 0.5 K para $60 \text{ K} \leq T \leq 94 \text{ K}$, e de 1 K para $94 \leq T \leq 120 \text{ K}$, quando a amostra já se encontra no estado normal.
- vi) Abaixa-se a temperatura até 48 K e faz-se uma pausa para garantir a estabilidade da temperatura em toda a câmara.
- vii) Inicia-se a segunda rampa crescente de temperatura (FCW), tomando medidas de magnetização com os mesmos passos utilizados no item (v).
- viii) Faz-se a rampa decrescente de temperatura (FCC), tomando medidas de magnetização idênticas ao item (v), mas utilizando o controle alternativo de temperatura (apêndice A).

3.2 Suportes de Amostra

Devido à alta sensibilidade do sistema de detecção do magnetômetro SQUID, o suporte onde se coloca a amostra deve ter baixa susceptibilidade magnética e ser homogêneo e simétrico em relação ao centro da amostra, para evitar distorções na curva de voltagem induzida $\times$ posição. Além disto o suporte tem que ser um bom condutor térmico de baixa dilatação térmica e permitir a livre passagem do fluxo de He pela amostra para garantir o rápido equilíbrio térmico da amostra com a câmara.

Optamos por utilizar um tubo de PVC (canudo de refresco) de aproximadamente 20 cm de comprimento, como mostrado na figura V.4. A amostra foi fixada com graxa de silicone (graxa de vácuo) no meio de duas argolinhas feitas com o mesmo tubo de PVC. Uma fita adesiva foi colocada no final do tubo para garantir que a amostra não caia do suporte. Perto das extremidades do tubo fizemos alguns furos para facilitar a passagem do fluxo de He por dentro dele. Todo este conjunto do suporte de amostra apresenta um sinal da ordem de 10^{-7} emu para os detetores do SQUID na varredura de 3 cm na região central do tubo; sendo de 1 a 2 ordens de grandeza menores que o sinal da amostra.

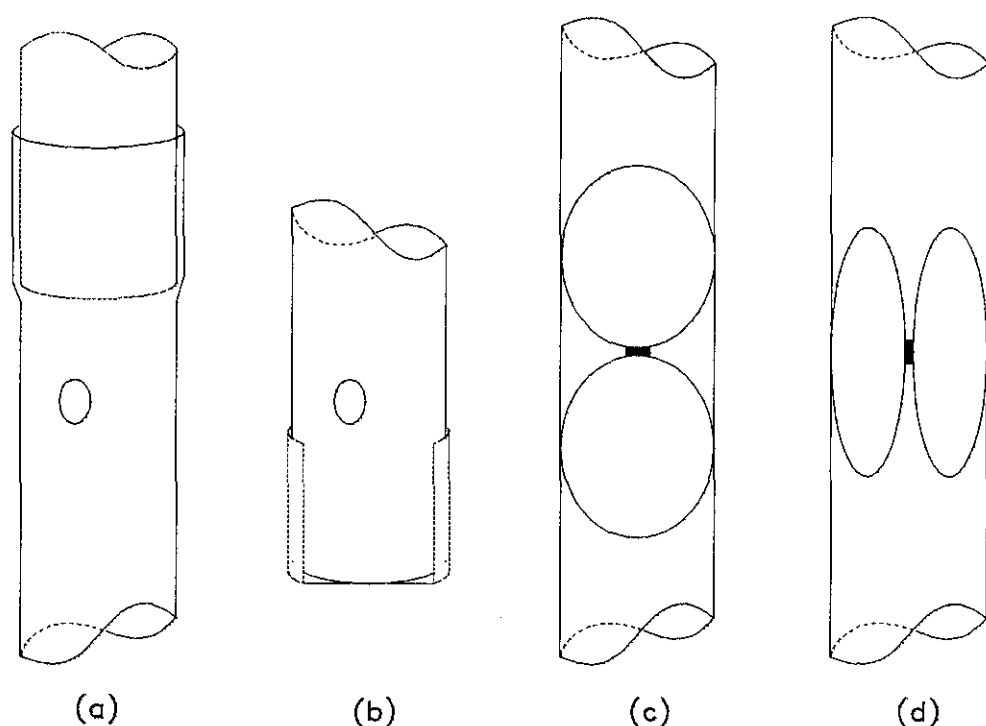


Figura V.4: Esquema do suporte utilizado. (a) parte superior do tubo; (b) parte inferior do tubo; (c) parte central do tubo mostrando a amostra na configuração de $H //$ ao eixo c do cristal; e (d) parte central do tubo mostrando a amostra na configuração de H perpendicular ao eixo c do cristal.

4. Resultados e Discussões

4.1 Temperatura Crítica

Os melhores monocristais de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescidos em cadinho de ouro, descritos na literatura [28,25], possuem uma temperatura crítica da ordem de 92 K para campo aplicado na direção perpendicular ao eixo c da amostra em torno de 5 Oe.

Para verificarmos a temperatura crítica do nosso monocristal de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de ouro, realizamos uma curva de magnetização $\times$ temperatura, do tipo ZFC, com campo aplicado de 5 Oe na direção paralela ao eixo c da amostra, e posteriormente normalizamos o eixo da magnetização. A determinação exata de pequenos campos de medida é difícil em nosso magnetômetro SQUID por causa da remanência do magneto. Infelizmente não conseguimos também resolução suficiente para baixos campos ($H_0 < 100$ Oe) com campo aplicado perpendicular ao eixo c da amostra. A curva da figura V.5 mostra que a largura de transição (de 10 a 90% da transição) é menor que 1 K, e se adotarmos a temperatura crítica como sendo a do início da transição, obteremos para nossa amostra uma temperatura crítica de 92 K.

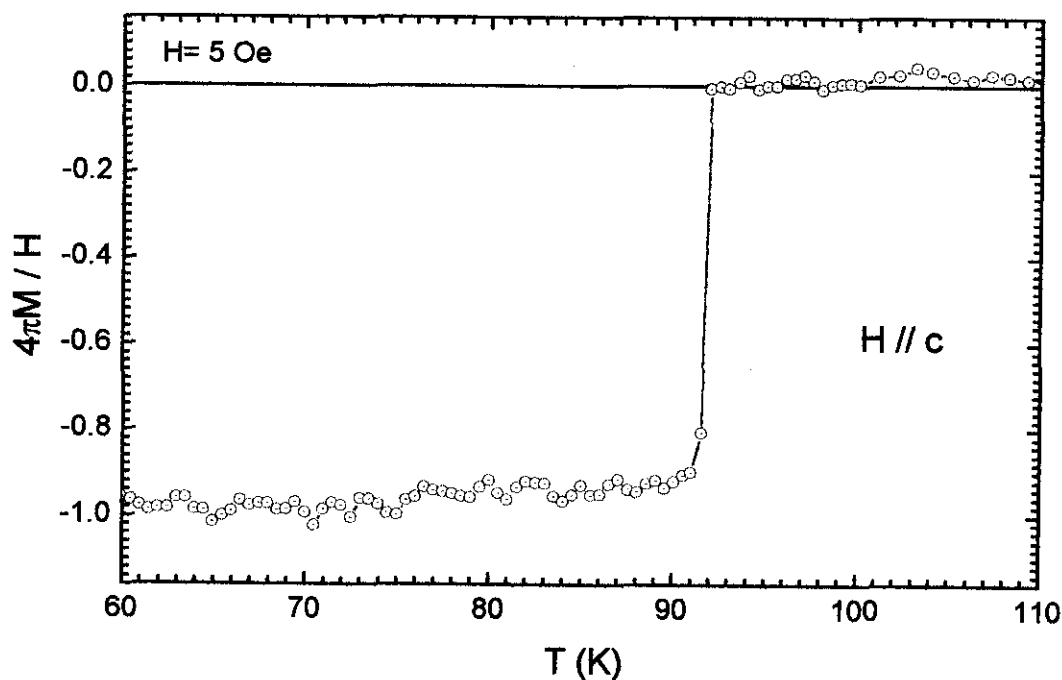


Figura V.5: Curva de susceptibilidade $dc \times T$ do monocristal de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, indicando um T_C de 92 K.

4.2 Linha de Irreversibilidade

A linha de irreversibilidade foi obtida a partir de curvas de magnetização $\times$ temperatura ($M \times T$) para três diferentes histórias termomagnéticas: a ZFC, a FCW e a FCC, com $H // c$. O ponto de irreversibilidade, representado por T_{ir} , foi tomado no ponto de união das três curvas. As curvas foram obtidas através dos procedimentos descritos no item 3.1 deste capítulo.

Apresentamos dois conjuntos de curvas $M \times T$ (figuras V.6 e V.7), uma para campo aplicado baixo ($H_0 = 0.5$ kOe) e a outra para um campo aplicado alto ($H_0 = 45$ kOe). Podemos observar nas duas figuras que a curva FCW e a curva FCC se encontram primeiro, num ponto que denominamos de T_V . No ponto que as duas curvas se encontram com a curva ZFC temos então o ponto de irreversibilidade T_{ir} .

Observando ainda as figuras V.6 e V.7, podemos notar a dificuldade em se estabelecer um critério para a obtenção dos valores para o campo crítico superior $H_{C2}(T)$. Um dos critérios mais utilizados para a obtenção de $H_{C2}(T)$ é a extrapolação linear do trecho reversível, que não é muito confiável nas medidas que obtivemos nas curvas $M \times T$ para o monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

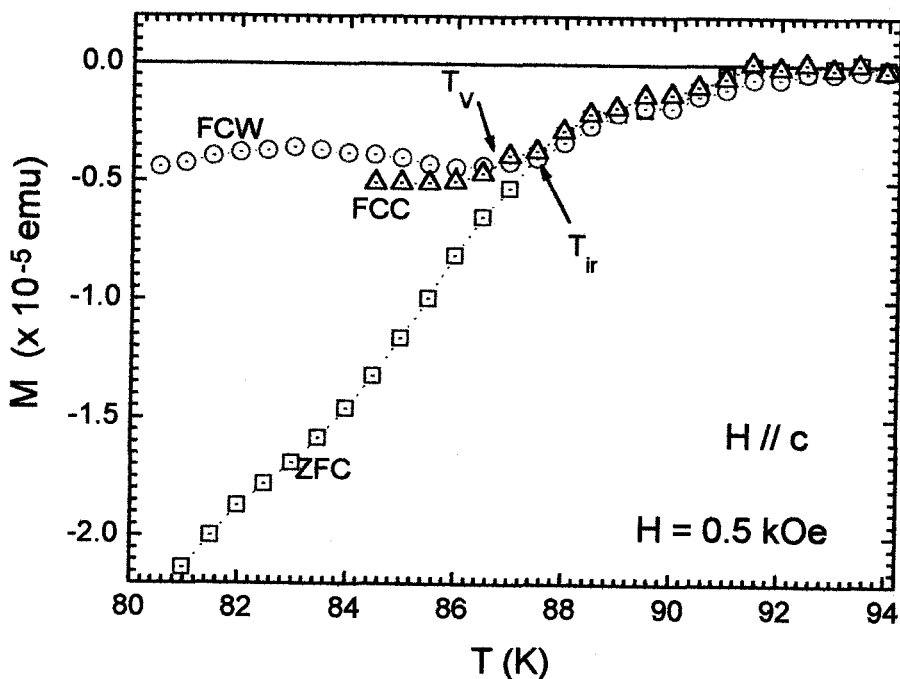


Figura V.6: Curvas de $M \times T$, para o monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, para um campo aplicado de 0.5 kOe e $H //$ ao eixo c da amostra. Onde T_V é o encontro das curvas FCW com a curva FCC. O ponto de irreversibilidade T_{ir} é definido como o encontro das três curvas; FCW, FCC e ZFC.

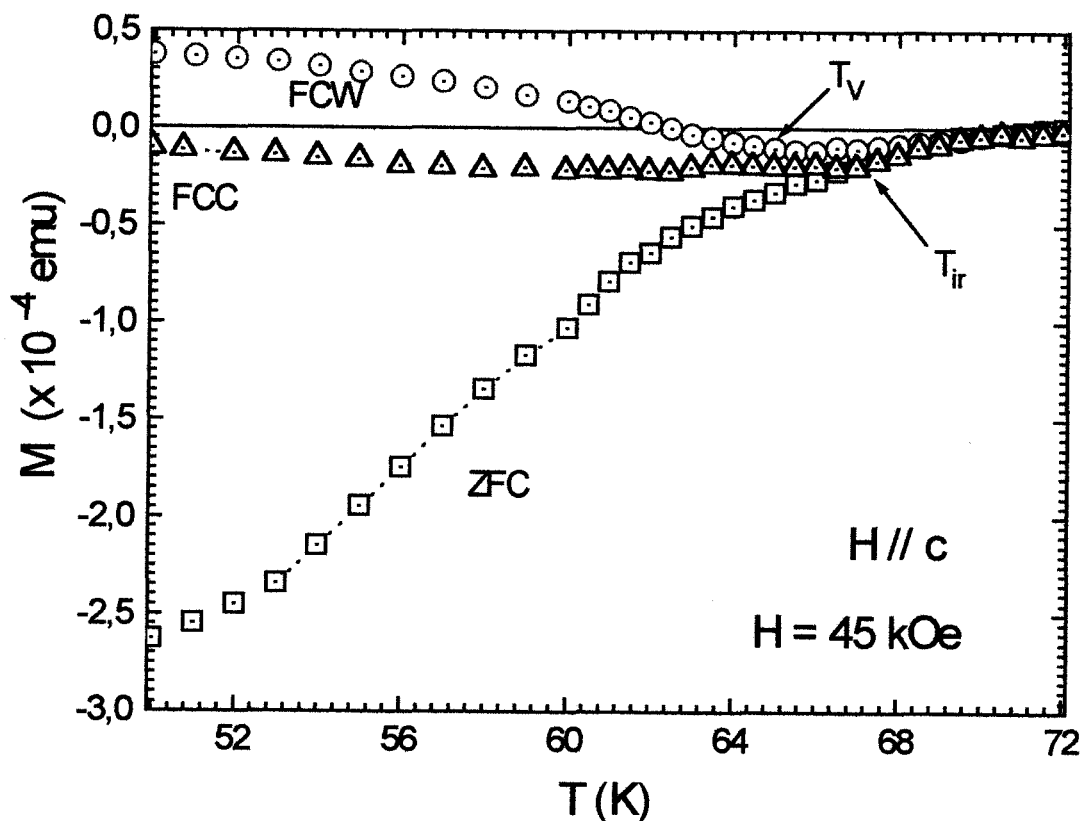


Figura V.7: Curvas de $M \times T$, para o monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, para um campo aplicado de 45 kOe e $H //$ ao eixo c da amostra. Onde T_v é o encontro das curvas FCW com a curva FCC. O ponto de irreversibilidade T_{ir} é definido como o encontro das três curvas; FCW, FCC e ZFC.

É esperado que a linha de irreversibilidade para um monocristal ocorra à temperaturas maiores que para amostras policristalinas do mesmo material, devido ao maior grau de desordem na rede de Abrikosov para a amostra policristalina [58,59]. Comparamos a linha de irreversibilidade que obtivemos para o monocristal com maclas de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com a linha de irreversibilidade apresentada no trabalho de R. Andrade Jr. [54] para uma amostra texturizada de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A linha de irreversibilidade para o monocristal com maclas possui valores de temperatura menores que as da amostra texturizada (figura V.8). Ainda não encontramos uma explicação satisfatória para tal comportamento. Mesmo não possuindo o comportamento esperado a linha de irreversibilidade se ajusta muito bem à lei de potência

$$H = \alpha \left(1 - T / T_c\right)^{3/2} \quad (V.1)$$

como pode ser visto na figura V.8. Esta lei é esperada tanto no modelo de “depinning” termicamente ativado, como no de vidro supercondutor (ver seção 4 do capítulo IV). A barra

de erro para a linha de irreversibilidade do monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com maclas é de aproximadamente ± 1 K, o que não altera significativamente o ajuste feito.

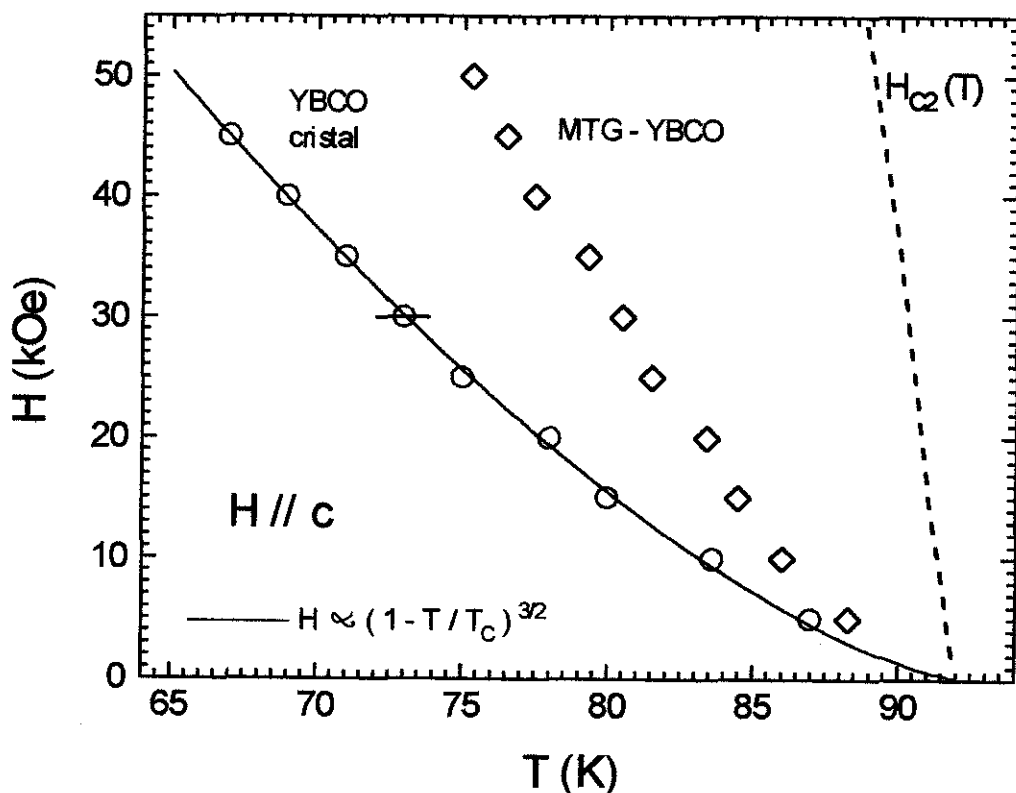


Figura V.8: Diagrama $H \times T$ para amostras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, com o campo aplicado na direção paralela ao eixo c das amostras. Os círculos são a linha de irreversibilidade para o monocristal e os losangos são a linha de irreversibilidade para a amostra texturizada (MTG). A linha tracejada é a linha de $H_{c2}(T)$ para a amostra MTG e a linha sólida o ajuste da lei de potência com expoente $3/2$. A pequena linha sólida sobre o ponto em 30 kOe representa a barra de erro.

4.3 Medidas de $M \times T$ para Baixos Campos Aplicados ($H_0 < 10$ kOe)

Ao agruparmos as curvas de magnetização versus temperatura (FCW) para baixos campos, com o campo aplicado na direção perpendicular ao eixo c , observamos que em certos intervalos ocorrem oscilações semelhantes para todas estas curvas, como pode ser visto na figura V.9. No intervalo de 50 K a 68 K podemos observar que está ocorrendo uma relaxação magnética na amostra, indicando saída de fluxo magnético, pois as curvas apresentam um comportamento decrescente na magnetização.

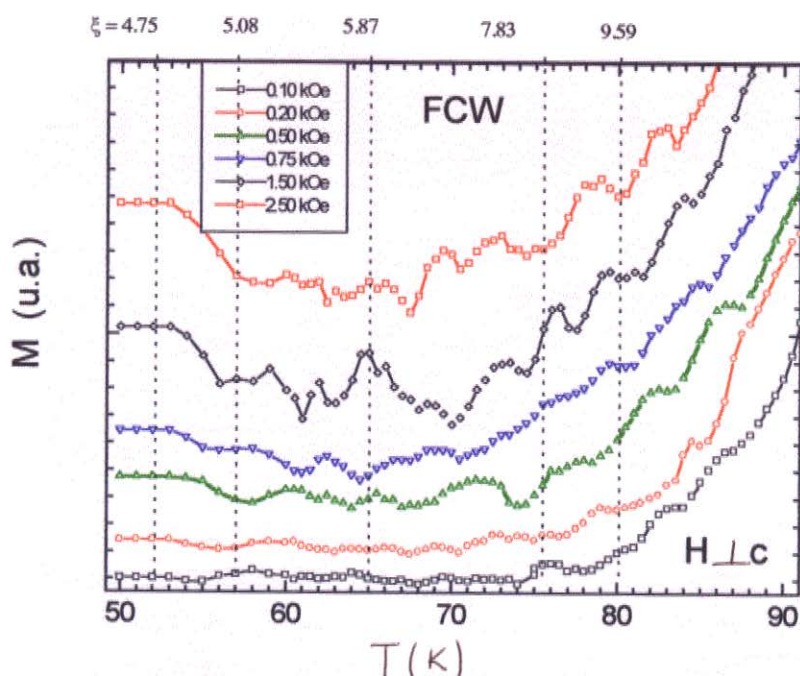


Figura V.9: Curvas $M \times T$ para FCW, com o campo aplicado na direção perpendicular ao eixo c da amostra, onde podemos observar oscilações na magnetização.

Associamos estas oscilações na magnetização ao ancoramento intrínseco [60] dos fluxóides entre os planos de CuO_2 da estrutura. A distância entre dois planos de CuO_2 para o $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é de aproximadamente 8.31 Å (figura V.10); nesta região ocorre um fraco acoplamento supercondutor (“weak link”), ocorrendo uma depressão na energia de condensação supercondutora. Por outro lado, o núcleo do fluxóide é uma região normal e o diâmetro do núcleo depende da temperatura, pois seu raio é da ordem do valor do comprimento de coerência ξ , que ao longo da direção c pode ser expresso aproximadamente por:

$$\xi_c(T) = \xi_c(0) (1 - t)^{-1/2}, \quad (\text{V.2})$$

onde $\xi_c(0)$ para o $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é aproximadamente 3 Å e $t = T / T_c$ é a temperatura crítica reduzida.

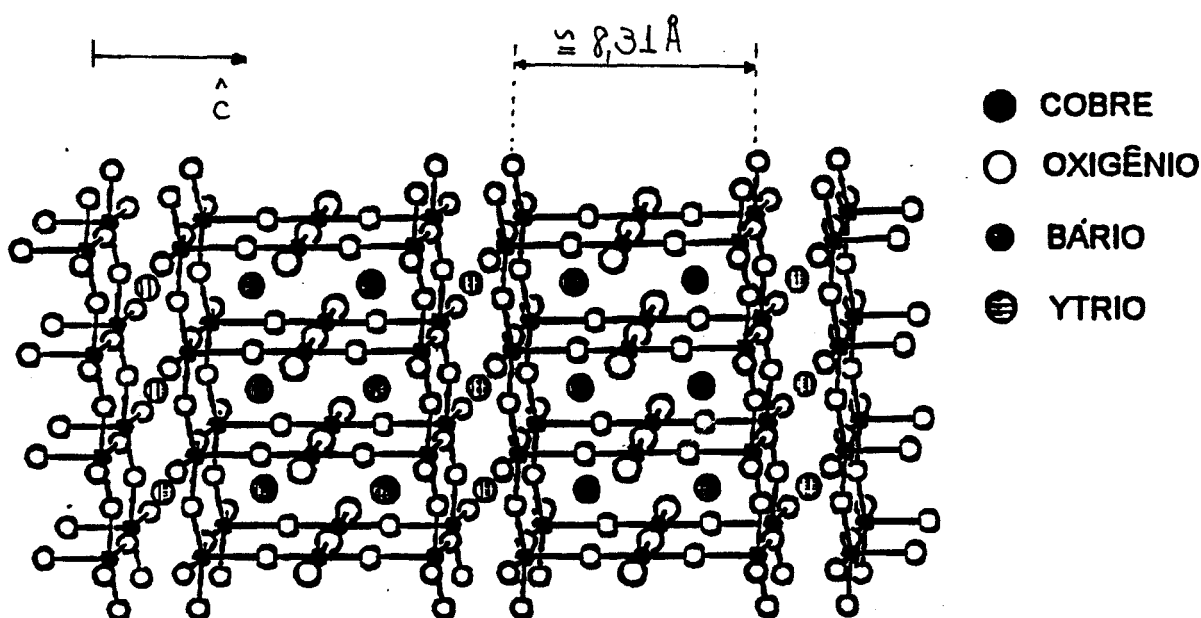


Figura V.10: Estrutura cristalina do $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Uma vez que o núcleo do fluxóide é menor que a distância entre os planos de CuO_2 este sente o poço de potencial favorecendo o aprisionamento entre os planos. À medida em que se vai aumentando a temperatura, o núcleo do fluxóide se torna cada vez maior necessitando de um novo arranjo de equilíbrio para acomodar a quantidade crescente de fluxóides que penetram com o aumento de T . No topo da figura V.9 aparecem alguns valores calculados do comprimento de coerência ξ_c para algumas temperaturas. Observamos que para temperaturas abaixo de 85 K o núcleo do fluxóide ainda pode ser aprisionado entre os planos de CuO_2 .

As curvas de magnetização $\times$ temperatura (FCW) para campos aplicados na direção paralela ao eixo c (figura V.11) não apresentam as oscilações vistas na outra configuração. Este resultado corrobora a nossa interpretação de que o aprisionamento intrínseco entre os planos de CuO_2 possa ser a causa das oscilações.

Finalmente, outro fato importante nestas medidas a baixo campo é que o efeito *dip* (ver capítulo IV, seção 3.5), que é esperado em baixos campos, não foi observado para o nosso cristal crescido em cadinho de ouro.

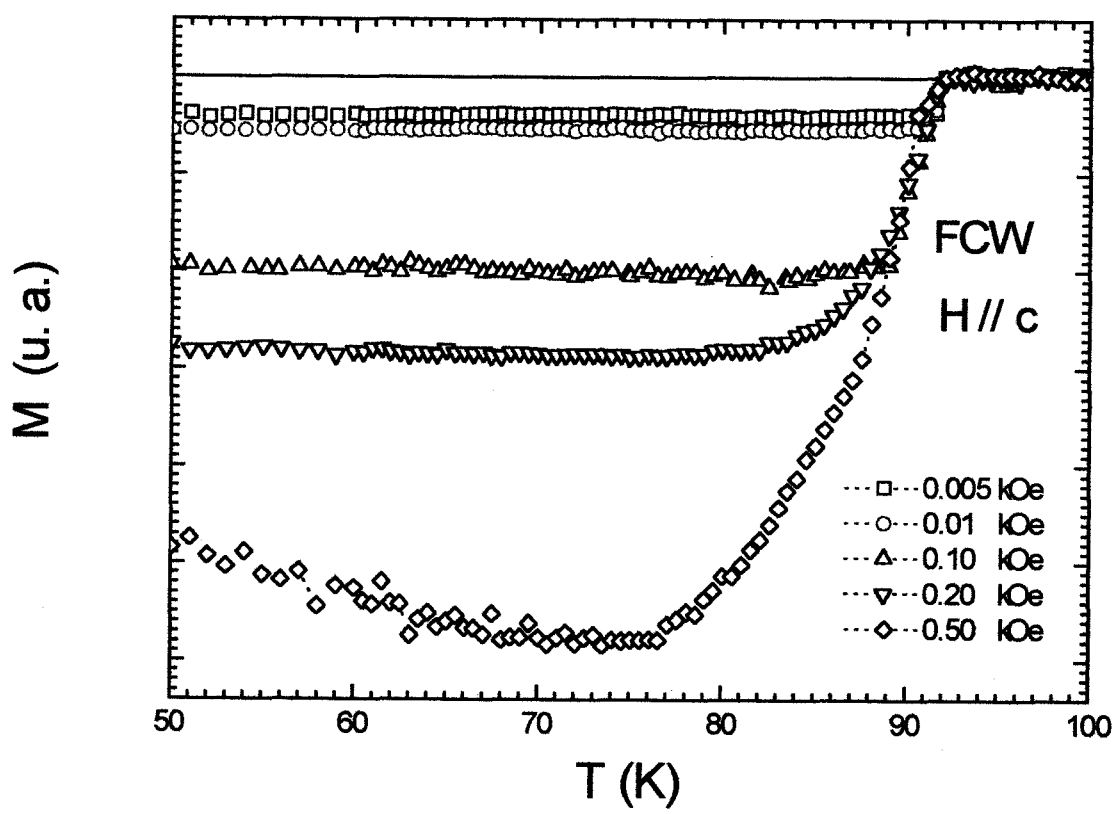


Figura V.11: Curvas $M \times T$ para FCW, com o campo aplicado na direção paralela ao eixo c da amostra. Não observamos nenhuma oscilação na magnetização, nem o efeito *dip*, somente a presença de relaxação magnética para os campos mais elevados.

4.4 Medidas de $M \times T$ para Altos Campos Aplicados ($H_0 > 10$ kOe)

Agrupamos também as medidas de $M \times T$ para altos campos, com o campo paralelo ao eixo c da amostra. Observamos que as curvas FCW para todos os campos apresentam uma depressão, passando por um ponto de mínimo (figura V.12). A temperatura em que ocorre este mínimo, denominada T_H , diminui a medida que se aumenta o campo aplicado. Interpretamos a região à esquerda de T_H , onde ocorre uma relaxação na amostra, como sendo o gradiente de saída de campo dominando o gradiente de entrada de campo para dentro da amostra. Esta interpretação é baseada no modelo de Clem-Hao [36] apresentado no item 3.2.3 do capítulo IV, que apresenta as equações para a magnetização e o perfil de campo para a curva FCW, juntamente com a relaxação magnética devido ao “*creep*” coletivo. A região à direita de T_H foi interpretada como sendo o gradiente de entrada dominando o gradiente de saída dos fluxóides.

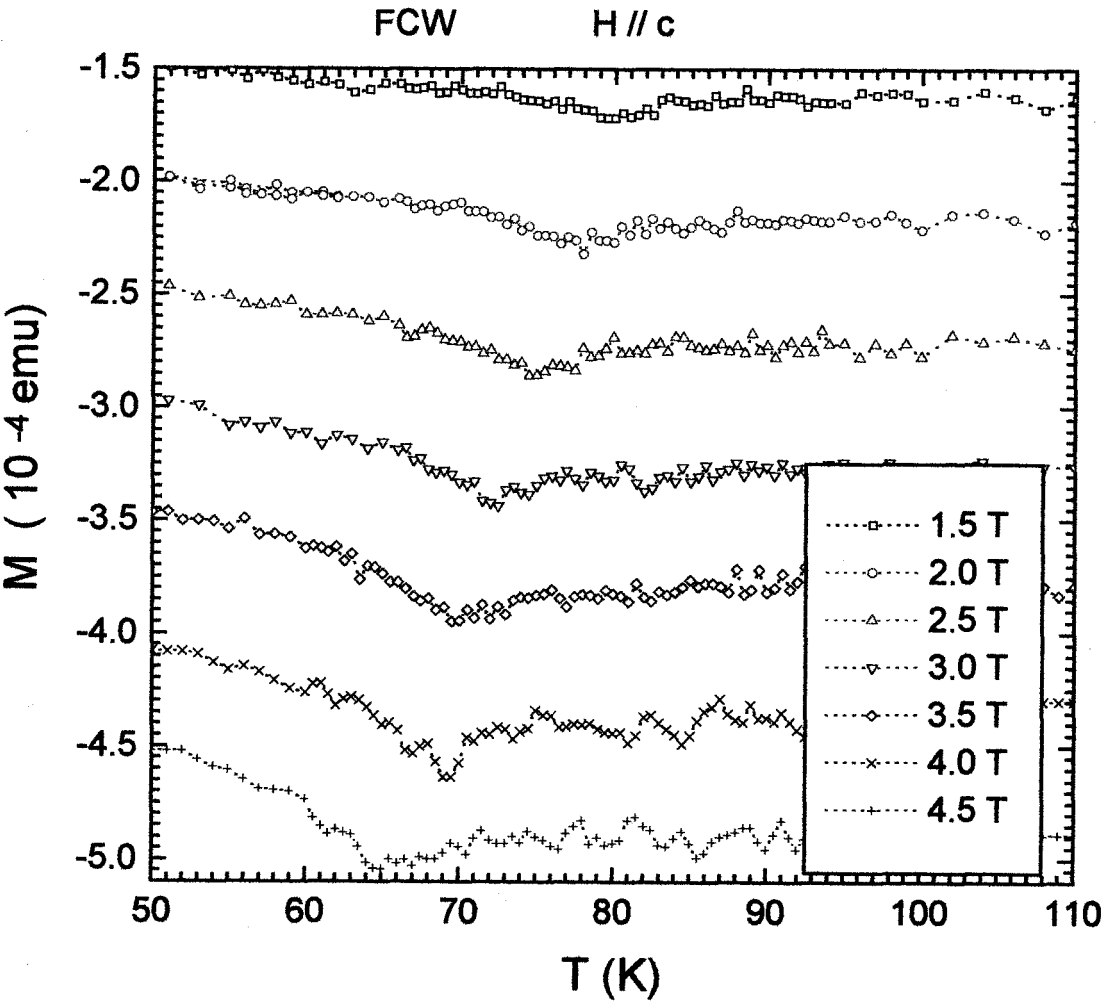


Figura V.12: Curvas FCW, como medidas, para campos maiores de 10 kOe, com o campo aplicado paralelo ao eixo c da amostra. O ponto de mínimo das curvas foi denominado de T_H . A região à esquerda de T_H é dominada pelo gradiente de saída de fluxo e a região à direita de T_H é dominada pelo gradiente de entrada de fluxo.

As curvas mostradas na figura V.12 nos motivaram a buscar uma lei de escala que ajudasse a entender tal comportamento. Normalizamos o eixo de temperatura dividindo os valores por T_H , produzindo a temperatura reduzida $t_H = T / T_H$. Após esta normalização transladamos as curvas no eixo da magnetização, fazendo coincidir a linha de base normal de todas elas, o que corresponde a eliminar o sinal do suporte de amostra. O resultado desta normalização foi muito satisfatório, pois, observando a figura V.13, podemos notar que o ponto de mínimo de todas as curvas praticamente coincide em $t_H = 1$.

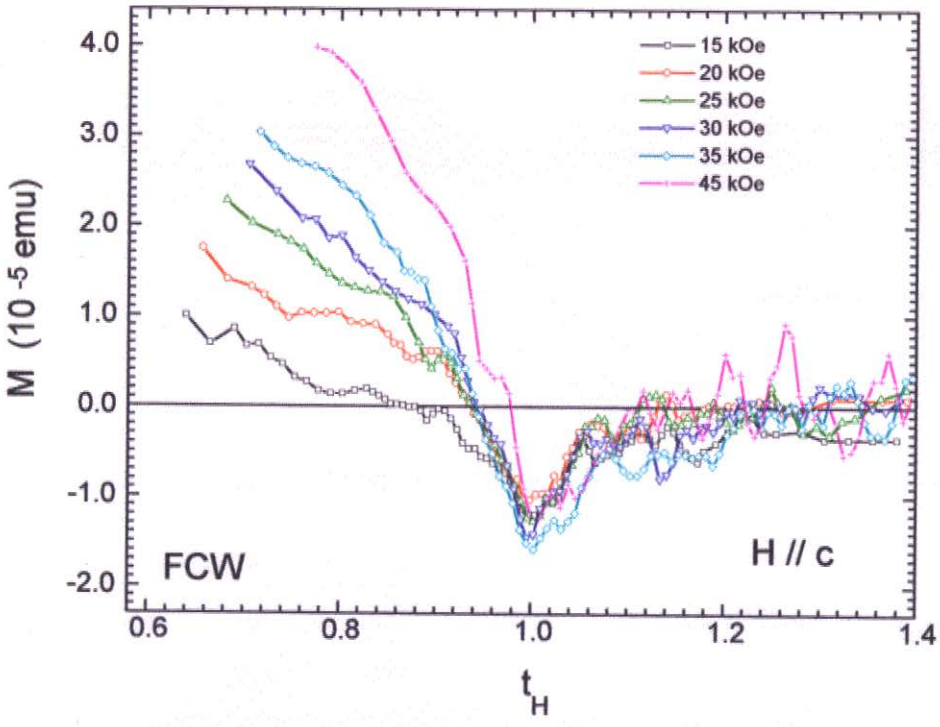


Figura V.13: Normalização da temperatura para as curvas FCW; $t_H = T / T_H$.

A lei de escala que propomos para a magnetização está apoiada no modelo de “creep” coletivo para o regime de pequeno pacote de fluxo (“small-bundle”) [40]. Esta lei de escala faz com que as curvas tomadas em diferentes campos magnéticos se aproximem de uma única curva universal quando colocadas em um gráfico de $M(9\,t_H^{5/3} - t_H^{2/3}) / H^{2/3}$ em função de $t_H = T / T_H$, como pode ser visto na figura V.14. Em primeira aproximação a aplicação desta lei de escala parece bem razoável, pois as curvas tendem a um único comportamento. É interessante observar que as duas curvas ($H = 15$ e 45 kOe) que mais se afastam do comportamento universal correspondem ao campo mais baixo e mais alto apresentados. Suspeitamos que para estes campos talvez o regime de pequeno pacote de fluxo (“small bundle”) já não se aplique. Neste caso, outros expoentes críticos deveriam ser utilizados [38], produzindo então outras leis de escala para a magnetização.

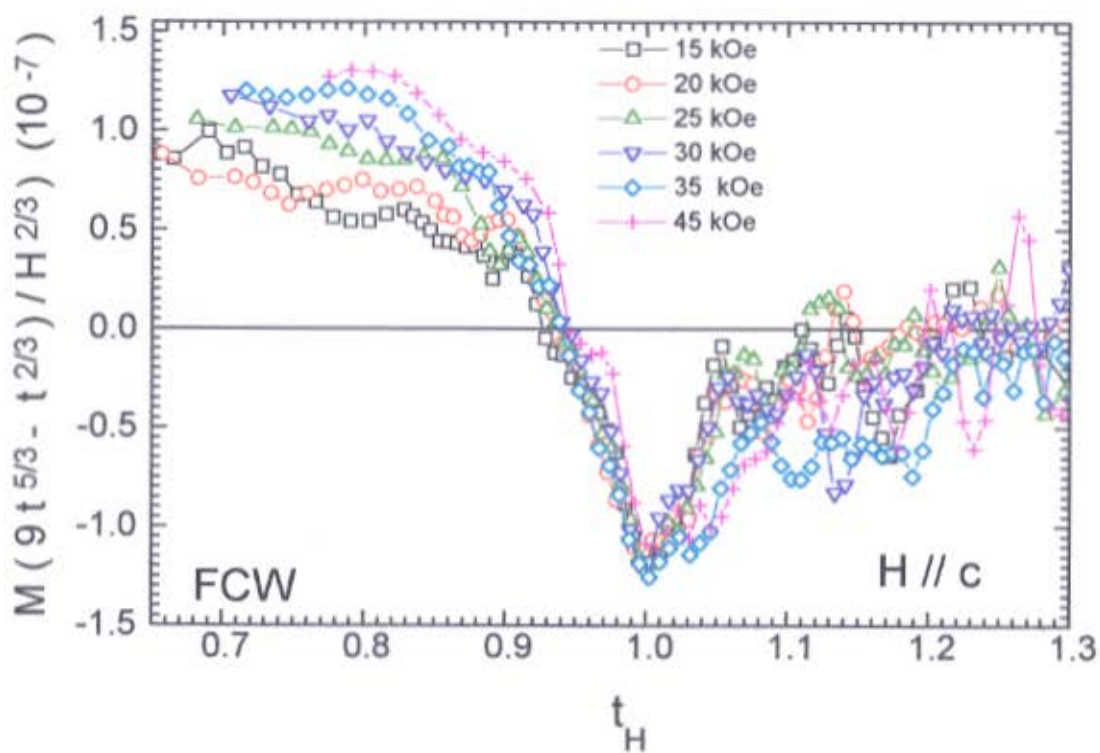


Figura V.14: Resultado da aplicação da lei de escala para “creep” coletivo no regime de “small-bundle” para curvas de $M \times T$ (FCW) para campos aplicados paralelos ao eixo c da amostra.

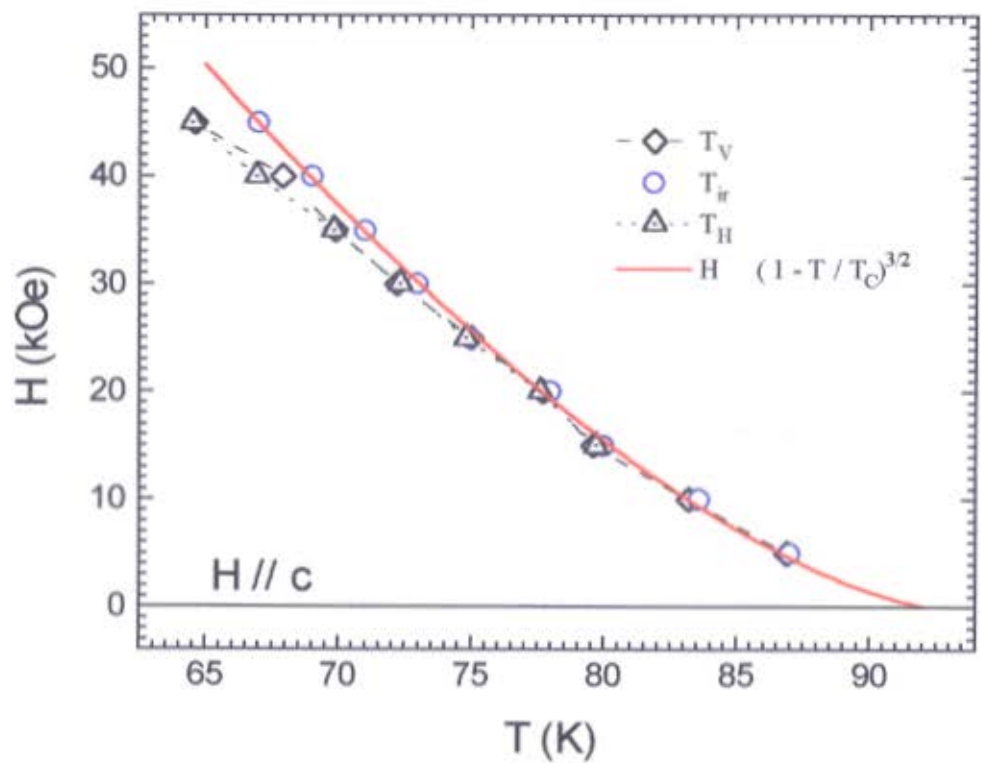


Figura V.15: Diagrama $H \times T$ para o campo magnético aplicado na direção paralela ao eixo c da amostra, mostrado as linhas T_V , T_H e T_{ir} .

Num diagrama $H \times T$ para $H // c$ (figura V.15), comparamos os resultados que obtivemos para a linha de irreversibilidade T_{ir} , com a linha de T_H que é obtida dos pontos de mínimo das curvas FCW e com a linha de T_V que é obtida dos pontos onde ocorre o encontro das curvas FCC e FCW. Podemos observar que a linha de T_H coincide com a linha de T_V . À medida que se vai elevando o campo aplicado as linhas T_V e T_H passam a não coincidir mais com a linha de irreversibilidade e vão-se tornando cada vez mais afastadas para $H > 25$ kOe.

Ao colocarmos num gráfico a razão T_V / T_{ir} dos valores que obtivemos para nossa amostra de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (figura V.16), podemos visualizar melhor a distancia entre as linhas T_V e T_{ir} . Observamos que a medida que a temperatura vai aumentando a linha T_V coincide muito bem com a linha de irreversibilidade.

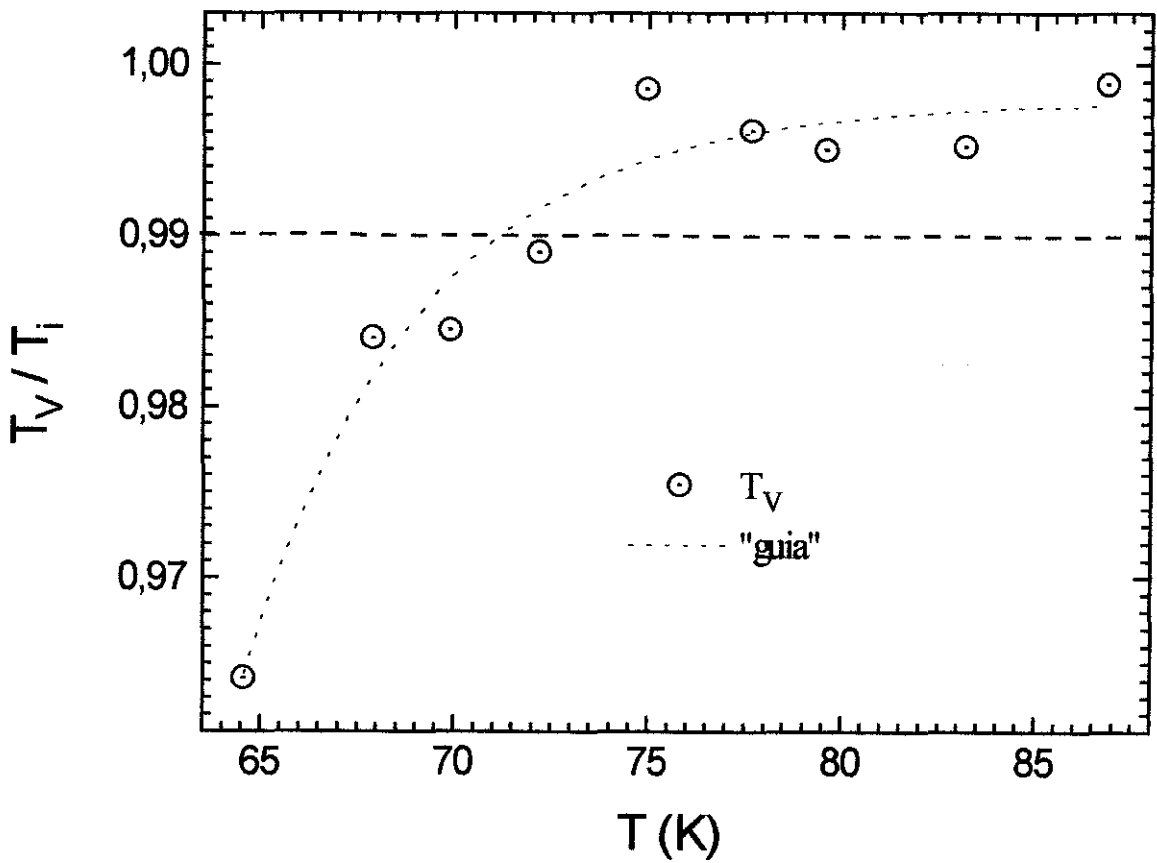


Figura V.16: Razão de T_V / T_{ir} . A curva “guia” possui comportamento assintótico tendendo a 1.

Conclusão

Neste trabalho apresentamos de forma sucinta uma revisão da literatura contendo os principais resultados da obtenção e caracterização de amostras de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$. Fizemos uma breve discussão sobre a estrutura atômica deste material, mostrando suas fases tetragonal e ortorrômbica. Para uma melhor compreensão da preparação deste material a partir dos elementos Y-Ba-Cu-O detalhamos o seu diagrama de fase e discutimos o fenômeno do aparecimento de twins, apresentando seu crescimento e estrutura de domínios. Detalhamos os principais métodos de crescimento de monocristais de boa qualidade, discutindo as vantagens e desvantagens de cada um dos métodos. Fizemos uma análise comparativa dos diversos tipos de cadinhos comumente usados para a preparação de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$, mostrando que os cadinhos de zircônia e ouro são os que apresentam os melhores resultados.

Descrevemos os procedimentos realizados no nosso laboratório para a obtenção de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$. Os monocristais crescidos em cadinho de alumina foram contaminados por alumínio, o que prejudicou suas propriedades supercondutoras, enquanto que os monocristais crescidos em cadinho de ouro apresentaram propriedades comparáveis às melhores amostras descritas na literatura, com largura de transição menor que 1 K para $H = 5$ Oe e T_C de aproximadamente 92 K.

Estudamos os conceitos básicos da dinâmica de vórtices, discutimos sobre as diferentes histórias termomagnéticas para uma curva de magnetização versus temperatura e também apresentamos alguns dos modelos que tentam descrever o comportamento da movimentação dos fluxóides: o modelo teórico que descreve o perfil de campo dentro de uma amostra, proposto por J. R. Clem e Z. Hao, e o modelo de “*creep*” coletivo para o regime de “small-bundle”. Descrevemos o efeito *dip*, que ocorre nas curvas FCW para pequenos campos aplicados, em consequência da diferença nos perfis de campo para entrada e saída de linhas de fluxo. Descrevemos sucintamente alguns modelos que tentam explicar o comportamento da

Linha de Irreversibilidade: fusão da rede de vórtices, vidro supercondutor, vidro de vórtices e “depinning” termicamente ativado.

A linha de irreversibilidade que obtivemos para o monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com maclas não foi analisada quantitativamente através de todos os modelos apresentados, mas verificamos que se ajusta muito bem à equação $B(T) \approx \alpha(1 - T/T_c)^{3/2}$, esperada tanto para o modelo de “depinning” termicamente ativado como para o de vidro supercondutor. Não foi possível, devido à resolução dos dados, a extração da linha de $H_{c2}(T)$. Fizemos uma análise comparativa com a linha de irreversibilidade para uma amostra texturizada de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ apresentada no trabalho de doutorado de R. Andrade Jr.. Esperava-se que a linha de irreversibilidade do monocristal ocorresse para temperaturas mais elevadas, quando comparada com a da amostra texturizada, mas isto não ocorreu e ainda não conseguimos entender tal resultado.

As curvas $M \times T$ para a amostra resfriada com o campo aplicado e medida no aquecimento (FCW), para baixos campos aplicados na direção perpendicular ao eixo c da amostra, apresentaram algumas oscilações que não foram observadas nas curvas obtidas com o campo aplicado na direção paralela ao eixo c da amostra. Associamos este comportamento ao ancoramento intrínseco, pois na configuração de campo perpendicular ao eixo c da amostra, os fluxóides podem ser aprisionados na região entre os planos de CuO_2 devido ao fraco acoplamento supercondutor (“*weak link*”).

As curvas FCW para altos campos aplicados na direção paralela ao eixo c da amostra apresentaram um ponto de mínimo T_H , e se ajustam bem à lei de escala $M(9t_H^{5/3} - t_H^{2/3}) / H^{2/3}$, onde $t_H = T / T_H$, obtida com base no modelo de “*creep*” coletivo para o regime de pequeno pacote de fluxo (“*small-bundle*”). Interpretamos, baseados no modelo de Clem-Hao, a região à esquerda de T_H , onde ocorre uma relaxação na amostra, como sendo o gradiente de saída dominando o gradiente de entrada de campo para dentro da amostra. Comparando a linha de irreversibilidade com a linha de T_H , que são os pontos de mínimo das curvas FCW, e com a linha T_V , que são os pontos onde ocorre o encontro das curvas FCC e FCW, podemos observar uma boa coincidência entre as linhas T_H e T_V . À medida que vai se elevando o campo aplicado as linhas T_V e T_H passam a não coincidir mais com a linha de irreversibilidade e vão se tornando cada vez mais distantes. Acreditamos que se for incluída a

dependência com o campo, temperatura e tempo dada pelo modelo de “*creep*” coletivo poderá ser melhor entendido o comportamento ocorrido na amostra.

Finalizamos nosso trabalho apresentando um controle alternativo de temperatura para o magnetômetro SQUID que utilizamos, o que permitiu um excelente controle de temperatura para medidas de magnetização $\times$ temperatura com o resfriamento da amostra.

Controle Alternativo de Temperatura

O programa fornecido junto com o magnetômetro SQUID, da QUANTUM DESIGN, controla todas as aquisições de dados. O controle convencional de temperatura que o programa utiliza é o **“SET TEMPERATURE”**, onde se entra com o valor desejado da temperatura e o programa se encarrega de levar o sistema até este valor. O magnetômetro possui dois resistores: um de germânio para o controle de baixas temperaturas e outro de platina para o controle de altas temperaturas. Os resistores são colocados a uma certa distância da amostra, e uma tabela interna relaciona o valor da condutância medida com a temperatura. Quando a temperatura está estável, ele lê constantemente o valor da condutância do resistor e compara com o valor desejado, que fica indicado na opção de menu **“BALANCE POINT”**, fazendo pequenos ajustes de corrente no aquecedor para reverter qualquer tendência de desvio.

Quando se muda a temperatura através do comando **“SET TEMPERATURE”**, o programa consulta uma tabela interna para converter a temperatura no valor de condutância desejada e dá um pulso de corrente no aquecedor durante alguns segundos, fazendo depois pequenos ajustes na corrente do aquecedor para levar a condutância medida até o valor desejado. Estes ajustes são realizados até que a variação da temperatura em um minuto seja menor que o limite definido na opção **“TEMP TOLERANCE”**, que geralmente é de 0.005 K. Uma vez atingida esta tolerância o sistema é considerado estável e está pronto para realizar uma medida. Este tipo de controle não teria problemas se o programa tivesse total controle do pulso de corrente aplicado inicialmente no aquecedor, submetendo a amostra a um ciclo de temperatura. Estes ciclos podem afetar significativamente a forma das curvas de magnetização que dependem diretamente da história termomagnética a que foram submetidas.

Alterando diretamente o valor desejado da condutância na opção **“BALANCE POINT”**, evitamos alguns problemas de ciclagem térmica que ocorrem quando se entra com o respectivo valor da temperatura na opção **“SET TEMPERATURE”**. Desta forma o programa apenas tenta estabilizar a temperatura, fazendo pequenas correções até o valor desejado, mas esta técnica funciona somente quando o limite de variação de temperatura da opção **“TEMP**

TOLERANCE” é alterado. Este valor tem que ser maior que o intervalo de temperatura a ser variado na medida a ser realizada, para que o programa considere que a temperatura esteja estável, cabendo apenas ao usuário julgar quando esta é realmente estável.

O controle alternativo para baixas temperaturas já foi abordado por M. A. Avila [56]. A faixa de temperatura abordada foi de $4.5 \leq T \leq 10$ K, que é baseada no resistor de germânio. Em nossa amostra de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ trabalhamos na faixa de $50 \leq T \leq 120$ K, e o valor da opção **“TEMP TOLERANCE”** para o nosso caso foi de 80 K.

O controle alternativo de temperatura não se mostrou eficiente para a rampa de subida e na faixa de temperatura em que trabalhamos, como pode ser visto na figura A.1. Para medidas com resfriamento da amostra (FCC) os resultados foram excelentes, como pode ser observado no exemplo que descreveremos a seguir.

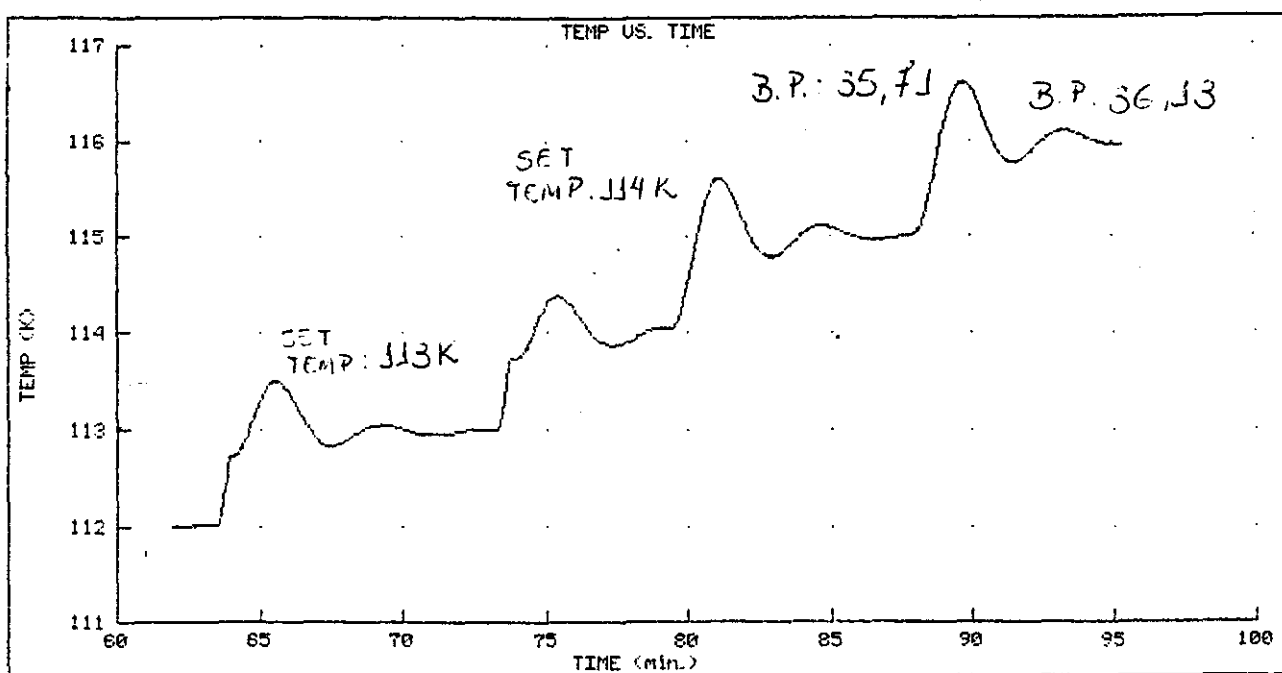


Figura A.1: Variação de temperatura, no aquecimento, para as opções **“SET TEMPERATURE”** e **“BALANCE POINT”**.

Ao baixarmos a temperatura de 117 K para 116 K através da opção **“SET TEMPERATURE”** o programa inicialmente colocou o valor 35.32Ω no **“BALANCE POINT”**, ajustou a corrente durante alguns minutos e depois colocou o valor 36.13Ω no **“BALANCE POINT”**. O controlador adota **“BALANCE POINT”** mais baixo do que o desejado no início do resfriamento, para acelerar a mudança de temperatura. Mais tarde ele coloca o valor correto. Isto provoca um **“undershoot”** da ordem de 2 K quando se quer esfriar

1 K (figura A.2(a)), e a temperatura levou cerca de 8 minutos para estabilizar. Ao diminuirmos a temperatura através da opção “**BALANCE POINT**”, mudando o valor da resistência de 35.71 Ω (115 K) para 35.28 Ω (114 K), ou de 35.28 Ω (114 K) para 34.86 Ω (113 K), etc., não ocorreram oscilações e a temperatura estabilizou-se em 5 minutos (figura A.2(b)).

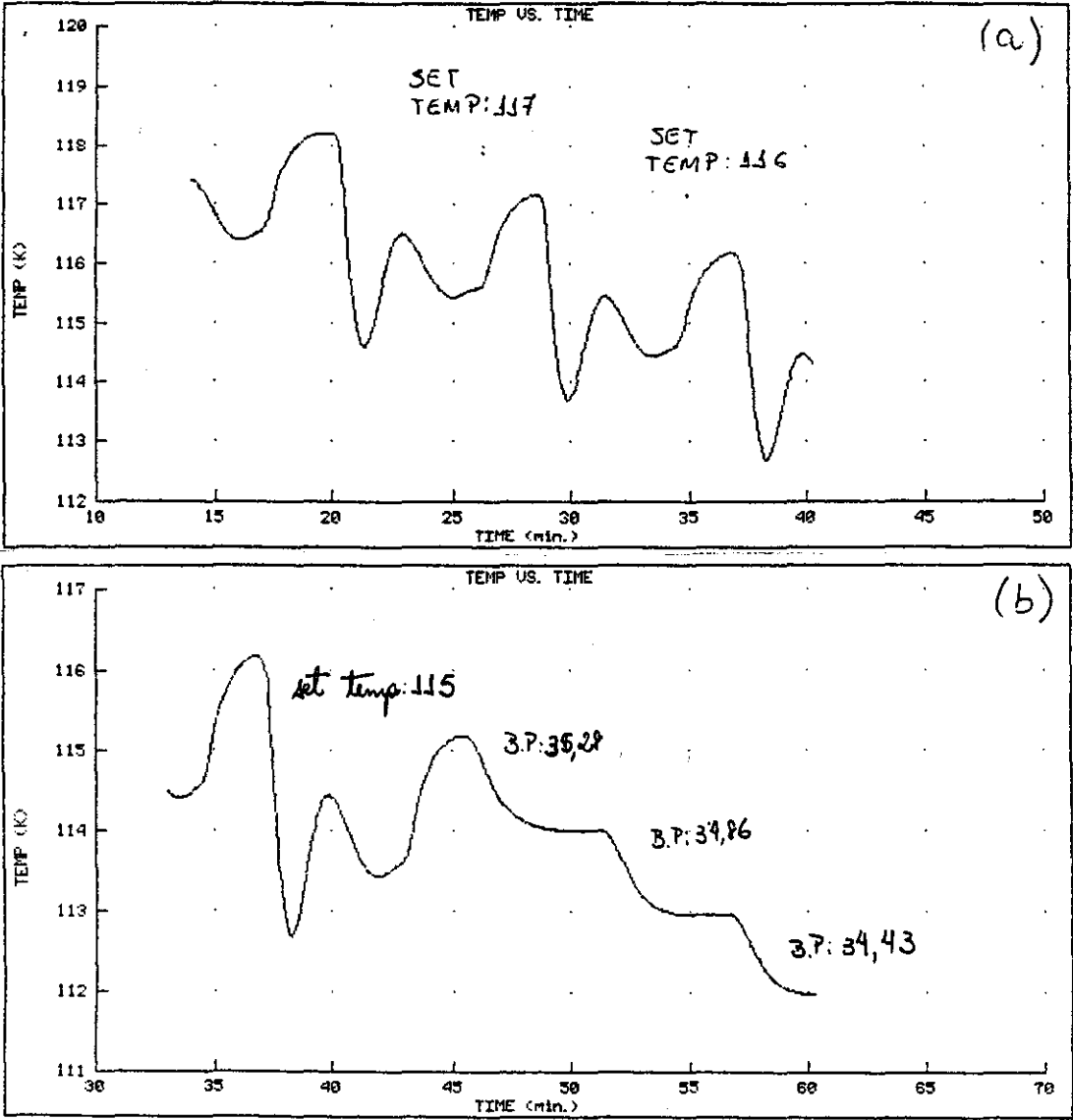


Figura A.2: Variação de temperatura, no resfriamento para as opções (a) “**SET TEMPERATURE**” e (b) “**BALANCE POINT**”.

Apresentamos a seguir a tabela de conversão dos valores de temperatura para os respectivos valores de resistência.

Tabela A.1: Conversão de temperatura para os valores de condutância do resistor no magnetômetro SQUID.

T (K)	R (Ω)	T (K)	R (Ω)	T (K)	R (Ω)
50.0	8.32	60.5	12.43	71.0	16.82
50.5	8.50	61.0	12.63	71.5	17.04
51.0	8.59	61.5	12.84	72.0	17.25
51.5	8.88	62.0	13.04	72.5	17.46
52.0	9.06	62.5	13.25	73.0	17.68
52.5	9.25	63.0	13.46	73.5	17.89
53.0	9.44	63.5	13.66	74.0	18.10
53.5	9.63	64.0	13.87	74.5	18.32
54.0	9.83	64.5	14.08	75.0	18.53
54.5	10.02	65.0	14.29	75.5	18.75
55.0	10.22	65.5	14.50	76.0	18.97
55.5	10.41	66.0	14.71	76.5	19.18
56.0	10.61	66.5	14.92	77.0	19.39
56.5	10.81	67.0	15.13	77.5	19.61
57.0	11.01	67.5	15.34	78.0	19.82
57.5	11.21	68.0	15.55	78.5	20.04
58.0	11.41	68.5	15.76	79.0	20.25
58.5	11.61	69.0	15.97	79.5	20.47
59.0	11.81	69.5	16.19	80.0	20.68
59.5	12.02	70.0	16.40	80.5	20.90
60.0	12.22	70.5	16.61	81.0	21.11

T (K)	R (Ω)	T (K)	R (Ω)	T (K)	R (Ω)
81.5	21.33	93.0	26.29	104.5	31.23
82.0	21.55	93.5	26.50	105.0	31.45
82.5	21.76	94.0	26.72	105.5	31.66
83.0	21.98	94.5	26.93	106.0	31.88
83.5	22.19	95.0	27.15	106.5	32.09
84.0	22.41	95.5	27.37	107.0	32.30
84.5	22.63	96.0	27.58	107.5	32.52
85.0	22.84	96.5	27.80	108.0	32.53
85.5	23.06	97.0	28.01	108.5	32.94
86.0	23.27	97.5	28.23	109.0	33.16
86.5	23.49	98.0	28.44	109.5	33.37
87.0	23.70	98.5	28.66	110.0	33.58
87.5	23.92	99.0	28.87	111.0	34.01
88.0	24.13	99.5	29.09	112.0	34.43
88.5	24.35	100.0	29.30	113.0	34.86
89.0	24.56	100.5	29.52	114.0	35.28
89.5	24.78	101.0	29.73	115.0	35.71
90.0	25.00	101.5	23.95	116.0	36.13
90.5	25.21	102.0	30.16	117.0	36.55
91.0	25.43	102.5	30.37	118.0	36.98
91.5	25.64	103.0	30.59	119.0	37.40
92.0	25.86	103.5	30.80	120.0	37.82
92.5	26.07	104.0	31.02		

Referências

- [1] J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Z. Physica B* **64** (1986) 189.
- [2] W. K. Wu, J. R. Ashburn, C. T. Torng, P. H. Hor, R. L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang e C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [3] M. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi e A. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L209.
- [4] Z. Z. Sheng e A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138.
- [5] M. A. Beno, L. Soderholm, D. W. Capone II, D. G. Hinks, J. D. Jorgensen, I. K. Shuller, C. U. Segre, K. Zhang e J. D. Grace, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1987) 57.
- [6] R. Beyers e T. M. Shaw, *Solid State Phys.* **42** (1989) 135.
- [7] E. D. Specht, C. J. Sparks, A. G. Dhere, J. Brynestad, O. B. Cavin, D. M. Kroeger e H. A. Oye, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7426.
- [8] S. Yamaguchi, K. Terabe, A. Saito, S. Yahagi e Y. Iguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L179.
- [9] N. Nevriya, *Experimental Workshop on "HTSCs"*, Trieste (1989).
- [10] H. J. Scheel e F. Licci, *J. Crystal Growth* **85** (1987) 607.
- [11] N. Nevriya, P. Holba, S. Durcok, D. Zemanová, E. Pollert e A. Trisca, *Physica C* **157** (1989) 334.
- [12] E. Takayama-Muromachi, Y. Matsui e K. Kato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L476.
- [13] Y. Syono, M. Kikuchi, K. Hiraga, H. Arai, Y. Matsui, N. Kobayashi, T. Sasoka e Y. Muto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26** (1987) L498.
- [14] R. Beyers, G. Lim, E. M. Engler, R. J. Savoy, T. M. Shaw, T. R. Dinger, W. J. Gallagher e R. L. Sandstrom, *Appl. Phys. Lett.* **50** (1987) 1918.
- [15] C. S. Pande, A. K. Singh, L. E. Toth, D. U. Gubser e S. A. Wolf, *Phys. Rev. B* **36** (1987) 5669.
- [16] H. A. Hoff, M. Rubinstein, M. S. Osofsky, L. E. Richards e C. S. Pande, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1988) 669.
- [17] D. J. Eaglesham, C. J. Humphreys, N. McN. Alford, W. J. Clegg, M. A. Harmer e J. D. Birchall, *Appl. Phys. Lett.* **51** (1988) 457.
- [18] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Kubo e J. Tabuchi, *Jpn. Appl. Phys.* **26** (1987) L1790.
- [19] Z. Hroi, M. Takano, Y. Ikeda e Y. Bando, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1988) L141.
- [20] M. Sarikaya, R. Kikuchi e I. A. Aksay, *Physica C* **152** (1988) 161.
- [21] U. V. Vandaraju e G. V. Subba Rao, *Studies of Temperature Superconductors* **3** (1989) 229.
- [22] R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. Van Dover, D. W. Murphy, S. Sunshine, T. Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahurak e G. P. Espinosa, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1676.
- [23] F. Licci, H. J. Scheel e T. Besagni, *Physica C* **413** (1988) 153.
- [24] C. T. Lin, W. Zhou, W. Y. Liang, E. Shönherr e H. Bender, *Physica C* **195** (1992) 291.
- [25] L. M. Paulius, B. W. Lee, M. B. Maple e P. K. Tsai, *Physica C* **230** (1994) 255.
- [26] Th. Wolf, W. Goldacker, B. Obst, G. Roth e F. Flükiger, *J. Crystal Growth* **96** (1989) 1010.
- [27] A. Erb, E. Walker e R. Flükiger, *pré-print*.
- [28] U. Welp, S. Fleshler, W. K. Kwok, J. Downey, G. W. Crabtree, H. Claus, A. Erb e G. Müller-Vogt,

- Phys. Rev. B* **47** (1993) 12369.
- [29] M. Z. Cieplak, G. Xiao, C. L. Chien, A. Bakhshai, D. Artymowics, W. Bryden, J. K. Stalick, e J. J. Rhyne, *Phys. Rev. B* **42** (1990) 6200.
- [30] S. N. Barilo, *J. Crystal Growth* **119** (1992) 403.
- [31] S. Elizabeth, G. Dhanaraj, S. V. Bhat e H. L. Bhat, *Journal of Crystal Growth* **121** (1992) 531.
- [32] J.A. Xia, H. T. Ren, Y. Zhao, C. Andrikidis, P. R. Munroe, H. K. Liu e S. S. Dou, *Physica C* **215** (1993) 152.
- [33] G. W. Crabtree, L. M. Paulius, *comunicação por e-mail* (1995) .
- [34] Banco de dados do JCPDF, Joint Committee on Powder Diffraction Files (1988) .
- [35] E. H. Brandt, *Rep. Prog. Phys.* **58** (1995) 1465.
- [36] J. R. Clem e Z. Hao, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 13774.
- [37] A. M. Campbell e J. E. Evetts, *Adv. Phys.* **21** (1972) 199.
- [38] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin e V. M. Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 1125.
- [39] P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962) 309.
- [40] O. F. de Lima, *comunicação particular* (1996) .
- [41] J. P. Wang e W. C. H. Joiner, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1253.
- [42] K. A. Müller, M. Takashige e J. G. Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1143.
- [43] D. R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 1973.
- [44] A. Houghton, R. A. Pelcovitz e A. Sudbø, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 6763.
- [45] E. H. Brandt, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 9153.
- [46] G. Blatter e B. I. Ivlev, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10272.
- [47] W. Y. Shi, C. Ebner e D. Stroud, *Phys. Rev. B* **30** (1984) 134.
- [48] R. L. de Almeida e D. J. Thouless, *J. Phys. A* **11** (1978) 983.
- [49] M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. Lett.* **62** (1989) 1415.
- [50] A. I. Larkin e Yu. N. Ovchinnikov, *J. Low Temp. Phys.* **34** (1979) 409.
- [51] T. Matsushita, T. Fujioshi, K. Toko e K. Yamafuji, *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 56.
- [52] T. Matsushita, E. S. Otabe, M. Kiuchi, B. Ni, T. Hikata e K. Sato, *Physica C* **201** (1992) 151.
- [53] T. Matsushita, *Physica C* **214** (1993) 151.
- [54] R. Andrade Jr, *Tese de Doutorado*, UNICAMP (1995).
- [55] MPMS-5 System Manual, Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA (1990).
- [56] M. A. Avila, *Tese de Mestrado*, UNICAMP (1996).
- [57] Y. Kopelevich e S. Moehlecke, *Physica C* **253** (1995) 325.
- [58] G. Blatter e B. I. Ivlev, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 10272.
- [59] W. K. Kwok, J. Fendric, U. Welp, S. Fleshler, J. Downey, e G. W. Crabtree, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1555.
- [60] M. Tashiki e S. Takahashi, *Solid State Commun.* **70** (1989) 291