UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Processos de Magnetização em Supercondutores do Tipo II: Um Estudo em Monocristal de ErBaCuO com Defeitos Colunares

Marcos de Abreu Avila

Este exemplar corresponde a redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Marcos de Abreu Avila e aprovada pela Comissão Julgadora.
Campinas 15/07/2002.

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

Orientador:

Oscar Ferreira de Lima
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Co-Orientador:

Carlos Rettori
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Campinas, julho de 2001

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

BIBLIOTECA IFGW
UNICAMP

UNICAMP
PÓS
Instituto de Física Gleb Wataghin
C.P. 6165
CEP: 13083-970
Tel. (19) 788-5305
e-mail: secpos@ifi.unicamp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DO SR. **MARCOS DE ABREU AVILA – RA 935768,** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 04 DE JULHO DE 2001.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima (orientador)
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim
Instituto de Física/USP

Prof. Dr. Edson Sardella
DF/Faculdade de Ciências/Unesp/Bauru

Prof. Dr. Iakov Veniaminovich Kopelevich
IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva
IFGW/UNICAMP

UNICAMP 758

À Raquel,

pela parceria em todos os níveis

Sinceros agradecimentos

Aos professores, funcionários, estudantes e amigos dos seguintes grupos e laboratórios, com quem tive o prazer de interagir neste trabalho:

- Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (IFGW)
- Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (IFGW)
- Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais (IFGW)
- Laboratório de Materiais e Dispositivos (IFGW)
- Laboratorio de Bajas Temperaturas (Centro Atómico Bariloche)

Este trabalho foi parcialmente financiado pela FAPESP, CNPq e CAPES.

Lista de Abreviações

HTSC	*high temperature superconductor*
Y123	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Er123	$ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
ErBaCuO	$ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
YSZ	*yttria-stabilized zirconia*
CD	*columnar defects*
LHe	hélio líquido
LN_2	nitrogênio líquido
LMBT	Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (UNICAMP)
GPCM	Grupo de Preparação e Caracterização de Materiais (UNICAMP)
LMD	Laboratório de Materiais e Dispositivos (UNICAMP)
MEV	Microscopia de Varredura Eletrônica
ZFC	*zero field cooled*
FCC	*field cooled, cooling*
FCW	*field cooled, warming*
CW	*clockwise*
CCW	*counter-clockwise*

Resumo

Apresenta-se neste trabalho um estudo do comportamento da magnetização e da rede de vórtices, quando um monocristal supercondutor de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com defeitos colunares sofre rotação em um campo magnético fixo.

Descreve-se os procedimentos usados no desenvolvimento de cadinhos de $BaZrO_3$, e no crescimento de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ neste cadinho e em cadinhos comerciais de Zircônia. Os desenvolvimentos são acompanhados de análises de difração de Raios-X, Microscopia Óptica, e Microscopia de Varredura Eletrônica. Os monocristais crescidos são caracterizados por medidas de magnetização *dc* e susceptibilidade *ac*. Os maiores e melhores cristais obtidos apresentaram tamanhos da ordem de $1\times2mm^2$, transição supercondutora em torno de $90K$ e largura de transição menor do que $1K$. Levanta-se a curva de $H_{C1}(T)$ para os referidos materiais, para efeito de comparação. Introduziu-se Defeitos Colunares em um monocristal de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ através da irradiação por íons de ^{26+}Au com energia de $309MeV$, e a dependência angular da magnetização irreversível deste cristal foi medida através de ciclos de histerese magnética em diversos ângulos.

Desenvolveu-se um procedimento alternativo para estudo da dependência angular da resposta magnética, baseado em rotação da amostra sob campo magnético fixo, que apresenta diversas melhorias em relação ao método tradicional de ciclos de histerese. O procedimento foi modelado por equações que foram verificadas experimentalmente, e o novo método foi discutido em termos das vantagens, limitações e condições de equivalência ao de ciclos de histerese. Aplicou-se este método alternativo no estudo da magnetização irreversível e do efeito *lock-in* de vórtices no monocristal de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com defeitos colunares. Verificou-se experimentalmente a previsão teórica da dependência com $1/H$ do ângulo de *lock-in*, que traz implícito um comportamento do tipo *Bose-glass* da rede de vórtices, com interação de longo alcance entre estes e os defeitos colunares.

Abstract

We present in this work a study of the magnetization and vortex lattice behavior, when a superconducting $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal with columnar defects is rotated under a fixed magnetic field.

We describe the procedures used in the development of $BaZrO_3$ crucibles, and in the growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals using this crucible and also comercial Zirconia ones. The developments were followed by X-Ray diffraction, SEM and Optical Microscopy analyses. Single crystals were characterized by *dc* magnetization and *ac* susceptibility measurements. The largest and best crystals obtained presented sizes of order $1\times2mm^2$, superconducting transition around $90K$ and transition width less than $1K$. The $H_{C1}(T)$ curve for the referred materials was obtained, for comparative purposes. We have introduced Columnar Defects in an $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal, through irradiation by $^{26+}$Au ions with energy $309MeV$, and the angular dependence of the irreversible magnetization of this cristal was measured by magnetic hysteresis loops at several angles.

We have developed an alternate procedure for the study of the angular dependence of the magnetic response, based on sample rotation under a fixed magnetic field, which presents several improvements with respect to the traditional hysteresis loop method. The procedure was modeled through equations which were experimentally verified, and the new method was discussed in terms of advantages, limitations and conditions under which it is equivalent to the hysteresis loops. The new method was applied to the study of irreversible magnetization and vortex lock-in effect on the $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal with columnar defects. We have experimentally verified the theoretical prediction of a $1/H$ dependence of the *lock-in* angle, which implies a *Bose-glass* type behavior of the vortex lattice, with long range interaction between these and the columnar defects.

CAPÍTULO I

Introdução

A descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) no final de 1986, trouxe uma riqueza inesperada de fenômenos ligados ao comportamento dos materiais supercondutores do tipo II no estado misto [Müller 87], onde há a formação da chamada rede de vórtices [Abrikosov 57]. Uma área específica da supercondutividade, chamada Dinâmica de Vórtices, ganhou impulso e ainda hoje, 15 anos depois do início da era dos HTSC, pode-se encontrar milhares de trabalhos publicados todo ano, e uma quantidade significativa de previsões e propriedades que ainda carecem de um estudo experimental comprobatório ou sistemático. Ou seja, a Dinâmica de Vórtices é uma área ativa e em aberto, com muitas possibilidades de avanço tanto na física básica como no desenvolvimento de aplicações práticas das propriedades envolvidas.

A motivação inicial deste trabalho envolvia o estudo das propriedades de aprisionamento intrínseco de fluxóides aos planos cristalinos *ab* de amostras HTSC lamelares, quando o campo magnético está aplicado paralelo a eles [Tashiki 89], e o consequente efeito *lock-in* dos vórtices aos planos, que se manifesta quando o campo está desalinhado com respeito aos planos *ab* [Feinberg 90]. Algumas dificuldades experimentais nos levaram a realizar um estudo semelhante, porém em Defeitos Colunares introduzidos propositalmente na amostra, ao invés dos planos *ab* naturais da rede cristalina. Esta proposta exigia duas condições fundamentais: a obtenção de monocristais de alta qualidade dos materiais a serem estudados, e o desenvolvimento/domínio de um técnica apurada de medição da dependência angular destes monocristais. O texto apresentado aqui será basicamente um relato do trabalho realizado e os principais avanços conseguidos nestas duas rotas.

No Capítulo II apresento uma descrição bastante detalhada dos procedimentos usados (bem sucedidos ou não) no desenvolvimento de cadinhos de $BaZrO_3$ e monocristais de Y123 e Er123. São

apresentadas fórmulas químicas das reações envolvidas, as proporções corretas dos reagentes, os procedimentos de moagem e prensagem, as rampas de temperatura utilizadas, e um acompanhamento dos resultados por difração de raios-x. No caso dos monocristais de Er123 também está incluída uma análise de Microscopia Óptica e de Varredura Eletrônica (MEV).

No Capítulo III apresento as medidas indutivas (magnetização *dc*, susceptibilidade *ac*) realizadas para a caracterização das propriedades supercondutoras básicas dos cristais que conseguimos crescer, como a temperatura de transição supercondutora T_C e a largura de transição ΔT. São discutidas as influências dos procedimentos de crescimento, escolha dos cadinhos, e posterior tratamento térmico de oxigenação, na otimização destas propriedades básicas. Também é apresentada uma análise mais detalhada e inédita da curva de $H_{C1}(T)$ para um cristal de Er123, comparando-a com a mesma curva para o Y123 crescido em condições semelhantes.

O Capítulo IV discute o histórico e as principais características da sub-área de dinâmica de vórtices em cristais com Defeitos Colunares (CD), assim como o procedimento usado na introdução destes defeitos nos nossos cristais de Er123, e o procedimento tradicional de estudo das propriedades destes cristais através de curvas de histerese magnética.

O Capítulo V apresenta e discute em bastante detalhe um novo procedimento alternativo que desenvolvemos para estudo de dependência angular das propriedades supercondutoras, baseado na rotação da amostra sob campo fixo. O comportamento dos vórtices e da resposta magnética da amostra é discutido, assim como as vantagens deste novo procedimento em relação ao tradicional de medidas de histerese. São discutidas também as limitações do procedimento, e as condições em que ele pode ser considerado equivalente às medidas de histerese.

Finalmente, no Capítulo VI, apresento uma primeira aplicação do novo procedimento de rotações a campo fixo, referente ao estudo do efeito de *lock-in* de vórtices aos Defeitos Colunares. Medidas de alta qualidade permitiram a comparação quantitativa de algumas propriedades da magnetização irreversível da amostra com as previsões teóricas propostas na literatura e que ainda careciam de uma comprovação experimental mais sólida.

Neste trabalho não será apresentado de forma aprofundada uma descrição dos equipamentos comerciais de medidas que usamos para realizar as experiências (Quantum Design MPMS-5 SQUID Magnetometer, Quantum Design PPMS), pois estes já foram extensivamente detalhados tanto na minha tese de Mestrado, como nas teses de Mestrado e Doutorado de vários colegas de grupo.

CAPÍTULO II

Preparação de Amostras

1. Escolha de Cadinhos

1.1 Cadinhos de $BaZrO_3$

Uma das maiores dificuldades na obtenção de monocristais puros de Y123 é o fato de que os compostos usados na sua preparação (Y_2O_3, BaO, CuO) são altamente reativos. Eles costumam atacar os cadinhos usados no crescimento do cristal e em conseqüência ocorre a contaminação deste pelo material do cadinho. Há uma vasta literatura publicada na última década a respeito dos tipos de cadinhos que podem ser usados - Platina, Alumina, Zircônia, Ouro, etc. - e suas influências nas propriedades do Y123.

Em 1995, porém, foi desenvolvido um novo tipo de cadinho - Zirconato de Bário ($BaZrO_3$) - que, segundo seus autores [Erb 95], não interage com o fluxo dos reagentes do Y123. Em conseqüência, pode-se obter cristais de tamanho e qualidade bem superior aos anteriores, permitindo inclusive o estudo das propriedades *intrínsecas* do material. Para os estudos que pretendíamos desenvolver, decidimos que era desejável dominar esta nova técnica de crescimento dos cristais de Y123. Infelizmente desenvolvimento descrito aqui não teve como resultado final a obtenção de cristais que pudessem ser utilizados no tema de pesquisa proposto, mas ficam registrados os sucessos parciais obtidos como referência para futuras tentativas.

O composto $BaZrO_3$ foi inicialmente conseguido com colaboradores do FTI de Lorena, que também prensaram os cadinhos na forma de copos cilíndricos com 23*mm* de diâmetro, 35*mm* de

altura e 2*mm* de espessura de parede. Para não ser atacado, o material do cadinho tem que ser bastante denso e ter superfícies lisas. Para isso, o $BaZrO_3$ deve ser recozido a temperaturas em torno de 1700°C e durante cerca de 48 horas. São raros os fornos que podem ser aquecidos acima de 1400°C e ainda têm um boa região de homogeneidade de temperatura, e para realizar este tratamento térmico recorremos a um forno de mufla Lindberg, modelo 51314, do Laboratório de Materiais e Dispositivos (LMD) do nosso Instituto. Este forno pode ser aquecido até 1700°C segundo o fabricante, mas por segurança e para não correr o risco de danificar os elementos aquecedores, só pude levar a temperatura até 1650°C por 20 horas. A rampa de temperatura é mostrada na Figura **II.1**.

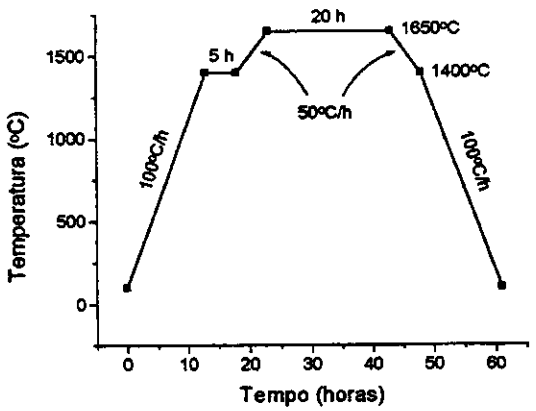

Figura II.1: Tratamento térmico aplicado aos cadinhos de $BaZrO_3$ (BZ1 e BZ2).

Terminado o tratamento, os cadinhos de $BaZrO_3$ resultaram bastante satisfatórios, tendo ganho uma coloração uniforme verde-oliva e, pelo menos visualmente, uma boa compactação. Com o sucesso na obtenção dos cadinhos de $BaZrO_3$ seguimos adiante com a preparação do Y123.

As primeiras tentativas de crescimento de Y123 monocristalino, usando os dois cadinhos de $BaZrO_3$ (BZ1 e BZ2), não foram bem sucedidas. Nas duas tentativas apareceu uma pequena trinca no cadinho, perto da base, e o material acabou vazando por esta. Embora não tenhamos ainda uma idéia clara do que possa ter causado estas trincas, acreditamos que podem ter contribuído um ou mais dos fatores abaixo:

•Formato do cadinho: a sua forma cilíndrica com base reta implica em "cantos" agudos na base, que tendem a ser mais frágeis. Diferenças de espessura entre a base e a lateral também podem contribuir para contração diferencial e consequente trinca.

•Contato com a placa de alumina porosa: O cadinho foi encaixado até cerca de 8*mm* dentro de um furo na placa de alumina que servia para a inclinação do mesmo (ver Figura **II.12**). Este encaixe tem apenas cerca de 0,5*mm* de folga, de modo que a parte inferior do cadinho fica em contato com a placa enquanto a parte superior está em contato com o ar. Isto pode também levar à contração diferencial e consequente trinca.

•Rampa inicial excessivamente rápida: as taxas de variação de temperatura que costuma-se usar com outros cadinhos, de ~200°C/h, talvez sejam excessivas para este material.

•Cadinho estruturalmente inadequado: Como estes cadinhos foram cedidos por outro grupo, não tivemos maiores detalhes sobre a sua preparação e moldagem. Pode ocorrer do material conter impurezas (suscetíveis a ataque dos reagentes) ou que na prensagem tenham resultado pequenas falhas que mais tarde se tornaram pontos fracos.

Sejam quais forem os motivos, o fato é que após estas duas tentativas havíamos perdido os dois cadinhos, sem ter conseguido crescer os cristais. Concluímos que o uso destes cadinhos de $BaZrO_3$ não era de forma alguma trivial e que a melhor alternativa então era desenvolver, nós mesmos, a sua técnica de preparação. Descrevemos a seguir os procedimentos usados no desenvolvimento dos novos cadinhos.

A primeira etapa é a obtenção da fase $BaZrO_3$ a partir de $BaCO_3$ e ZrO_2. Para determinar as proporções corretas dos reagentes pegamos primeiramente as massas atômicas (M) dos elementos envolvidos e calculamos as massas moleculares dos compostos:

Elemento	**M(g)**	**Composto**	**M(g)**
Ba	137,327	$BaCO_3$	197,3362
Zr	91,224	ZrO_2	123,2228
C	12,011	$BaZrO_3$	276,5492
O	15,9994		

A reação envolvida pode ser resumida na seguinte fórmula:

$$BaCO_3 + ZrO_2 \rightarrow BaZrO_3 + (CO_2)_g$$

Para preparar 1g de $BaZrO_3$ é preciso misturar as seguintes quantidades, em gramas, dos reagentes:

$BaCO_3$: $M/M_{BaZrO_3} = 0,7135663$
ZrO_2: $M/M_{BaZrO_3} = 0,4455727$

Encontradas as quantias corretas dos reagentes, para a primeira tentativa misturei 7,136g de $BaCO_3$ e 4,456g de ZrO_2 para um total de 11,592g de pó. Este pó foi colocado em um moinho de bolas feito de ágata e triturado durante 3 etapas de 15 minutos. O pó moído foi colocado em uma matriz de aço cilíndrica com $2cm$ de diâmetro e prensado uniaxialmente com pressão de $5000kgf/cm^2$.

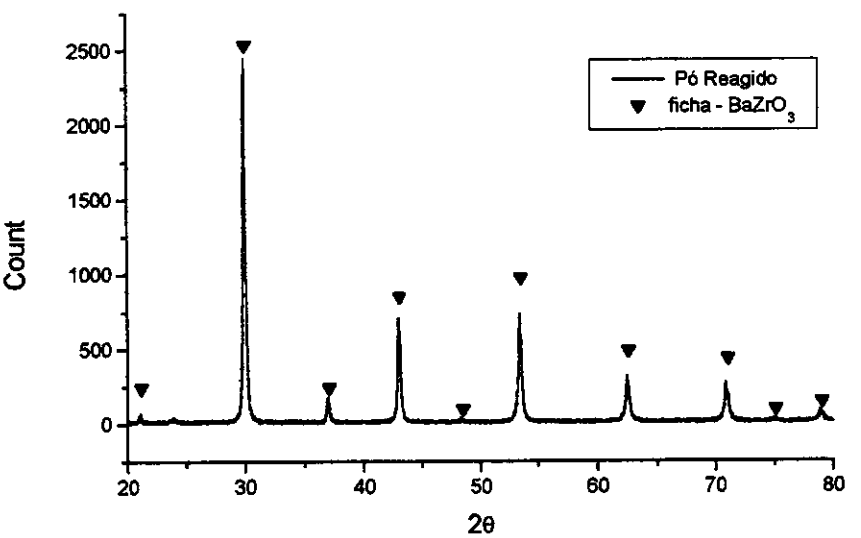

Figura II.2: Difratograma de raios-x do pó resultante após a primeira tentativa de obtenção de $BaZrO_3$. Os triângulos indicam as posições e alturas relativas esperadas para os picos deste material.

Em seguida levei a pastilha ao forno para reação. A rampa usada foi de 100°C/h até 1200°C, permanência nesta temperatura por 24 h e esfriamento também a 100°C/h. A pastilha sinteriza nesta temperatura, perde massa (saída de CO_2) e mantém a cor branca. Os procedimentos de moagem, prensagem e reação foram repetidos para garantir homogeneidade. A pastilha resultante desta segunda reação foi moída por 2 horas e então fiz um difratograma de raios-x do pó para verificar o resultado. Este difratograma é mostrado na Figura **II.2**. Esta figura deixa clara a qualidade do pó obtido, com os picos estreitos nas posições esperadas e não apresentando nenhum outro pico

significante. Com o sucesso do procedimento, passei à preparação de uma quantidade bem maior de material (mas limitado à quantidade de ~100*g* que dispúnhamos do reagente ZrO_2) com vistas à obtenção de pelo menos dois cadinhos e uma tampa. Devido ao tamanho dos nossos moinhos de ágata, só era possível preparar 50*g* de material de cada vez, e pela limitação da matriz para prensagem o pó foi prensado em vários cilindros de ~17*g* cada. Aproveitei também para fazer um registro mais sistemático do processo. Fiz um difratograma dos reagentes misturados (Figura **II.3**), comprovando a pureza do $BaCO_3$ e ZrO_2, e outro após uma reação de 20 h em 1200°C (Figura **II.4**), onde se comprova que a fase $BaZrO_3$ é virtualmente toda formada nesta primeira reação.

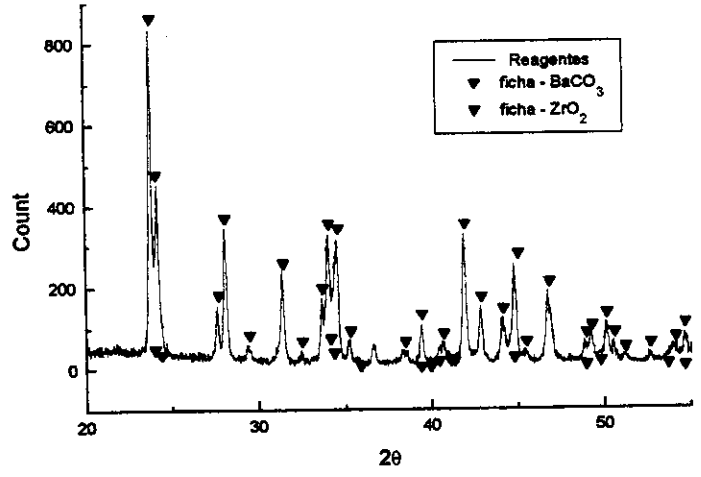

Figura II.3: Difratograma de raios-x da mistura $BaCO_3/ZrO_2$, já na proporção correta para obtenção de $BaZrO_3$. Os triângulos indicam as posições esperadas dos picos de ambos os compostos.

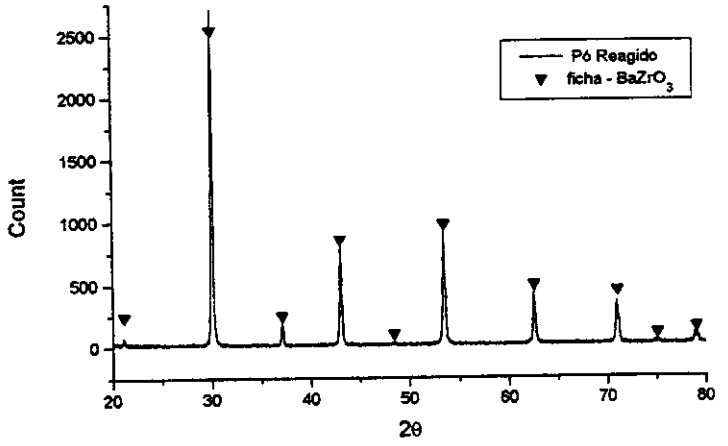

Figura II.4: Difratograma de raios-x do pó resultante após 20 h em 1200°C. Os triângulos indicam as posições e alturas relativas esperadas dos picos para $BaZrO_3$.

Em paralelo à preparação do material, projetamos as peças que serviriam de molde para a prensagem do cadinho em uma prensa isostática do GPCM. Esta era uma área na qual não tínhamos nenhuma experiência prévia, mas pudemos contar com a preciosa ajuda de um colega na parte de moldagem, A. A. Coelho do GPCM, bastante experiente na preparação de cadinhos de diversos materiais. Decidimos por um cadinho em forma de copo com curvas suaves, com diâmetros de 4*cm* na boca e 3*cm* na base, altura de 4*cm* e parede de 4*mm*. Este tamanho é suficiente para comportar pelo menos 50*g* de reagentes de Y123. Foram feitos 3 moldes: um de aço inox polido para a parede interna do cadinho, um de alumínio para moldar a capa de borracha que irá prensar a parede externa do cadinho, e outro de alumínio para a borracha que irá definir a boca do cadinho. A borracha usada foi Elastosil, misturada com 5% de catalisador. Ela foi colocada em vácuo para remoção de bolhas de ar, depois despejada nas formas untadas com detergente e deixada secar por 12 horas.

Enquanto o pó de $BaZrO_3$ estava sendo preparado, conseguimos também um pouco de pó de Zircônia estabilizada com 5% de Ítria (YSZ), material bastante usado em cadinhos para crescimento de Y123 e com ótimos resultados descritos na literatura. Aproveitamos este material para fazer a prensagem com os moldes descritos acima. O pó é colocado aos poucos na forma por um pequeno furo na base, com a ajuda de um funil, e a forma é agitada regularmente para garantir a boa compactação do pó. Este processo leva cerca de 2 horas e o total de material usado é cerca de 55 g.

As primeiras tentativas de prensagem não funcionaram pois o cadinho prensado ou trincava na base ao abrir a forma, ou ficava grudado no molde interno de aço. Somente após 10 tentativas, onde variamos a pressão usada e o método de enchimento da forma e agitação do pó, e suavizamos ainda mais a curvatura da base, é que conseguimos obter com sucesso o cadinho prensado. A pressão final usada foi de $2000 kgf/cm^2$. Usamos também uma matriz clíndrica de aço inox, em prensa uniaxial, para fazer uma tampa para este cadinho.

A experiência com o YSZ foi aproveitada como referência para moldar os cadinhos de $BaZrO_3$. O pó que preparamos deste segundo material era claramente bem mais fino do que o de YSZ e a massa atômica também é maior, de modo que foi necessário usar bem mais material do que para o YSZ, cerca de 90 g. Na terceira tentativa conseguimos moldar um cadinho de $BaZrO_3$, usando $2700 kgf/cm^2$. Preparei ainda mais pó de $BaZrO_3$ com o que restava do reagente ZrO_2, suficiente para completar mais um cadinho e uma tampa.

Moldado com sucesso os cadinhos, passei para a sinterização. O de YSZ foi sinterizado em 1400°C por 24 horas com bom resultado, porém a sua contração foi bastante grande, cerca de 30%, o que pode ser explicado pela baixa compactação do pó original. Mesmo assim, suas dimensões eram suficientes para comportar cerca de $30g$ de reagentes. A tampa de YSZ sofreu uma trinca durante a sinterização mas ainda era aproveitável.

Para sinterizar os dois cadinhos de $BaZrO_3$ (BZ3 e BZ4), utilizamos a mesma rampa de temperatura aplicada nos cadinhos BZ1 e BZ2, ou seja, permanência de 5 horas em 1400°C e em seguida mais 20 h em 1650°C. Como os cadinhos eram bem maiores e ainda tínhamos uma tampa em forma de disco com $\sim 5cm$ de diâmetro, não pudemos usar as placas de alumina que serviram de base para os primeiros dois cadinhos, e tivemos que usar uma placa maior de alumina porosa. Isto acabou se mostrando um erro, pois após a sinterização verificamos que esta placa não suportou o peso dos cadinhos em temperaturas tão altas. Embora não tenha havido reação dos materiais, os cadinhos - que estavam de boca para baixo - acabaram afundando na placa e com o esfriamento soldaram nesta. Fizemos o possível para removê-los com o mínimo de dano, mas o cadinho BZ3 perdeu cerca de $1cm$ de altura, ficando ainda com dimensões suficientes para $\sim 20g$ de reagentes, e o BZ4 quebrou de tal forma que não podia comportar muito material. Nenhum deles era ideal para o crescimento de Y123 que desejávamos e neste momento não dispúnhamos mais do reagente ZrO_2.

Com a perspectiva de demora na importação de mais ZrO_2 puro, nós decidimos investigar um novo desenvolvimento de cadinhos de $BaZrO_3$, utilizando Zircônia estabilizada com Ítria (YSZ) ao invés ZrO_2. Este desenvolvimento foi feito com a colaboração da aluna R. A. Ribeiro, que havia conseguido um pouco deste material junto à Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. O pó de YSZ que possuimos contém 5% em massa de Y_2O_3. Para melhor determinar a influência que este material teria no cadinho, iniciamos as pesquisas preparando pequenas quantidades (10 g) de material com dois procedimentos diferentes. No primeiro (BZY1), repetimos as proporções usadas anteriormente, apenas substituindo ZrO_2 por YSZ. No segundo (BZY2), fizemos as correções necessárias para que o ZrO_2 contido no YSZ estivesse na proporção correta, e portanto o Y_2O_3 ficaria em excesso. Esta correção implica em usar 1,05126316g de YSZ no lugar de cada grama de ZrO_2.

Para comparação inicial, fizemos difratogramas de raios-x de cada um dos pós misturados. Os resultados são mostrados na Figura **II.5**. Em ambos os difratogramas aparecem os picos esperados do $BaCO_3$ e ZrO_2, mas aparece também um pico em cerca de 42° e mais alguns outros picos não indexados, que possivelmente pertencem ao Y_2O_3 (ver Figura **II.10**). Os picos principais do Y_2O_3 (29° e 52°) devem estar sobrepostos aos picos próximos do ZrO_2.

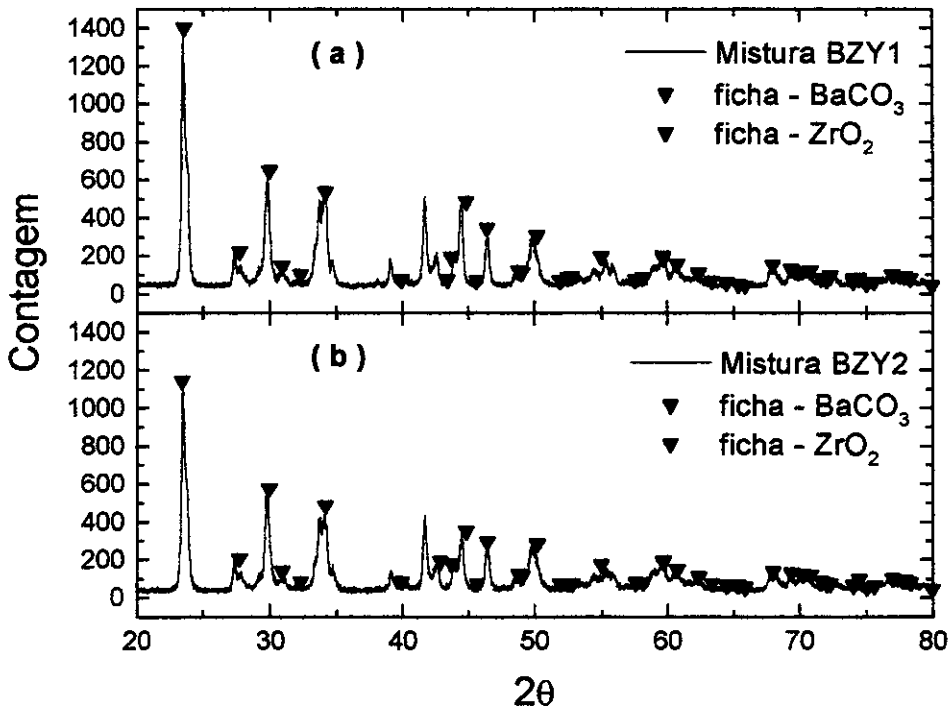

Figura II.5: Difratogramas de raios-x das misturas de reagentes $BaCO_3$ e YSZ: (a) BZY1 – não leva em conta a presença de 5% de Y_2O_3 no YSZ. (b) BZY2 – leva em conta a presença de 5% de Y_2O_3 no YSZ. Os triângulos indicam a posição e altura relativa dos picos de cada material.

Conforme procedimento já detalhado anteriormente, os pós foram misturados em 3 etapas de 15 minutos em moinho de bolas, prensados em pastilha com $5000 kgf/cm^2$ e levados ao forno. A rampa de temperatura foi:

0-1200°C..... 100°C/h

1200°C..... 24 h

1200-0°C..... 100°C/h

Ambas as pastilhas mantiveram a cor branca homogênea e perderam massa devido à saída de CO_2. As pastilhas foram moídas novamente e fizemos difratogramas de raios-x de cada um dos pós resultantes. Estes difratogramas são mostrados na Figura **II.6**.

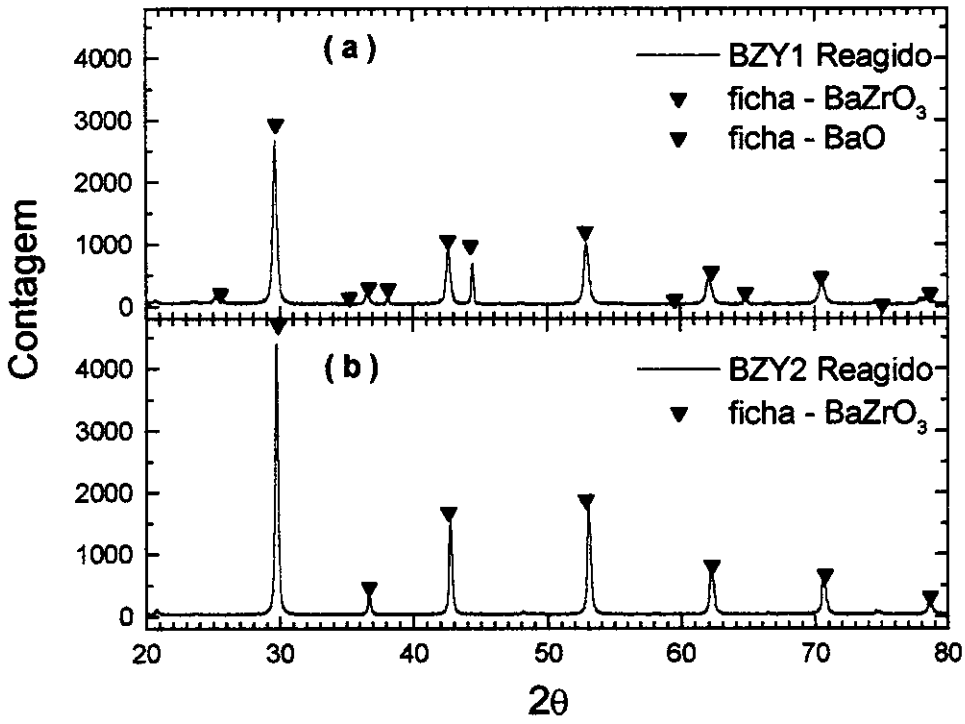

Figura II.6: Difratogramas de raios-x dos pós reagidos: (a) BZY1 e (b) BZY2. Ambos mostram a obtenção da fase $BaZrO_3$, mas o primeiro mostra claramente a presença de BaO. Os triângulos indicam as posições e alturas relativas dos picos de cada composto.

A análise dos difratogramas mostrou que em ambos os casos houve a formação de $BaZrO_3$, mas para o BZY1 a intensidade dos picos deste material foi bem menor. Além disso, para este pó aparecem claramente os picos de BaO, que resulta da calcinação do $BaCO_3$. Isto mostra que a reação de formação do $BaZrO_3$ não foi completa, tendo havido insuficiência de ZrO_2. O difratograma do BZY2 mostrou picos bem mais intensos e nenhum outro pico significativo, de modo que com estes dados ainda não era possível determinar como se comportou o Y_2O_3 nesta reação. Com o sucesso do pó BZY2 decidimos seguir adiante com este procedimento, preparando uma quantidade suficiente para a obtenção de dois cadinhos (BZY3). Devido ao tamanho do nosso moinho de bolas temos que preparar 50g de material de cada vez, que é prensado em pastilhas de ~25g cada. Preparamos um total de 150g de $BaZrO_3$, e acompanhamos novamente o processo com difratogramas de raios-x (Figura **II.7**). Apesar do bom resultado na primeira reação, a moagem e sinterização foi repetida para garantir a homogeneização do material.

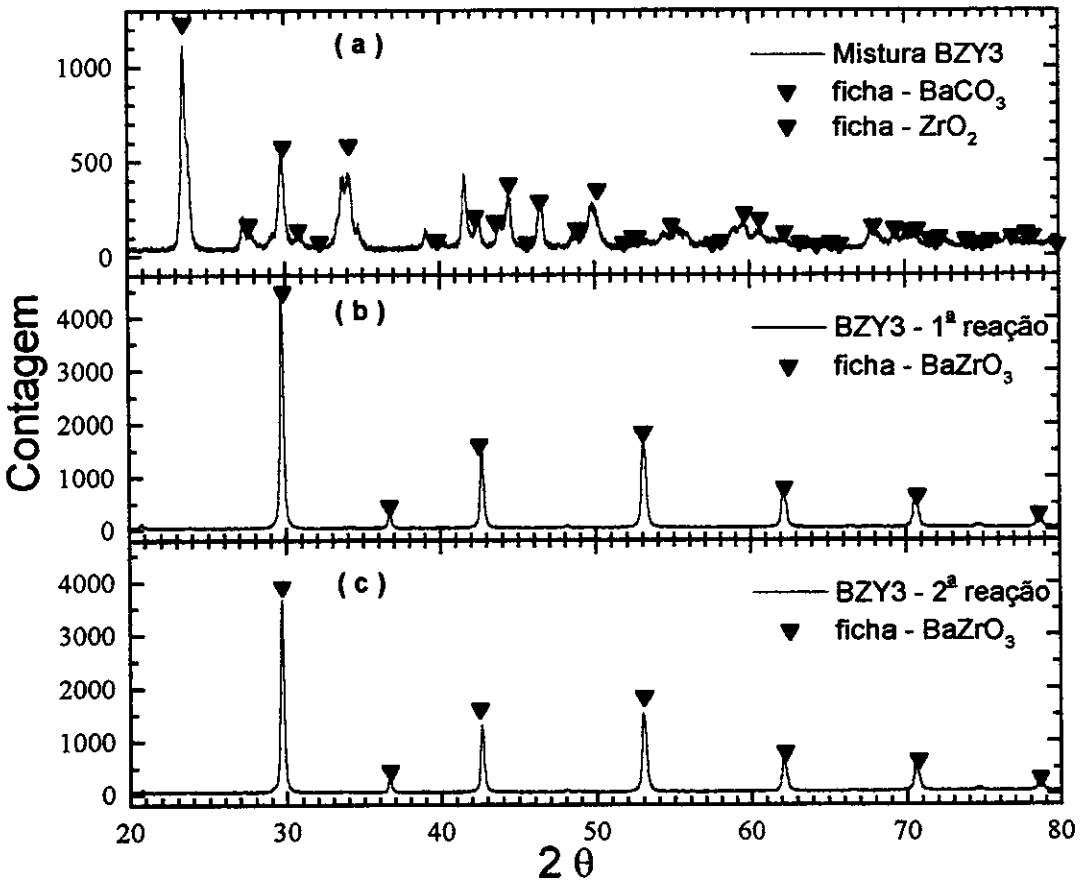

Figura II.7: Difratogramas de raios-x do pó BZY3. (a) mistura dos reagentes $BaCO_3$/YSZ. (b) pó reagido após a primeira sinterização. (c) pó reagido após a segunda sinterização. Os triângulos indicam a posição e altura relativa dos picos de cada material.

Usando os mesmos moldes e procedimentos descritos anteriormente, moldamos com sucesso dois cadinhos com cerca de 60g cada, em prensa isostática com $2700 kgf/cm^2$.

Para a sinterização final dos cadinhos, restava apenas encontrar uma base que pudesse suportar o peso deles em altas temperaturas, já que a base do forno de 1700°C não havia resistido à tentativa anterior. Importamos junto à empresa americana *Coors* uma série de cadinhos, barcas e bandejas de alumina de alta densidade, e escolhemos uma bandeja grande como base para colocarmos os dois cadinhos de boca para baixo dentro dela.

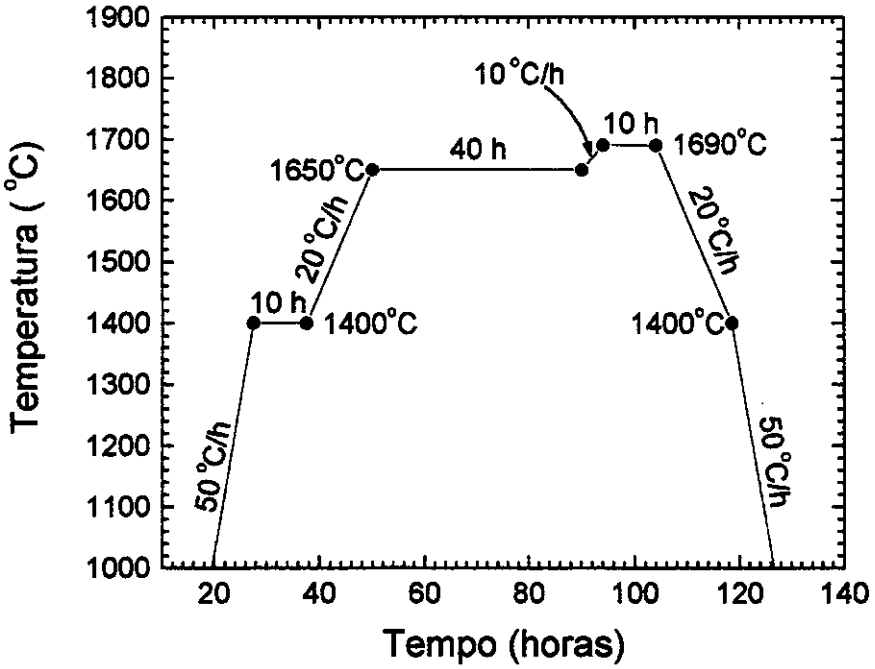

Figura II.8: Rampa de temperatura usada para sinterização dos cadinhos BZY3 e BZY4.

Além da nova base, também obtive permissão para levar o forno de 1700°C até bem próximo do seu limite, já que uma cotação obtida junto à representante do forno (Lindberg), mostrou que tanto os preços das peças de reposição deste forno quanto o tempo de importação das mesmas são razoáveis. Adotamos então uma rampa de temperatura diferente, mostrada na Figura **II.8**. Nesta rampa usamos uma velocidade de aquecimento máxima de 50°C/h, e após 40 horas em 1650°C levamos a temperatura até 1690°C por 10 horas. Terminado este tratamento, os cadinhos foram sinterizados com sucesso, apresentando a característica coloração verde-oliva. A bandeja de alumina suportou bem o peso dos cadinhos e não reagiu com eles. A Figura **II.9** mostra uma fotografia dos dois cadinhos e da bandeja usada, após a sinterização.

Existiam ainda alguns detalhes a serem observados. Nota-se na Figura **II.9** que em ambos os cadinhos, mas principalmente no da esquerda (BZY3A), há uma região mais escura na parte superior. Esta região também parece ser mais lisa, o que indicaria uma melhor densificação nesta região. Como os cadinhos estavam de boca para baixo, esta melhor densificação pode ter sido resultante do próprio peso do cadinho, e acreditamos que nestas regiões tenhamos chegado bastante próximos da situação ideal deste material. Como a densificação do cadinho é uma característica

muito importante para o posterior uso no crescimento de cristais, decidimos que ao invés de usá-los imediatamente seria preferivel levá-los novamente ao forno para permanecer mais tempo em 1700°C.

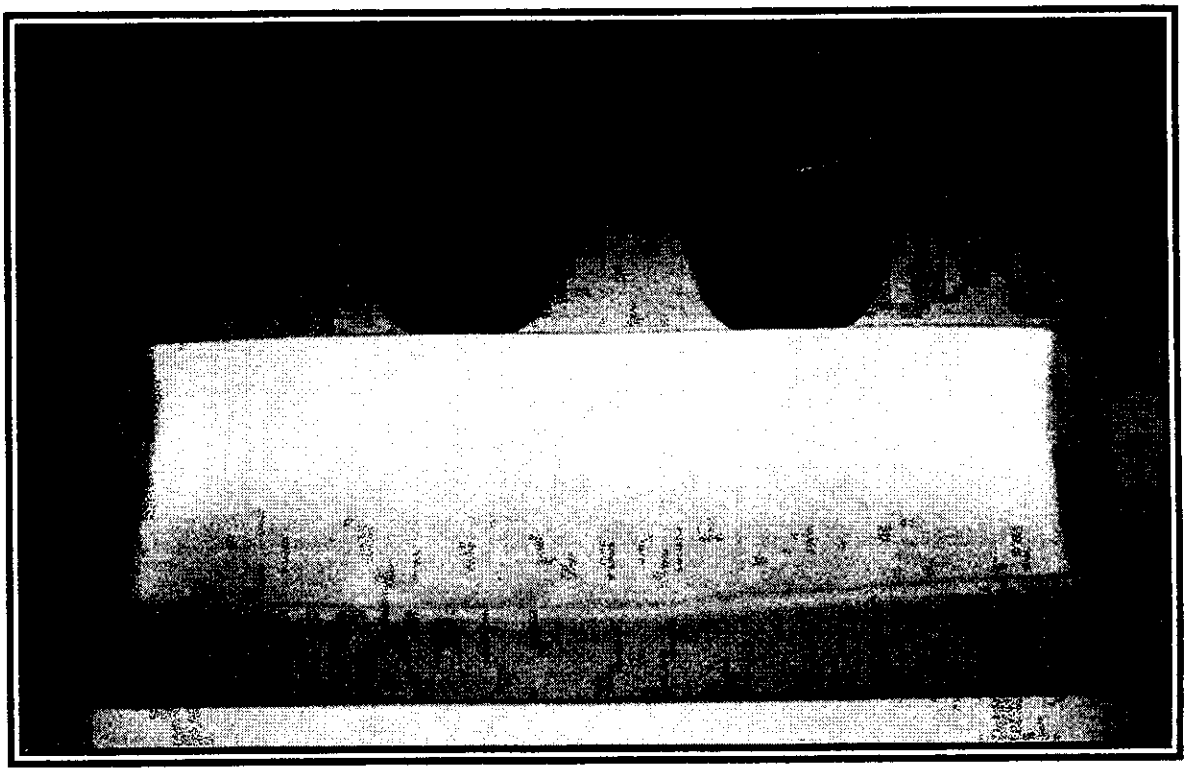

Figura II.9: Fotografia dos cadinhos BZY3A e BZY3B, juntamente com a bandeja de alumina usada como base para a sinterização dos mesmos.

Outro resultado interessante foi o aparecimento de algumas manchas brancas espalhadas pelos cadinhos. Isto não havia sido observado nos cadinhos anteriores. Conseguimos, com uma pinça, raspar uma quantidade pequena deste material, mas suficiente para analisá-lo com raios-x. O difratograma é mostrado na Figura **II.10**, e demonstra claramente que estas regiões são compostas de Y_2O_3. Esta é uma confirmação de que este composto é inerte no processo de formação do $BaZrO_3$, e no tratamento de sinterização final do cadinho acaba sendo segregado em ilhas dentro da matriz de $BaZrO_3$. Embora este resultado seja positivo, resta ainda verificar a influência destas ilhas durante o crescimento dos cristais. O excesso de Y_2O_3 certamente não contamina os cristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pois é um dos reagentes usados na sua preparação, e também não deve prejudicar o

crescimento, pois as proporções dos reagentes no método de crescimento em fluxo possui uma boa flexibilidade.

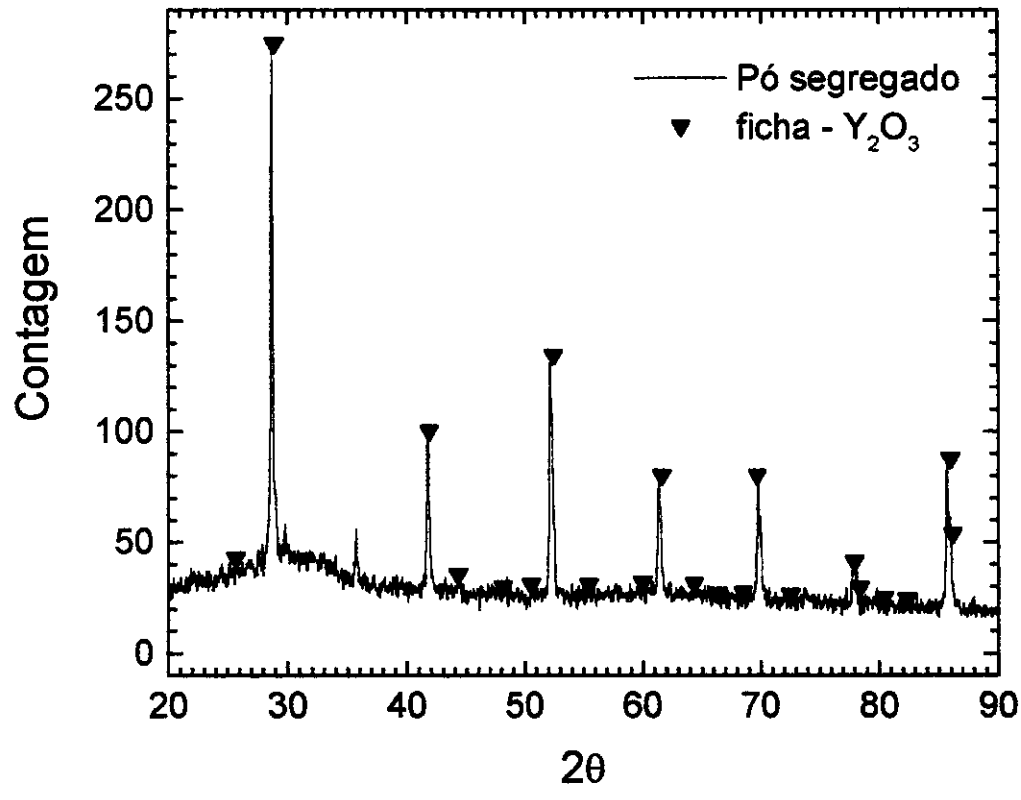

Figura II.10: Difratograma de raios-x do pó segregado retirado dos cadinhos BZY3A e BZY3B. A contagem foi baixa devido à pequena quantidade de material disponível. Os triângulos indicam a posição e altura relativa dos picos do Y_2O_3.

1.2 Cadinhos de YSZ

Como descrevemos, tínhamos conseguido sinterizar um cadinho de YSZ e uma tampa, que apresentou uma trinca mas ainda era aproveitável. Enquanto aguardávamos as condições para seguir adiante o desenvolvimento dos cadinhos de $BaZrO_3$, decidimos realizar uma tentativa de crescer cristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com este cadinho de YSZ. Infelizmente, na etapa de calcinação do fluxo este cadinho acabou trincando em diversas partes, inviabilizando o seu uso. Sabemos que a zircônia

sofre uma mudança estrutural em altas temperaturas, passado de uma estrutura monoclínica para ortorrômbica, o que impede a utilização deste material puro como cadinho pois esta transformação provoca trincas. A adição de Y_2O_3 tem exatamente a função de estabilizar a zircônia, impedindo esta mudança de fase. Uma hipótese levantada é que, como o Y_2O_3 é um dos reagentes na preparação do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, o material calcinado tenha extraído do cadinho um pouco de Y_2O_3, desestabilizando-o. Existem porém muitos relatos na literatura de crescimento de cristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com cadinhos de YSZ. Acreditamos portanto que nos deparamos novamente com um problema de densificação. De qualquer forma, quando estávamos importando os cadinhos de alumina da *Coors* descobrimos que esta companhia também fornecia os mesmos cadinhos feitos em YSZ, por preços razoáveis. Acabamos encomendando diversos cadinhos, alguns inclusive com tampa, que se mostraram de ótima qualidade. Com isso decidimos abandonar o desenvolvimento deste tipo de cadinho e usar os equivalentes comerciais.

Os cadinhos BZY1 e BZY2, que estavam em tratamento para aumentar a densificação, acabaram não apresentando melhora significativa. Nesta mesma época, recebemos uma visita do Dr. M. Daeumling, que havia trabalho junto com A. Erb no desenvolvimento original dos cadinhos de $BaZrO_3$, e aprendemos que com este material a densificação tende a saturar em um valor que depende bastante da granulometria do pó inicialmente usado na moldagem do cadinho. Assim, se os grãos não tiverem um diâmetro médio menor do que $1\mu m$, o cadinho não atinge a densificação satisfatória mesmo que se use longos tempos de tratamento térmico. Além disso, mais uma vez apareceram algumas trincas no cadinho, o que pode ter sido devido a um erro operacional (a porta do forno foi aberta com a temperatura de 125°C). Como estes cadinhos já apresentavam a característica de inomogeneidade pela presença de ilhas de Y_2O_3, decidimos que não valia o esforço de investir no crescimento de cristais com estes cadinhos.

O desenvolvimento dos cadinhos de $BaZrO_3$ acabou ficando prejudicado, principalmente devido à falta do reagente ZrO_2 puro. O nosso estoque tinha acabado e nenhum dos outros laboratórios locais que procuramos o possuía, portanto havíamos encomendado-o em uma importação junto com uma série de reagentes necessários ao nosso trabalho. Acabamos recebendo todos os reagentes desta encomenda, menos o ZrO_2. Descobrimos que este material é classificado como estratégico pelo governo americano (aparentemente ele é usado em reatores nucleares), e portanto sua exportação tinha que passar por análises dos órgãos competentes naquele país. Estes

procedimentos acabaram demorando quase 6 meses, ao longo dos quais tivemos que renovar 4 vezes o pedido de importação, até finalmente conseguirmos receber 2 kg de ZrO_2 - 99% e 100g de ZrO_2 - 99,99%.

Com a visita do Dr. Daeumling, pudemos discutir algumas idéias sobre como proceder para melhorar a qualidade dos cadinhos de $BaZrO_3$, como por exemplo a moagem e seleção extremamente cuidadosa da granulometria do pó usado. Porém, por questões de tempo e andamento do trabalho de doutorado, decidimos baixar a prioridade no desenvolvimento destes cadinhos e dar seguimento ao estudo de crescimento de monocristais usando os 3 cadinhos comerciais de YSZ que importamos. Os detalhes do crescimento dos cristais serão descritos na seção seguinte.

2. Crescimento de Cristais

2.1 Y123 Cerâmico

A primeira meta com relação ao crescimento de amostras foi a de tomar familiaridade com os materiais e procedimentos usados na preparação de HTSC's pois, apesar de ter trabalhado em supercondutividade durante o Mestrado, estudei somente os metais convencionais (Nb, NbTi, Ta) e com amostras já prontas. Decidimos para isso iniciar com a preparação de pastilhas cerâmicas supercondutoras de Y123, o que além de ser um bom e instrutivo "exercício" experimental, pode ser usado posteriormente como material precursor para o crescimento de monocristais.

A técnica escolhida foi a de sinterização em estado sólido, onde os reagentes Y_2O_3, $BaCO_3$ e CuO são misturados, com quantidades tais que os elementos Y:Ba:Cu aparecem na proporção 1:2:3, e levados até um pouco abaixo do ponto onde eles começam a fundir (970°C) para reagirem ainda no estado sólido. Para determinar as proporções corretas dos reagentes precisamos tomar primeiramente as massas atômicas (M) dos elementos envolvidos e calcular as massas moleculares dos compostos:

Elemento	**M(g)**	**Composto**	**M(g)**
Y	88,90585	Y_2O_3	225,8099
Ba	137,327	$BaCO_3$	197,3362
Cu	63,546	CuO	79,5454
O	15,9994	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	666,19635

C 12,011

A reação envolvida pode ser resumida na seguinte fórmula:

$$\frac{1}{2}Y_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO + \frac{1}{4}(O_2)_g \rightarrow YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 2(CO_2)_g + \frac{\delta}{2}(O_2)_g .$$

Esta fórmula deixa clara a necessidade da reação ocorrer em atmosfera de O_2, pois na ausência deste o máximo valor possível de oxigênio no Y123 é 6,5 e o material não é supercondutor abaixo desta quantidade. Para preparar 1g de Y123 precisamos misturar as seguintes quantidades, em gramas, dos reagentes:

Y_2O_3:	$0,5 \times M/M_{Y123} = 0,1694776$
$BaCO_3$:	$2 \times M/M_{Y123} = 0,5924289$
CuO:	$3 \times M/M_{Y123} = 0,3582084$

Encontradas as quantias corretas dos reagentes, para a primeira tentativa foram misturados 1,812g de Y_2O_3, 7,188g de $BaCO_3$ e 3,840g de CuO para um total de 12,840g de pó. Este pó foi colocado em um moinho de bolas feito de ágata e triturado durante 3 etapas de 15 minutos, entre as quais o pó foi mexido com uma espátula para descolar do fundo. A mistura final obtida é de cor homogênea cinza e feita de grãos extremamente finos. Este pó foi colocado em uma matriz de aço cilíndrica com 2cm de diâmetro e prensado com pressão de 5000kgf/cm^2.

A etapa seguinte do procedimento é a calcinação. Usa-se $BaCO_3$ em vez de BaO como reagente porque o segundo é altamente higroscópico, tornando difícil a medida correta da verdadeira quantidade de Ba que entra na reação. Nesta etapa então a mistura foi levada até cerca de 850°C, permitindo a eliminação do carbono da mistura na forma de CO_2. A pastilha foi quebrada em alguns pedaços para caber no cadinho de $BaZrO_3$, cujo diâmetro interno é um pouco menor, e este foi colocado no forno de mufla do GPCM. Este forno não possui controlador de temperatura capaz de realizar rampas, nem leitor confiável de temperatura, portanto tive que inserir um termopar junto com a amostra para acompanhar o tratamento. A temperatura foi levada até 840°C durante 10 horas e o forno desligado em seguida para esfriamento. Os pedaços de material adquirem uma coloração cinza escuro após este tratamento. Eles foram triturados novamente no moinho de bolas, prensados em pastilha que foi quebrada em pedaços e colocados novamente no cadinho, seguindo os mesmo procedimentos descritos anteriormente. A etapa seguinte requer atmosfera de O_2, para a qual

foi necessário montar um novo forno no LMBT. Este material ficou guardado no dessecador durante várias semanas enquanto montei o nosso forno tubular.

Terminada a montagem do forno, passei à primeira etapa de sinterização. Aqui o material é levado até ~950°C durante várias horas para haver reação em estado sólido. A rampa de temperatura usada foi a seguinte:

120-800°C..... 400°C/h
800-900°C..... 100°C/h
900-950°C..... 50°C/h
950°C..... 15 h
950-120°C..... 300°C/h

O material adquiriu após esta etapa uma coloração negra, mas apareceram alguns indícios da chamada fase verde (Y213) na superfície. Seguindo procedimentos iguais aos anteriores, o material foi triturado, prensado, quebrado e colocado novamente no cadinho para a segunda sinterização. Esta última etapa foi feita semelhante à anterior, porém com rampas mais lentas para melhorar a oxigenação:

120-700°C..... 400°C/h
700-800°C..... 200°C/h
800-900°C..... 100°C/h
900-950°C..... 50°C/h
950°C..... 15 h
950-750°C..... 100°C/h
750-500°C..... 50°C/h
500-120°C..... inércia

Durante este tratamento percebi que a válvula de oxigênio não estava conseguindo manter um fluxo constante, e requeria ajustes regulares. Em vários momentos, porém, o tubo ficou com uma atmosfera estática, sem fluxo. Para testar o resultado do procedimento, mergulhei os pedaços da pastilha em LN_2 e aproximei um pequeno ímã para ver se havia interação entre eles. A amostra, porém, não deu nenhum sinal de estar expulsando campo. Devido às dificuldades que apareceram com a etapa de calcinação, achamos que a causa do insucesso poderia estar ali, pois se esta etapa for mal realizada podem precipitar carbonatos dos elementos reagentes que contaminam a amostra. Decidimos então começar novamente, usando somente o nosso forno para todas as etapas e com cuidado redobrado em cada procedimento para evitar erro ou contaminação.

Nesta segunda tentativa foram misturados 1,695*g* de Y_2O_3, 5,925*g* de $BaCO_3$ e 3,584*g* de CuO para um total de 11,124*g* de pó. Este foi triturado no moinho de bolas em 3 etapas de 5 min. Para facilitar a saída do CO_2, ao invés de prensar em pastilha, apenas compactei o pó no cadinho. A rampa usada na calcinação foi:

120-800°C..... 150°C/h
800-850°C..... 50°C/h
850°C..... 15 h
850-120°C..... 150°C/h

Foram feitas então as 3 etapas de moagem, a prensagem em 5000kgf/cm^2 e a quebra da pastilha, e então levada ao forno para a primeira sinterização, bem mais lenta do que a anterior:

150-900°C..... 150°C/h
900-950°C..... 50°C/h
950°C..... 18 h
950-450°C..... 50°C/h
450-150°C..... 150°C/h

Desta vez não apareceu nenhum indício da fase verde. Mais 3 moagens e uma prensagem e foi feita a segunda sinterização, igual à primeira exceto com 25 h em 950°C. Após esta etapa mergulhei os pedaços em LN2 e aproximei o ímã, no entanto esta amostra também não deu nenhum sinal de estar expulsando campo. Certos de que não havia ocorrido erro nos procedimentos, resolvemos fazer um difratograma de raios-x no pó (Figura **II.11**) para verificar se a fase 123 estava presente e se havia alguma outra junto com ela. Nosso equipamento de raios-x estava com problemas de baixa sensibilidade de leitura na época, mas o difratograma obtido permitiu encontrar os 10 principais picos do Y123 [Cava 87].

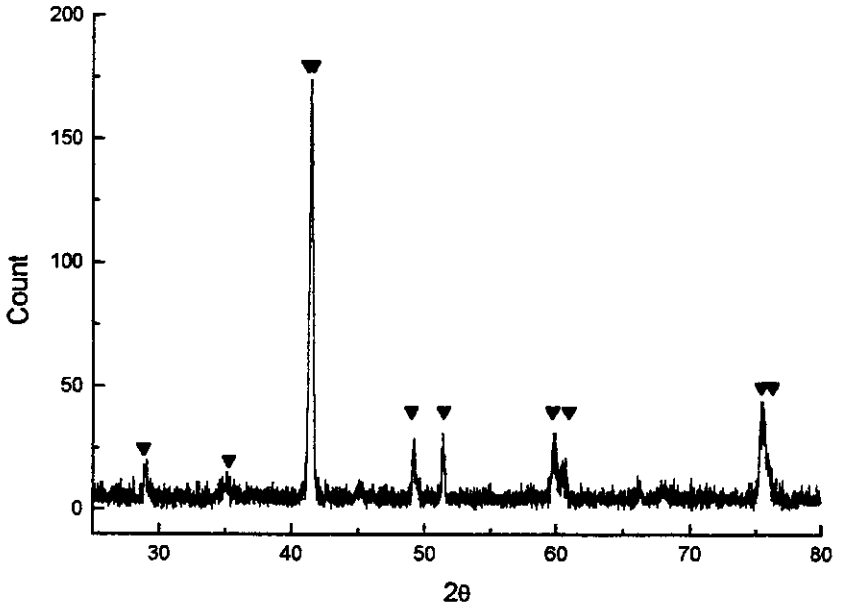

Figura II.11: Difratograma do material obtido na segunda tentativa. Os triângulos indicam as posições dos 10 principais picos do Y123.

A fase, portanto, havia sido conseguida e não havia indício de contaminação, pelo menos em quantidade significativa. Nossa atenção se voltou para a falta de oxigenação do material, a provável causa de ele não estar superconduzindo. Mais ou menos nesta época o forno de mufla do LMD, o único adequado para o crescimento dos monocristais, tornou-se novamente disponível para nós, e decidimos então seguir dois caminhos paralelos: considerando que a falta de oxigênio no Y123 precursor não é fatal para o crescimento dos cristais (ele pode ser oxigenado novamente durante as próximas etapas), usamos o material desta segunda tentativa para iniciar o procedimento de crescimento dos monocristais (que será discutido mais adiante) e ao mesmo tempo iniciamos uma nova tentativa de obtenção da pastilha supercondutora. Troquei a válvula de oxigênio no nosso forno por uma nova, permitindo um controle bem melhor do fluxo, e iniciei a terceira tentativa com a principal diferença de usar atmosfera de O_2 desde a calcinação e uma pausa de 5 horas em 400 ou 450°C no esfriamento de cada rampa. Como esta foi bem sucedida, está organizada na página seguinte para que o procedimento possa ser facilmente consultado em futuras tentativas por outros interessados. A pastilha obtida após realizar o procedimento descrito na página seguinte expulsou muito bem o campo em $77K$, levitando a cerca de $8mm$ de altura o imã de SmCo.

Sinterização de Pastilha Cerâmica de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

A) Reagentes p/ 10*g* de Y123:

Y_2O_3	1,695 g
$BaCO_3$	5,924 g
CuO	3,582 g

B) Moagem I: 3 etapas de 6 minutos em moinho de ágata com 6 bolas. Desprendeu-se o pó das paredes com espátula entre cada etapa.

C) Prensagem I: Compactou-se o pó manualmente no cadinho.

D) Calcinação: Realizada em atmosfera de fluxo de O_2. Rampa utilizada:

150-800°C ..... 150°C/h

800-850°C ..... 50°C/h

850°C ..... 20 h

850-450°C ..... 50°C/h

450°C ..... 5 h

450-150°C ..... 50°C/h

E) Moagem II: idem Moagem I

F) Prensagem II: Em matriz de aço cilíndrica, 5000kgf/cm^2.

G) Sinterização I: Em atmosfera de fluxo de O_2. Rampa utilizada:

150-900°C ..... 150°C/h

900-950°C ..... 50°C/h

950°C ..... 24 h

950-400°C ..... 50°C/h

400°C ..... 5 h

400-150°C ..... 50°C/h

H) Moagem III: idem Moagem I

I) Prensagem III: idem Prensagem II

J) Sinterização II: idem Sinterização I

2.2 Y123 Monocristalino

A técnica de crescimento de monocristais de Y123 que tem obtido melhores resultados é a de nucleação e crescimento em fluxo, onde se adiciona um excesso dos reagentes BaO e CuO e leva-se a temperatura até cerca de 1000°C, onde todos os reagentes fundem. Em seguida esfria-se lentamente até 970°C e os cristais se formam no meio deste fluxo líquido. Usando o Y123 cerâmico como precursor, precisamos primeiramente alterar a sua composição, da proporção Y:Ba:Cu de 1:2:3 para 1:P:Q, onde P e Q podem assumir diversos valores. A proporção que escolhemos foi de 1:6:18, baseado em resultados de Lin *et al.* [Lin 92]. A fórmula geral para esta mudança de proporção é:

$$\frac{m_{BaCO_3}}{m_{Y123}} = (P-2)\frac{M_{BaCO_3}}{M_{Y123}} \qquad \frac{m_{CuO}}{m_{Y123}} = (Q-3)\frac{M_{CuO}}{M_{Y123}}$$

Onde "m" se refere às massas dos compostos e "M" às respectivas massas atômicas. Partí então de 3,000g de Y123 cerâmico (obtido na segunda tentativa) e juntei 3,554g de $BaCO_3$ e 5,373g de CuO. O pó foi triturado em 3 etapas no moinho de bolas, compactado no cadinho e levado para calcinação, usando a rampa:

150-800°C..... 150°C/h
800-850°C..... 50°C/h
850°C..... 20 h
850-350°C..... 50°C/h
350-150°C..... 150°C/h

Para a etapa de crescimento dos cristais, decidimos fazer uma montagem especial no forno, semelhante à descrita por Erb *et al.* [Erb 95]. A idéia básica é criar, em um ponto da parede lateral do cadinho, um gradiente de temperatura para favorecer a nucleação dos cristais naquele local. Os cristais então crescem colados na parede, e antes de esfriar inclina-se o cadinho para que o fluxo se solidifique do outro lado, deixando os cristais livres para serem retirados no fim do tratamento. Para isso preparei um sistema com 2 tubos de quartzo com 3 e 6mm de diâmetro externo. O tubo maior foi fechado em uma das pontas e o menor inserido dentro dele. O conjunto foi inserido no forno através de um furo que fizemos na parede traseira, sendo que as duas pontas abertas dos tubos permanecem do lado de fora. Conectando um fluxo de N_2 no tubo menor, ele conduz este gás até a ponta do tubo maior e o N_2 retorna por este até o lado de fora. Pode-se com isso criar, através do

controle do fluxo de N_2, um ponto frio dentro do forno sem alterar a sua atmosfera. O ideal seria circular água corrente, mas o LMD não dispõe de circuito de água apropriado para isso.

A ponta fechada do tubo maior deve então ser encostada na parede lateral do cadinho para criar um ponto frio. A montagem que desenvolvemos consiste de uma placa de alumina porosa cortada conforme mostra a Figura **II.12**. Um furo na parte superior permite encaixar o cadinho, e a peça foi dimensionada de tal maneira que, com o cadinho, ela possui duas posições de equilíbrio. Ao empurrar o cadinho com a ponta do tubo de quartzo, a peça simplesmente passa de uma posição de equilíbrio para a outra, de maneira suave. Por segurança acrescentei ainda um laço de fio de platina em torno do cadinho e preso ao tubo de quartzo.

Coloquei cerca de 10*g* de material no primeiro cadinho cedido pelo grupo do FTI (BZ1). Montei uma base de alumina com um buraco para encaixar o cadinho, e com um formato que permite a inclinação do conjunto, empurrando o cadinho com um tubo de quartzo inserido no forno.

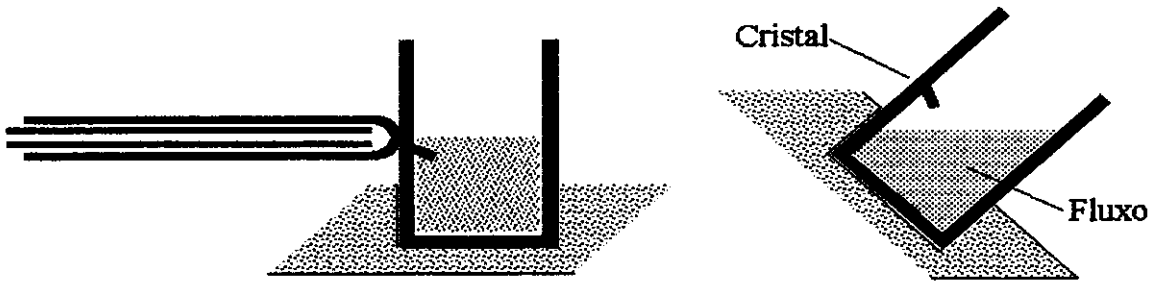

Figura II.12: Montagem para crescimento de cristais com inclinação do cadinho.

No tubo de quartzo duplo fiz circular N_2 frio para criar um gradiente de temperatura no cadinho. Instalei um termopar de Cromel-Alumel no local de contato para monitorar este gradiente. A rampa de temperatura escolhida foi bastante semelhante à que foi usada por R. A. Ribeiro para crescimento em cadinho de alumina [Ribeiro 96]:

1) Leva-se a amostra a 100°C/h até 1000°C, permanecendo por 15 h.
2) Esfriamento a 0,3°C/h até 972°C e ativamento do fluxo de N_2.
3) Realização de quatro oscilações de temperatura, aquecendo a 10°C/h até 980, 978, 976 e 974°C respectivamente, sempre resfriando até 972°C a 0,3°C/h.
4) Esfriamento até 970°C a 0,3°C/h e permanência nesta temperatura por 30 horas, inclinando o cadinho no final.
5) Esfriamento a 10°C/h até 500°C e em seguida a 50°C/h até a temperatura ambiente.

Este processo tem uma duração total de 12 dias. Logo na primeira etapa o termopar rompeu-se dentro do forno, e não pude mais acompanhar o gradiente de temperatura. Houve também uma queda de força nesta etapa que nos obrigou a esfriar o forno até até 800°C e na volta levamos a temperatura para 1000°C por mais 2 horas. Como já mencionado na seção anterior, esta tentativa não deu resultado pois apareceu uma trinca na base do cadinho, logo abaixo do ponto de contato do tubo de quartzo. Boa parte do material acabou vazando e grudando o cadinho na base de alumina, que teve que ser quebrada para a remoção do cadinho.

Para a segunda tentativa, fiz mais pó de Y123, preparei o fluxo 1:6:18, construímos uma nova base de alumina e coloquei o outro cadinho cedido pelo grupo do FTI (BZ2). Com a suspeita de que tivesse sido o excesso de gradiente de temperatura a causa da trinca no primeiro cadinho, decidimos não usar mais o fluxo de N_2. Apenas encostamos o tubo no cadinho, o que já causa um pequeno gradiente, já que o tubo passa para o lado de fora do forno. Percebemos também que a quantidade de material que estes cadinhos comportavam era pequena, e decidimos encurtar um pouco o tempo total do processo. As mudanças foram o aumento da taxa de resfriamento para 0,5°C/h na etapa 2 e a remoção da segunda oscilação na etapa 3, reduzindo o tempo total para 9 dias. Infelizmente, o cadinho BZ2 também sofreu uma grande trinca na base, e com a perda dos dois cadinhos decidimos desenvolver nós mesmos a técnica de produção destes, descrito na seção anterior.

A trinca do cadinho BZ1, porém, era pequena o suficiente para ainda permitir o aproveitamento deste, desde que ele fosse inclinado de tal forma que a trinca ficasse nivelada com a boca do cadinho. Resolvemos então realizar esta tentativa em paralelo ao desenvolvimento dos cadinhos, e foi justamente esta tentativa que deu o melhor resultado dentre aquelas feitas com cadinhos de $BaZrO_3$. Para este procedimento, decidimos usar uma rampa de temperatura baseada no crescimento em cadinhos de folha de ouro realizada anteriormente por R. A. Ribeiro [Ribeiro 96]. Esta rampa é bastante rápida pois o ouro derrete lentamente nas altas temperaturas usadas, mas foi o processo que gerou as melhores amostras crescidas anteriormente no nosso laboratório. Preparei mais material precursor, coloquei cerca de 6*g* no cadinho e este foi apoiado em cadinhos de alumina para ficar na posição descrita acima. A rampa usada foi:

1) Aquecimento a 250°C/h até 970°C, permanecendo por 1 h.
2) Esfriamento a 10°C/h até 960°C e 20°C/h até 400°C.
3) Esfriamento a 150°C/h até a temperatura ambiente.

Este processo leva apenas 36 horas. Como não houve mudança de posição do cadinho durante o processo, qualquer cristal que tivesse crescido estaria imerso em fluxo solidificado, de modo que foi necessário quebrar o cadinho para removê-los. De fato, com este procedimento consegui obter vários cristais. Eles são pequenos ($\sim 0{,}1 \times 0{,}1 mm$) porém com faces bastante brilhantes, livres de fluxo e com grande densidade de *twins*, vistos em microscópio com luz polarizada. Uma das amostras foi escolhida para caracterização que será detalhada no capítulo seguinte. Esta caracterização mostrou que a amostra não havia atingido o nível de qualidade desejado para as nossas pesquisas.

Pelas dificuldades encontradas no desenvolvimento dos cadinhos de $BaZrO_3$ e com os fornos, o desenvolvimento de cristais de Y123 com este cadinho ficou bastante prejudicado. A única tentativa que pudemos fazer foi aproveitando a sinterização bem sucedida do cadinho de YSZ. Usando este cadinho, iniciamos os procedimentos costumeiros de preparação do material, conforme já descrito:

1. Mistura dos reagentes Y_2O_3, $BaCO_3$ e CuO na proporção adequada para obtenção de Y123 policristalino (1:2:3).
2. Moagem e prensagem dos reagentes em pastilhas.
3. Calcinação em 850°C por 15 h.
4. Nova moagem e prensagem em pastilhas.
5. Sinterização em 950°C por 30 h. Nesta etapa apareceram algumas trincas na parte superior do cadinho.
6. Mistura dos reagentes Y123, $BaCO_3$ e CuO na proporção adequada para transformar o Y123 policristalino em fluxo (1:6:18).
7. Calcinação em 850°C por 20 h.

Terminada esta calcinação, constatamos que o cadinho havia se quebrado inteiramente, inviabilizando a continuidade do processo. Acreditamos que isto tenha sido causado pela reação do fluxo com o cadinho, removendo Y_2O_3 deste e desestabilizando-o.

Em resumo, por uma série de problemas não pudemos chegar ao ponto ideal no desenvolvimento dos cadinhos de $BaZrO_3$ para crescimento dos monocristais, e com a falta de

material para seguir com esta parte do trabalho, resolvemos dar continuidade ao crescimento de cristais usando cadinhos comerciais de YSZ, da marca *Coors*.

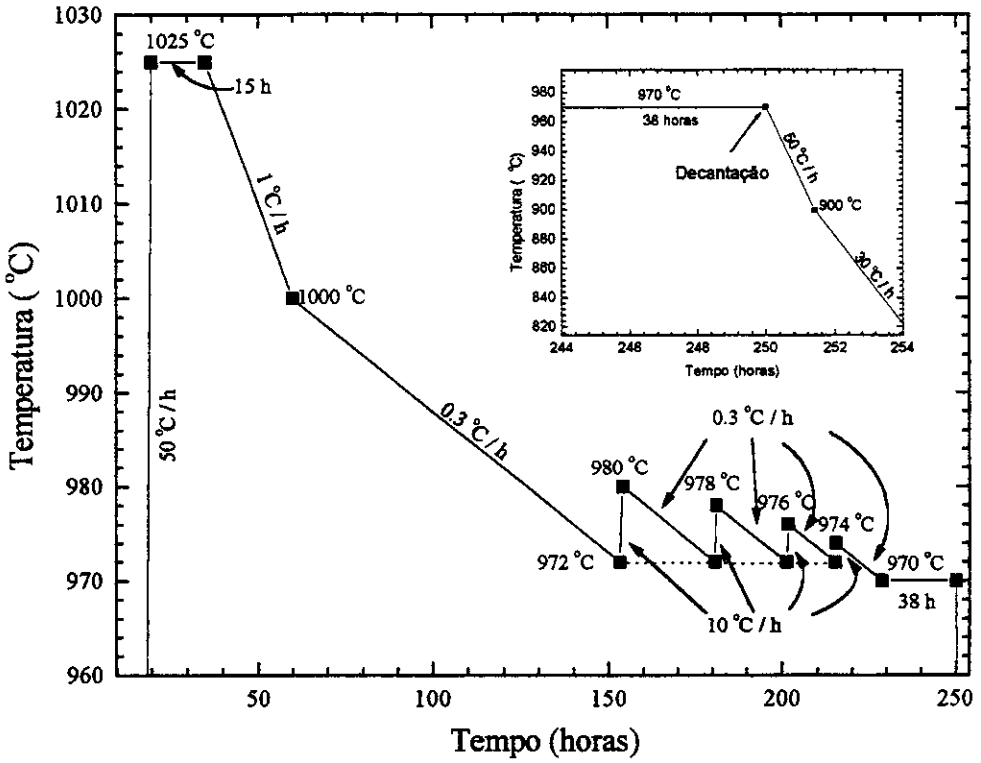

Figura II.13: Rampa utilizada na primeira tentativa de crescimento de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em cadinho comercial de YSZ.

A primeira tentativa foi baseada no crescimento bem sucedido de cristais feito por R. A. Ribeiro em cadinho de alumina [Ribeiro 96]. Usou-se o método de crescimento em fluxo enriquecido de BaO/CuO, com a proporção de Y:Ba:Cu respectivamente 1:6:18 [Lin 92]. A rampa de temperatura que usamos é a que consideramos "ideal", pois os longos tempos e as oscilações introduzidas (Figura **II.13**) favorecem o crescimento de cristais maiores. Misturamos e moemos os reagentes de maneira semelhante ao que já foi descrito nas seções anteriores, e levamos o pó moído para calcinação em 850°C durante 6 horas. As taxas de aquecimento e o resfriamento foram feitas a 50°C/h, que julgamos ser lenta o suficiente já que não conhecemos bem a resistência destes cadinhos a trincas. O pó calcinado foi moído novamente e então levado ao forno para o tratamento de crescimento.

Esta primeira tentativa não foi bem sucedida. Terminado o tratamento verificamos que o cadinho havia trincado e o fluxo escorreu para fora do cadinho. O pouco fluxo que sobrou dentro do cadinho não ofereceu condições para o crescimento dos monocristais. O fluxo que escorreu ficou depositado sobre uma bandeja de alumina, e na região de contato entre os dois cadinhos houve a formação de alguns pequenos cristais. Estes, porém, não apresentaram transição supercondutora até temperatura de $10K$.

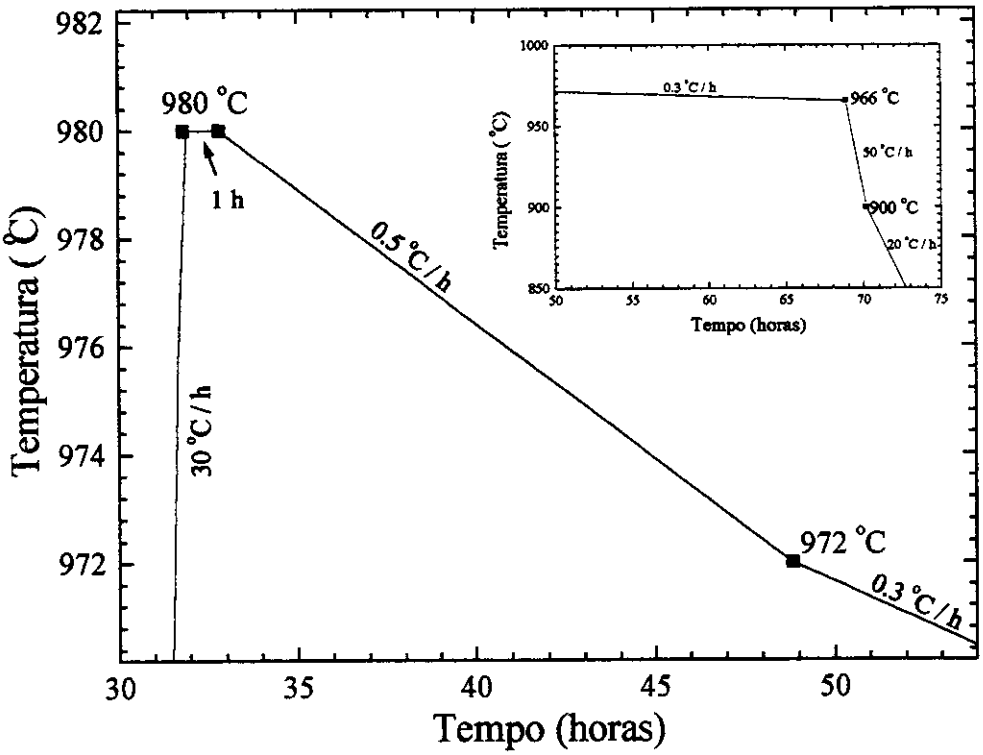

Figura II.14: Rampa utilizada na segunda tentativa de crescimento de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em cadinho de YSZ.

Decidimos então que a nossa próxima tentativa deveria ser baseada na rampa "rápida" já usada com sucesso em um cadinho de ouro [Ribeiro 96], e com sucesso parcial em um de $BaZrO_3$. Nesta segunda tentativa as etapas de mistura, moagem e calcinação foram semelhantes à anterior, mas a rampa de crescimento foi a mostrada na Figura **II.14**. Usamos taxas de resfriamento e aquecimento bem mais lentas para minimizar a chance de ocorrência de trincas no cadinho.

Nesta segunda tentativa o cadinho também apresentou algumas trincas, mas não houve indícios de vazamento de fluxo, de modo que as trincas devem ter ocorrido já no final do tratamento quando o fluxo já estava solidificado. Removemos os pedaços de cadinho até ficar somente com o fluxo sólido, e então começamos a abri-lo cuidadosamente com um alicate de corte para encontrar cristais. Sabemos das experiências anteriores que formam-se bolhas dentro do fluxo solidificado, e é justamente nestas bolhas que crescem os melhores cristais. Acabamos conseguindo separar vários cristais de tamanhos variando entre frações de milímetro até alguns da ordem de $1 \times 1mm$. As espessuras são bastante finas, da ordem de $5\text{-}50\mu m$, o que é esperado neste tipo de rampa rápida. Os cristais são muito limpos e visualmente homogêneos. Ao microscópio com luz polarizada pudemos verificar que os cristais apresentam uma densa formação de *twins*. Fizemos um difratograma de raios-x de um dos monocristais (Figura **II.15**), e apesar do alto ruído de fundo (devido à lâmina de vidro e à graxa de silicone usada para segurá-lo na lâmina), fica evidente a família de picos [**0 0 L**] da fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

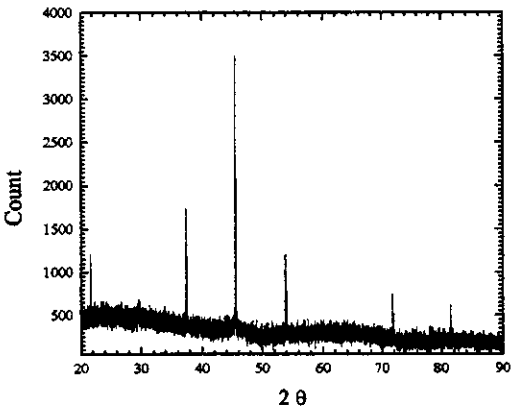

Figura II.15: Difratograma de Raios-X da amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de YSZ

2.3 Er123 Monocristalino

Em 1998 o nosso grupo iniciou uma colaboração com o Dr. V. P. S. Awana, que estava na Austrália e mais tarde veio a trabalhar no nosso grupo. O Dr. Awana enviou diversas amostras policristalinas de Er123 dopadas com Fe, onde se estuda efeitos desta dopagem nas propriedades do material, como redução em T_C, por exemplo. Nosso grupo, principalmente o aluno C. A. Cardoso, iniciou medidas nestas amostras, e os resultados foram bastante interessantes. Uma das características intrigantes destas medidas foi o aparecimento, nas experiências de χ_{ac};$M_{dc} \times T$ (Figura **II.16**), de uma região logo abaixo da transição onde há um claro sinal diamagnético (χ', $M_{dc} < 0$), mas nenhum sinal dissipativo mensurável ($\chi'' = 0$).

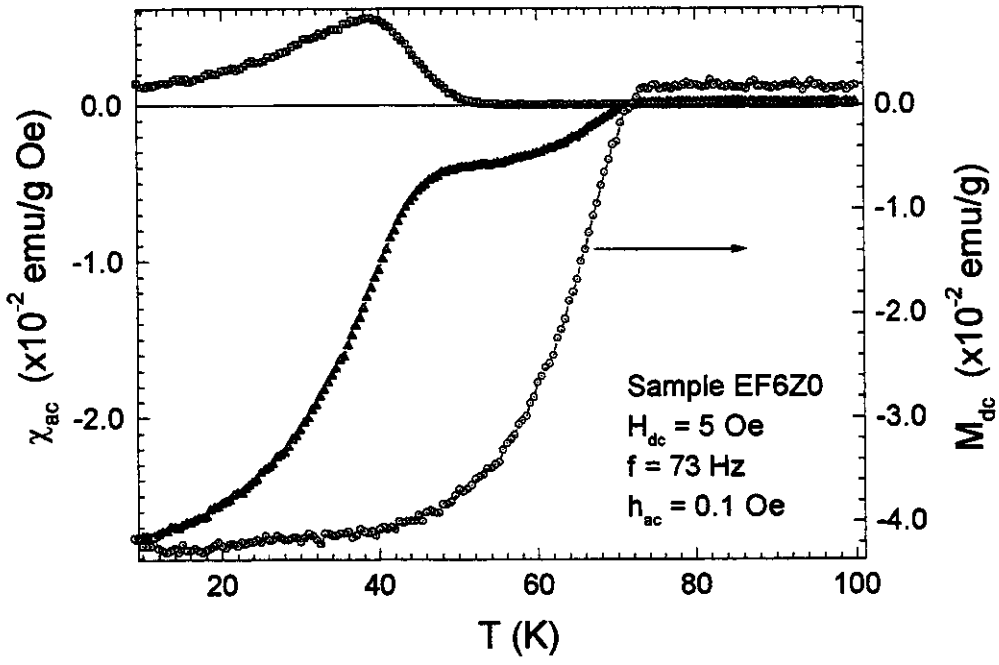

Figura II.16: Curvas de χ_{ac};$M_{dc} \times T$ de uma amostra policristalina de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com 6%Fe. Note que χ" (curva preta) vai a zero em ~54*K*.

Isto ocorreu mesmo para as amostras de Er123 não dopadas com Fe. Como a supressão de dissipação no estado misto está normalmente relacionado com aprisionamento da rede de fluxóides, este efeito poderia ser de interesse para o nosso estudo de aprisionamento intrínseco. Medimos ainda uma curva de $M \times H$ para uma amostra de Er123 (Figura **II.17**), onde aparecem claramente oscilações que são características do *matching effect*. Este efeito pode ocorrer em supercondutores lamelares quando o campo é aplicado paralelamente aos planos favoráveis para aprisionamento de fluxóides. Sabemos que o parâmetro a da rede de fluxóides depende do fluxo magnético no interior da amostra ($a \sim [\Phi_0/B]^{-1/2}$). Assim, para determinados valores de campo aplicado, ocorre um "casamento" entre o parâmetro da rede de fluxóides e o período c da rede ou super-rede cristalina da amostra (a/c = P/Q, P e Q naturais). Nesta situação, os fluxóides ficam todos situados nas regiões de maior aprisionamento, o que impõe uma resistência maior à movimentação de fluxo na amostra. Este efeito foi medido claramente em monocristais de Y123 [Oussena 94] e apontado como evidência de aprisionamento intrínseco neste material. Além disso, havia sido recém submetido na

época um trabalho teórico [Krzyszton 98] que prevê o aprisionamento magnético intrínseco de fluxóides em supercondutores lamelares antiferromagnéticos, particularmente no Er123. Este aprisionamento se daria exatamente nos planos de Er quando $H \perp c$.

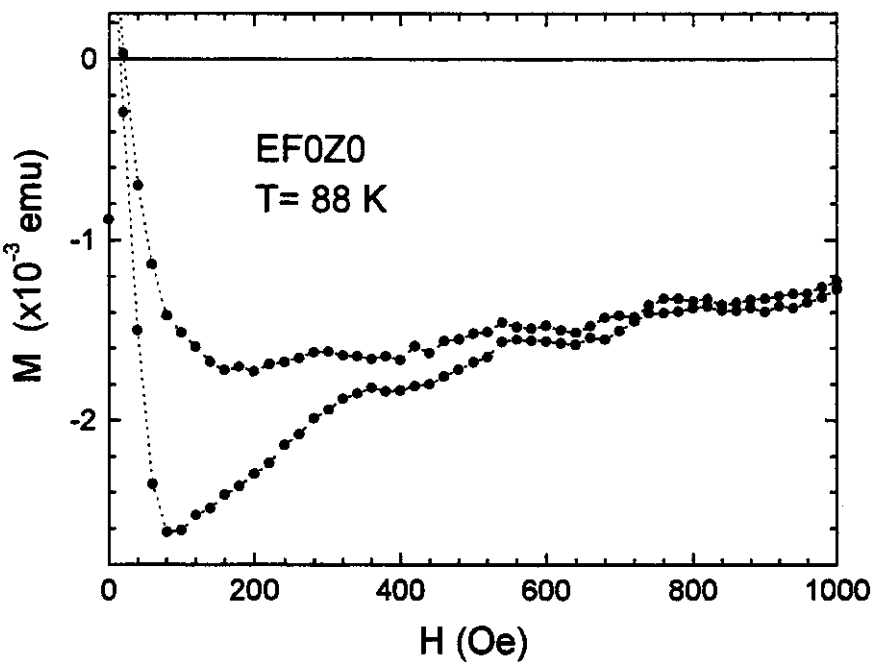

Figura II.17: Curva de histerese ($M_{dc} \times H$) de uma amostra policristalina de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Note as oscilações periódicas em ambos os ramos da curva.

Motivados por estas informações e também por um levantamento na literatura que mostrou pouquíssimos trabalhos experimentais no Er123 (em comparação com o Y123) decidimos usar nosso último cadinho de YSZ e a experiência acumulada até então para tentar crescer monocristais de Er123.

A primeira providência foi conseguir o reagente Er_2O_3. Fiz uma busca no nosso laboratório e encontrei um pequeno frasco antigo rotulado Er_2O_3 - 99,99%. O pó tinha uma tonalidade rosada (o que poderia ser indício de contaminação) e, como não tínhamos nenhuma informação sobre a procedência deste material, achei melhor medí-lo no difratômetro de raios-x. O resultado confirmou a qualidade do material, e mais tarde pude verificar que esta é realmente a cor natural do Er_2O_3.

A técnica escolhida foi a de crescimento em fluxo diretamente a partir dos reagentes Er_2O_3, $BaCO_3$ e CuO, na proporção 1:6:18 de Er:Ba:Cu. Para determinar as proporções corretas dos reagentes tomei primeiramente as massas atômicas (M) dos elementos envolvidos e calculei as massas atômicas dos compostos:

Elemento	**M(g)**	**Composto**	**M(g)**
Er	167,26	Er_2O_3	382,5182
Ba	137,327	$BaCO_3$	197,3362
Cu	63,546	CuO	79,5454
O	15,9994	$ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	744,7458
C	12,011		

A reação envolvida pode ser resumida na seguinte fórmula:

$$\frac{1}{2}Er_2O_3 + 2BaCO_3 + 3CuO + \frac{1}{4}(O_2)_g \rightarrow ErBa_2Cu_3O_{7-\delta} + 2(CO_2)_g + \frac{\delta}{2}(O_2)_g .$$

Para cada grama de Er_2O_3, pode-se preparar fluxo na proporção 1:P:Q misturando as seguintes quantidades, em gramas, dos reagentes:

Er_2O_3:	1 g
$BaCO_3$:	P × 1.0317741 g
CuO:	Q × 0.4159039 g

Misturei então 3,333*g* de Er_2O_3, 20,635*g* de $BaCO_3$ e 24,954*g* de CuO, para um total de 48,922*g* de fluxo na proporção 1:6:18. Este pó misturado foi moído durante 2 horas em moinho de ágata, e em seguida compactado no cadinho de YSZ para levar à calcinação. A rampa de temperatura usada nesta etapa foi de aquecimento a 30°C/h até 840°C, permanência por 20 h e esfriamento a 20°C/h. Foram usadas taxas de aquecimento e esfriamento lentas para evitar qualquer trinca no cadinho de YSZ, já que este era o último disponivel.

O pó calcinado foi levado novamente ao moinho de ágata para uma moagem de 4 horas, com o objetivo de deixar os reagentes homogeneamente misturados para a etapa final de crescimento. A rampa de crescimento programada inicialmente foi de aquecimento a 30°C/h até 980°C, permanência por 1 hora, esfriamento a 0,5°C/h até 960°C, e depois esfriamento a 20°C/h até a temperatura ambiente.

No entanto, durante este tratamento o controlador do forno B (mufla, 1200°C) apresentou problemas. A queda de um raio no nosso instituto derrubou o fornecimento de energia, mas o

gerador a diesel havia entrado em funcionamento corretamente e o forno seguia o tratamento normalmente. A esta altura ele já estava terminando o esfriamento lento até 960°C e preparava para o esfriamento final. Porém, quando chegamos no dia seguinte descobrimos que o controlador havia saltado da primeira para a segunda série de programas (ele possui 4 séries de 8 programas cada). Felizmente, no início desta segunda série estava programado um comando para ir a 150°C/h até 500°C e permanência por 40 horas, e foi nesta temperatura que o encontramos, de modo que o único fator negativo foi um esfriamento rápido demais, entre algum ponto em torno de 900°C, até 500°C. Sabemos que isso prejudica a transformação tetragonal-ortorrômbica destes materias, mas isso pode ser resolvido com tratamentos térmicos posteriores. Imaginando que o salto na programação estaria de alguma forma relacionada com o raio, reativei a primeira programação para esfriamento até 25°C. Surpreendentemente, porém, no dia seguinte o forno estava novamente em 500°C. Ele havia pulado mais uma vez para a segunda série, e desta vez sem nenhuma justificativa. Por precaução desliguei o forno e o deixei esfriar naturalmente.

Como resultado desses problemas, não é possível descrever com precisão qual o tratamento a que o material foi submetido, e temíamos que isso pudesse ter comprometido a obtenção dos cristais. Quando abri o forno, encontrei o cadinho completamente trincado, o que era razoável pelas variações de temperatura, mas não havia sinais de que houvesse vazado material, de modo que o fluxo já devia estar totalmente solidificado quando os problemas ocorreram.

Removi cuidadosamente os pedaços do cadinho, e em seguida comecei a abrir buracos no fluxo com um alicate de corte. À medida que fui encontrando e abrindo bolhas, coletei uma quantidade muito grande de cristais. Ao final foram coletados dezenas de cristais pequenos, de até $1 \times 1mm$, e cerca de 20 cristais com tamanho maior do que este. O maior deles tem cerca de $2 \times 3mm$. Alguns destes cristais maiores não são dos mais perfeitos, contendo pedaços de fluxo ou outros pequenos cristais encrostados neles, mas alguns são bastante limpos e homogêneos. A Figura **2.18** mostra uma foto e um difratograma de raios-x que realizamos sobre a superfície de um destes cristais, que comprovou o sucesso na obtenção da fase Er123 moncristalina ao apresentar somente os picos estreitos da família [**0 0 L**] para este material.

Análises de microscopia de varredura eletrônica (SEM) mostraram que estes cristais de Er123 não sofreram nenhuma contaminação de Y do cadinho de YSZ, e receberam uma contaminação entre 2% e 5% atômico de Zr, o que é bem conhecido e esperado para crescimentos da família 123

neste cadinho. As caracterizações magnéticas mais detalhadas deste e dos outros cristais crescidos serão apresentadas no capítulo seguinte.

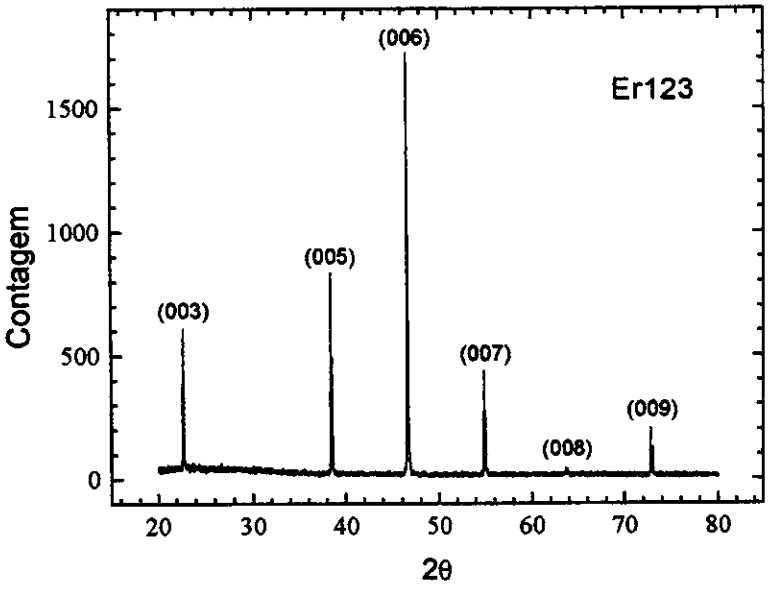

Figura 2.18: Fotografia ao micrsocópio ótico e difratograma de raios-x de um monocristal de Er123.

CAPÍTULO III

Caracterização de Monocristais

1. Y123 – $BaZrO_3$

Os primeiros cristais que cresci com sucesso (embora apenas parcial) neste trabalho de doutorado resultaram de uma tentativa feita com o cadinho BZ1. Escolhi um deles (Y96D1) como representativo do lote, e realizei algumas medidas de magnetização *vs.* temperatura ($M \times T$) no nosso magnetômetro SQUID, para verificar a sua transição supercondutora (Figura **III.1**). Os resultados mostraram um bom sinal de resposta diamagnética, da ordem de 10^{-5} emu em $H = 20$ Oe, mas a transição era larga e com T_C em torno de $60K$, enquanto o Y123 tem um T_C máximo acima de $90K$. Isto poderia ser considerado normal pois a amostra foi crescida sem oxigenação. Coloquei então esta amostra sobre um pedaço de $BaZrO_3$ e a levei para oxigenação em 450°C no nosso forno tubular. Após 3 dias de tratamento apareceu uma oportunidade de usar o SQUID novamente, e a amostra foi esfriada para medição. Infelizmente durante este manuseio a amostra teve um pedaço quebrado (cerca de um terço), de modo que ficou difícil a comparação com a situação anterior. Os resultados não mostraram grande evolução na qualidade da transição. Coloquei a amostra novamente no forno, deixando-a por mais 20 h em 450°C, 20 h em 400°C e 3 dias em 350°C. Após isto foi esfriada e medida novamente (Figura **III.2**). Embora tenha havido alguma melhora, a transição ainda ficou bem abaixo do que se pretende. Isto podia ainda ser devido a um baixo conteúdo de oxigênio, pois a amostra crescida em cadinho de ouro [Ribeiro 96] levou 17 dias em 350°C para ter uma boa transição, porém o mais provável era mesmo ser um indício de algum problema intrínseco na amostra. De qualquer forma, esta investigação não teve sequência devido ao sucesso em outras tentativas com os cadinhos de YSZ, descritas a seguir.

CAPÍTULO III

Caracterização de Monocristais

1. Y123 – $BaZrO_3$

Os primeiros cristais que cresci com sucesso (embora apenas parcial) neste trabalho de doutorado resultaram de uma tentativa feita com o cadinho BZ1. Escolhi um deles (Y96D1) como representativo do lote, e realizei algumas medidas de magnetização *vs.* temperatura ($M \times T$) no nosso magnetômetro SQUID, para verificar a sua transição supercondutora (Figura **III.1**). Os resultados mostraram um bom sinal de resposta diamagnética, da ordem de 10^{-5} emu em $H = 20$ Oe, mas a transição era larga e com T_C em torno de $60K$, enquanto o Y123 tem um T_C máximo acima de $90K$. Isto poderia ser considerado normal pois a amostra foi crescida sem oxigenação. Coloquei então esta amostra sobre um pedaço de $BaZrO_3$ e a levei para oxigenação em 450°C no nosso forno tubular. Após 3 dias de tratamento apareceu uma oportunidade de usar o SQUID novamente, e a amostra foi esfriada para medição. Infelizmente durante este manuseio a amostra teve um pedaço quebrado (cerca de um terço), de modo que ficou difícil a comparação com a situação anterior. Os resultados não mostraram grande evolução na qualidade da transição. Coloquei a amostra novamente no forno, deixando-a por mais 20 h em 450°C, 20 h em 400°C e 3 dias em 350°C. Após isto foi esfriada e medida novamente (Figura **III.2**). Embora tenha havido alguma melhora, a transição ainda ficou bem abaixo do que se pretende. Isto podia ainda ser devido a um baixo conteúdo de oxigênio, pois a amostra crescida em cadinho de ouro [Ribeiro 96] levou 17 dias em 350°C para ter uma boa transição, porém o mais provável era mesmo ser um indício de algum problema intrínseco na amostra. De qualquer forma, esta investigação não teve sequência devido ao sucesso em outras tentativas com os cadinhos de YSZ, descritas a seguir.

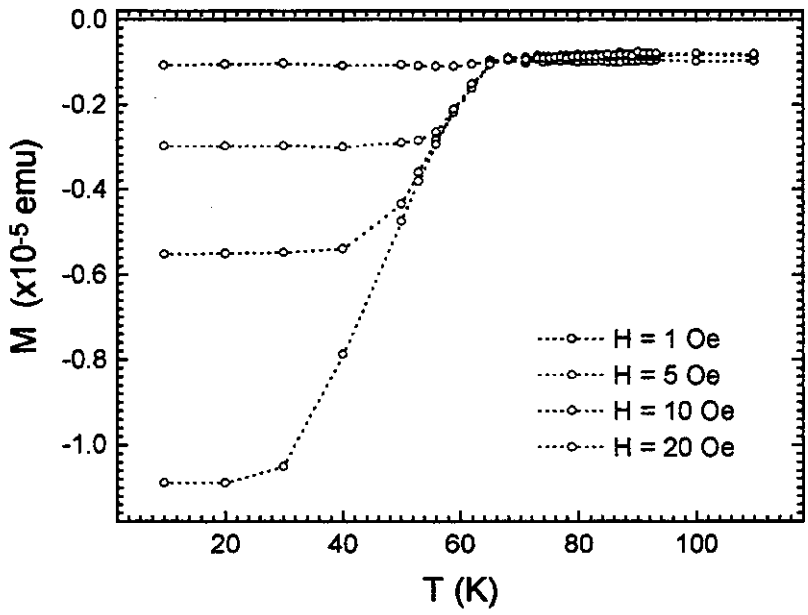

Figura III.1: Curvas $M \times T$ do tipo ZFC da amostra Y96D1 como crescida, para diversos campos magnéticos aplicados.

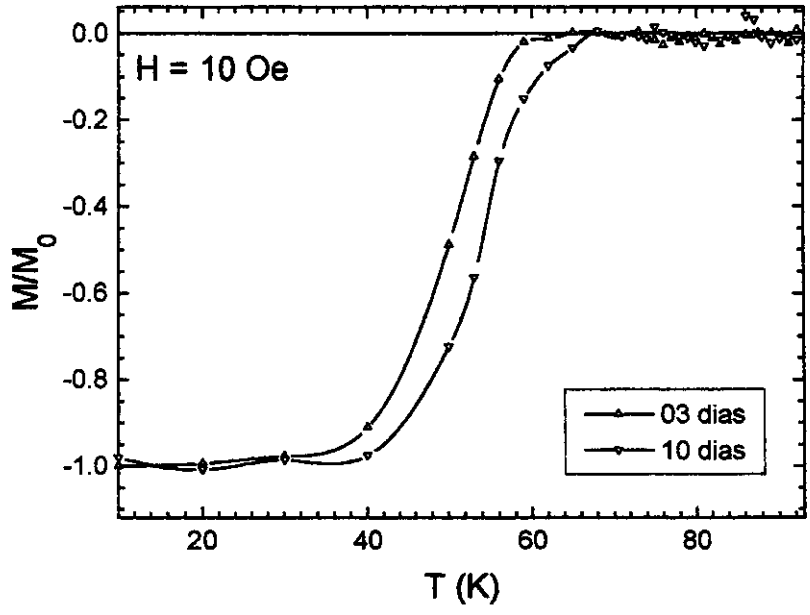

Figura III.2: Curvas $M \times T$ do tipo ZFC da amostra Y96D1, após 3 e 10 dias de tratamento térmico para oxigenação.

2. Y123 – YSZ

A segunda tentativa bem sucedida foi feita usando um cadinho comercial de YSZ da *Coors*, conforme descrição no capítulo anterior. Foram obtidos vários cristais de bom tamanho (da ordem de $1mm^2$) e os melhores deles foram selecionados para posterior caracterização magnética e tratamentos térmicos. Na época do crescimento destes cristais, o nosso SQUID ficou inoperante por vários meses, de modo que não pudemos usá-lo para estas caracterizações e desta forma poder comparar com os resultados de crescimentos anteriores. Medimos as amostras "como crescidas" no susceptômetro do PPMS, e estas apresentaram T_C entre $88K$ e $91K$, com uma largura de transição da ordem de $3K$. Este resultado pode ser considerado excelente, o melhor obtido até hoje pelo grupo em amostras "como crescidas". Essa transição ainda pôde ser melhorada fazendo tratamento térmico (450°C) em atmosfera de oxigênio por 10 dias, o que reduziu a largura de transição para cerca de $2.2K$. A Figura **III.3** mostra as transições como crescida e após 10 dias de uma destas amostras.

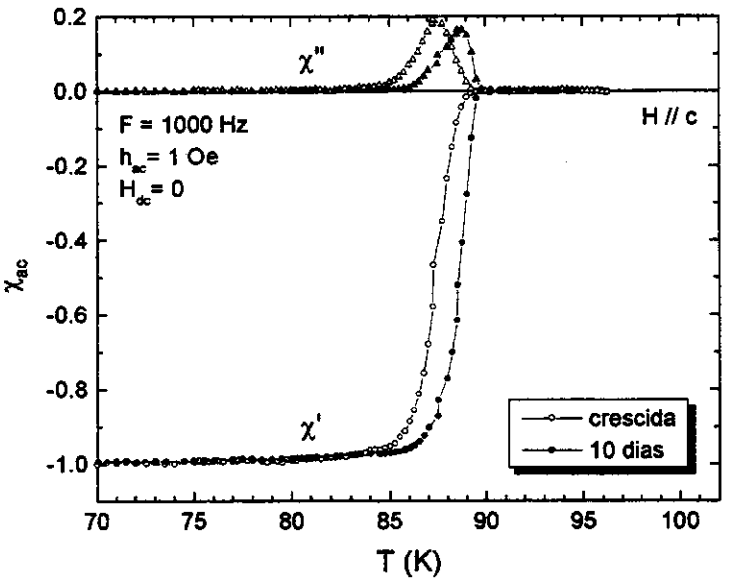

Figura III.3: Curvas de susceptibilidade magnética *ac* × temperatura de uma amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescida em cadinho de YSZ, como crescida e após 10 dias de oxigenação em 450°C.

Um destes cristais (Y02Z1) foi usado para diversas medidas no PPMS, em busca da manifestação de aprisionamento intrínseco de vórtices pelos planos *ab*, mas sem termos conseguido uma evidência deste efeito. Outro cristal foi usado para comparação com Er123, no estudo da curva de $H_{c1}(T)$ deste último, que será detalhado a seguir.

BIBLIOTECA CENTRAL

3. Er123 – YSZ

As amostras de Er123 foram as últimas a serem obtidas na fase de crescimento de monocristais do trabalho. Por terem sido os cristais de melhor qualidade e com os resultados mais importantes nas pesquisas realizadas para este trabalho de tese, sua caracterização será apresentada aqui em maior detalhe.

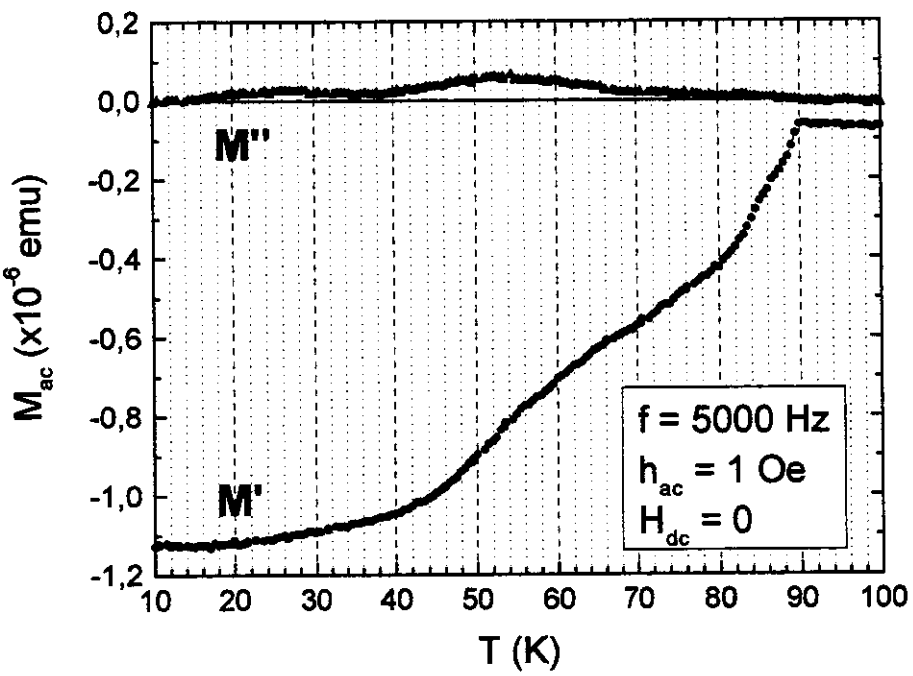

Figura III.4: Curvas de $M_{ac} \times T$ de um monocristal "como crescido" de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nota-se que $T_C \approx 90K$ mas a transição é bastante larga.

Como descrito no capítulo anterior, o procedimento que usamos para o crescimento dos monocristais de Er123 havia sido prejudicado por um defeito no controlador do forno, que o levou a um esfriamento muito mais rápido do que o desejado no final do tratamento térmico. Apesar disso, conseguimos obter vários cristais de tamanho razoável. O primeiro cristal que medimos apresentou transição supercondutora (Figura **III.4**), mas esta transição era bastante larga. Isto poderia ser causado por contaminações, defeitos estruturais ou simplesmente pela inomogeneidade de distribuição do oxigênio. As primeiras duas causas não teriam soluções simples, mas a terceira sim

pelo fato do oxigênio ter bastante mobilidade na estrutura dos 123. Por isso selecionei algumas amostras e as levei ao forno para tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Elas foram aquecidas a 100°C/h até 450°C, permanecendo por 120 horas. Depois foram esfriadas a 1°C/h até 400°C, permanecendo por mais 90 horas, e então esfriadas naturalmente até a temperatura ambiente. Este tratamento deu ótimos resultados, estreitando a transição para menos de $2K$ (Figura **III.5**). Acreditando que este resultado ainda poderia ser melhorado, coloquei as amostras em oxigênio por mais 90 horas em 400°C, e de fato conseguimos estreitar ainda mais a transição, para menos de $0{,}8K$. Ficou claro que o problema havia sido apenas o da distribuição de oxigênio, e que havíamos conseguido crescer as melhores amostras até o momento.

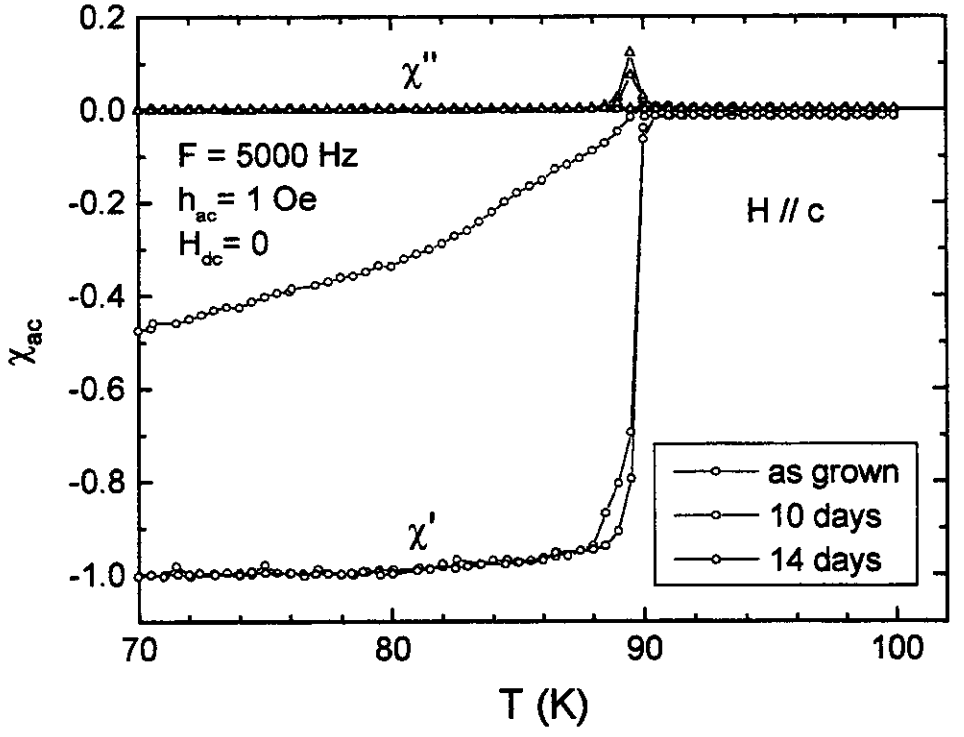

Figura III.5: Curvas de $\chi_{ac} \times T$ de um monocristal de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Com oxigenação, a transição larga da amostra "como crescida" foi estreitada para menos de $0{,}8K$

Uma destas amostras de Er123 (ErZ3) também foi objeto de intenso estudo neste período, em busca de manifestações do aprisionamento intrínseco de fluxóides [Oussena 94] e de algum tipo de interação entre vórtices e os planos magnéticos de Er^{3+} [Krzyszton 98], sem que no entanto

tivéssemos conseguido obter uma manifestação clara destes efeitos. Além desta, tivemos duas outras frentes de trabalho criadas a partir da obtenção destes cristais.

Em primeiro lugar, a colaboração com o grupo do Dr. Civale em Bariloche, iniciada em Novembro de 1998, nos trouxe a perspectiva de estudar a dependência angular da magnetização irreversível do Er123, tanto em amostras "puras", como em amostras irradiadas para introdução de defeitos colunares [Civale 91]. Para facilitar uma análise quantitativa, é importante que as amostras tenham formatos retangulares [Zhukov 98], com diversos fatores de forma η = a/b (razão entre lados do cristal). Além disso, devido às características da irradiação em aceleradores de partículas, as amostras devem ter no máximo 10 μm de espessura para que os defeitos colunares resultantes do bombardeio se mantenham alinhados ao longo de toda a espessura da amostra. Selecionei cerca de 20 amostras de Er123 que satisfazem as exigências acima, e as submeti a tratamento térmico de oxigenação semelhante ao usado no primeiro lote. As experiências realizadas com estas amostras fazem parte dos resultados mais importantes desta tese, e serão apresentadas nos capítulos seguintes.

Em segundo lugar, selecionei um outro grupo de amostras para realizar um levantamento cuidadoso da dependência angular e térmica do campo crítico H_{C1}, que não havia sido bem determinado até o momento na literatura, nem para as orientações básicas *H//c* e *H//ab* [Folkertz 88].

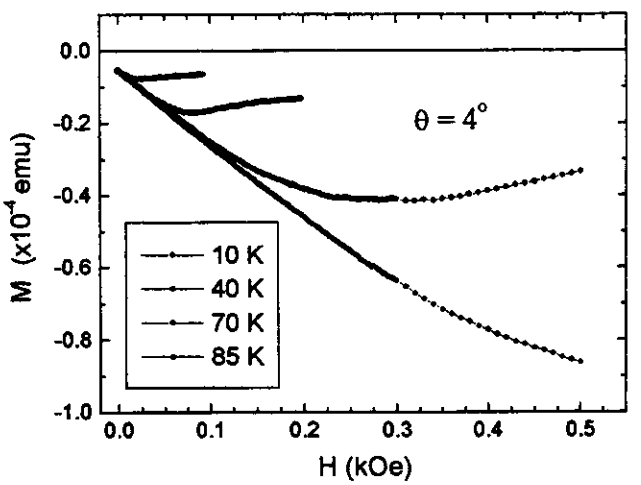

Figura III.6: Exemplos de curvas $M \times H$ usadas para determinar H_{C1} no Er123.

Realizei diversas medidas de $M \times H$ no SQUID, para diversas orientações entre o campo aplicado e os planos *ab* (Figura **III.6**). Estas medidas envolvem o posicionamento da amostra com uma determinada orientação de H, esfriamento a campo zero até a tempertura de medida, e pequenos incrementos do campo (da ordem de 1 a 5 Oe) até cerca de 500 Oe. Estamos identificando por H_{C1} o campo em que a resposta magnética do material deixa de ser linear com o campo aplicado (saída do estado Meissner), embora saibamos que a influência de fatores geométricos [Zeldov 94] e de barreira superficial [Bean 64] possam

deslocar este ponto para campos mais altos. Os valores obtidos através de medidas magnéticas como estas são frequentemente chamados de "campo de primeira penetração" H^*, entendido como um limite superior para o verdadeiro campo crítico termodinâmico H_{C1}.

A determinação precisa do ponto de saída da linearidade é relativamente difícil, pois esta se dá de maneira assintótica. Para facilitar, os dados foram trabalhados de modo a descontar a inclinação inicial da região Meissner, fazendo com que esta fique horizontal (Figura **III.7**). Neste novo gráfico tenta-se avaliar o ponto que melhor defina a saída da curva do patamar horizontal. Mesmo assim, a escolha às vezes é difícil, como no caso das curvas de $10K$ e $40K$ da Figura **III.7**. Por isso tive o cuidado de avaliar também o erro envolvido nesta análise, escolhendo uma barra de erro condizente com a incerteza na escolha do ponto. Obtidos os pontos, estes foram graficados na forma de um diagrama de fase $H_{C1} \times T$ mostrado na Figura **III.8**. Estes resultados preliminares davam indício de que H_{C1} neste material é relativamente baixo comparado com os valores reportados para Y123. No entanto, a dificuldade para obtenção dos pontos representativos de H_{C1} era bastante grande. O diagrama $H \times T$ obtido era interessante, mas ainda carecia de uma melhor determinação dos pontos experimentais já medidos, e também de uma extensão para mais temperaturas e mais orientações.

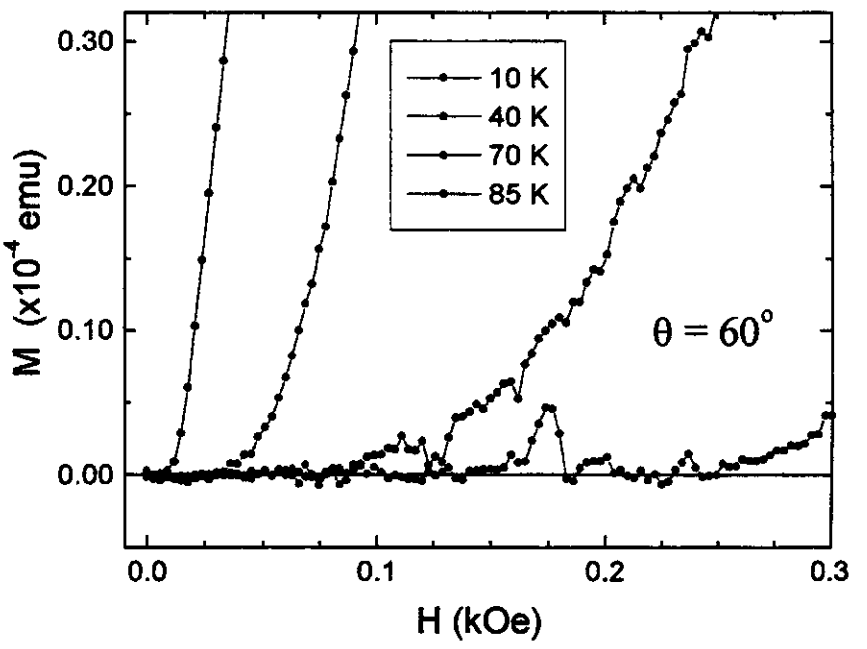

Figura III.7: Exemplos de curvas $M \times H$ após descontada a inclinação Meissner. O ponto H_{C1} é adotado como sendo aquele onde estas curvas deixam de ser horizontais.

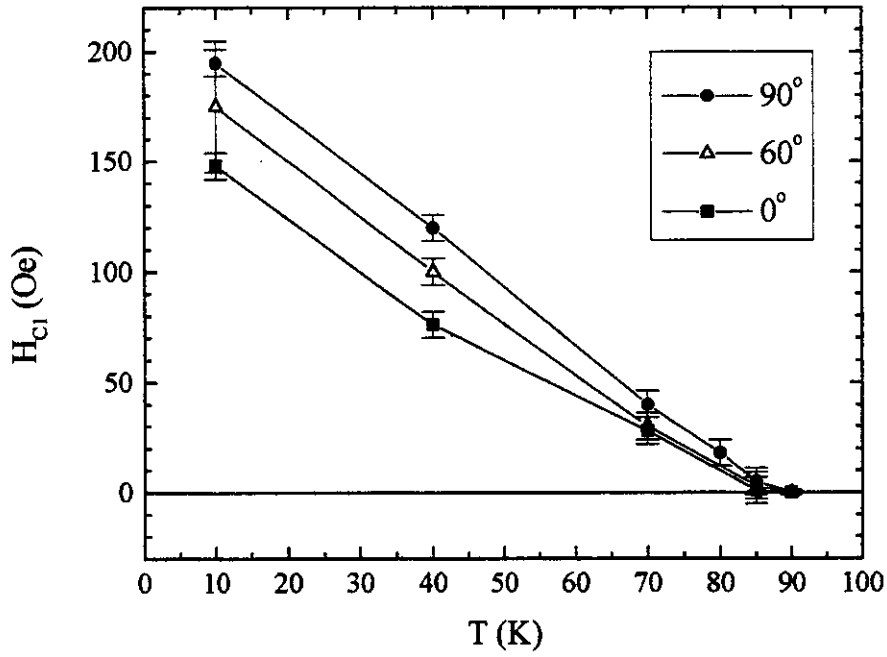

Figura III.8: Diagrama de fase $H_{C1} \times T$ de um monocristal de Er123, para algumas orientações do campo aplicado H em relação aos planos *ab*.

O primeiro passo, então, foi tratar de melhorar a qualidade das medidas obtidas do SQUID, para isso, repeti várias das curvas já obtidas, porém diminuindo os intervalos de incremento de campo para até 2 Oe, e aumentando de 2 para 4 o número de medições da magnetização em cada campo. Com isso as medidas se tornaram bastante longas, levando cerca de 4 a 8 horas para percorrer intervalos de campo entre 200 e 1000 Oe. Os resultados foram efetivamente melhores, mas não o suficiente para permitir uma clara avaliação do desvio de linearidade em $M \times H$, o que significa que estamos realmente trabalhando no limite de sensibilidade do magnetômetro para esta situação.

Uma outra abordagem também tentada foi a de usar um outro equipamento de medida. Um novo aluno do nosso grupo, H. Fraga, havia recentemente montado um sistema de medidas usando micro-sensores de pontas Hall, que permitiam medir campos locais sobre a superfície de amostras pequenas como os monocristais que trabalhamos. As suas experiências em amostras de nióbio indicavam um pequeno mas bem definido salto na resposta do sensor, quando se aumentava o campo a partir do zero. Este poderia ser um indício de que o equipamento estava medindo H_{C1} com melhor precisão, e portanto tentamos realizar o mesmo tipo de medida em um cristal de Er123.

Estas, no entanto, não apresentaram um salto semelhante, e o ruído das medidas era até um pouco maior do que no SQUID, por isso não levamos este estudo adiante com o sensor Hall.

Uma melhor abordagem experimental para o problema foi possível após encontrar na literatura um excelente trabalho [Burlachkov 92], que aborda o comportamento de H_{C1} em Y123, e também discute uma técnica bastante interessante de obtenção deste parâmetro proposta em um trabalho anterior [Moshchalkov 91]. A técnica usa o modelo de estado crítico [Bean 62] para mostrar que, a partir do momento em que fluxo penetra na amostra e se aprisiona, o desvio da magnetização (δM), em relação à inclinação Meissner, seguia uma lei inicialmente quadrática: $\delta M \sim (H - H_{C1})^2$. Em consequência disso, pode-se usar este modelo para avaliar H_{C1} usando o comportamento da magnetização *depois* de já haver penetrado campo. Para isso, constrói-se o gráfico $(\delta M)^{1/2} \times H$, que deverá apresentar um trecho linear, e extrapola-se este trecho até o eixo horizontal ($\delta M = 0$) para encontrar H_{C1}.

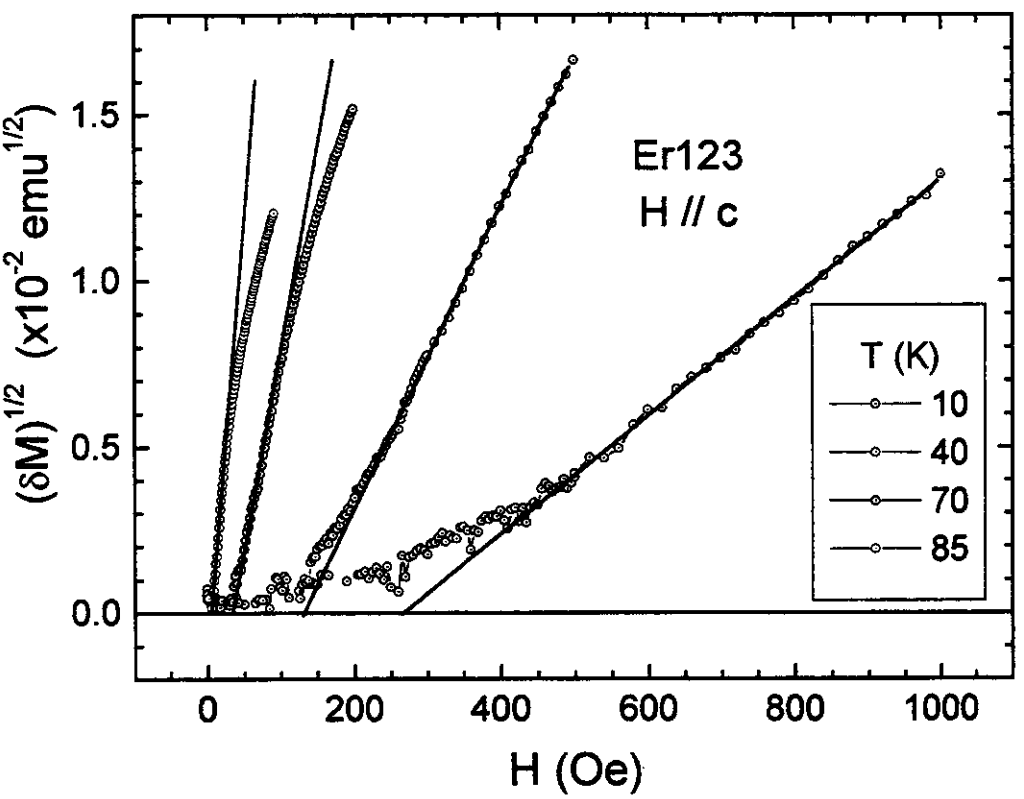

Figura III.9 – Plots de $(\delta M)^{1/2} \times H$ para Er123 com H//c e diversas temperaturas. As retas representam a extrapolação do trecho linear até o eixo horizontal.

Obviamente, esta técnica de Moshchalkov é do tipo "model dependent", pois se assume a validade do modelo de estado crítico, e se despreza outros fatores que poderiam influir no comportamento de δM. O trabalho de Burlachkov foi justamente o de extender este modelo, demonstrando que uma pequena curvatura para cima comumente vista em $H_{C1}(T)$ pode ser explicada pela influência de efeitos da Barreira Superficial [Bean 64], que acrescenta um termo cúbico $(H - H_{C1})^3$ não desprezível à expressão para δM.

Baseado nestes artigos, decidi então refazer todas as análises usando este modelo para tentar melhorar a qualidade dos pontos obtidos e ter mais subsídios teóricos com que discutir os resultados. Primeiramente, os pontos experimentais foram todos transformados de $M \times H$ para $\delta M \times H$, ou seja, são descontadas as inclinações iniciais relativas ao estado Meissner. Em seguida os dados $\delta M \times H$ são transformados em $(\delta M)^{1/2} \times H$, e plotados como mostra a Figura **III.9**.

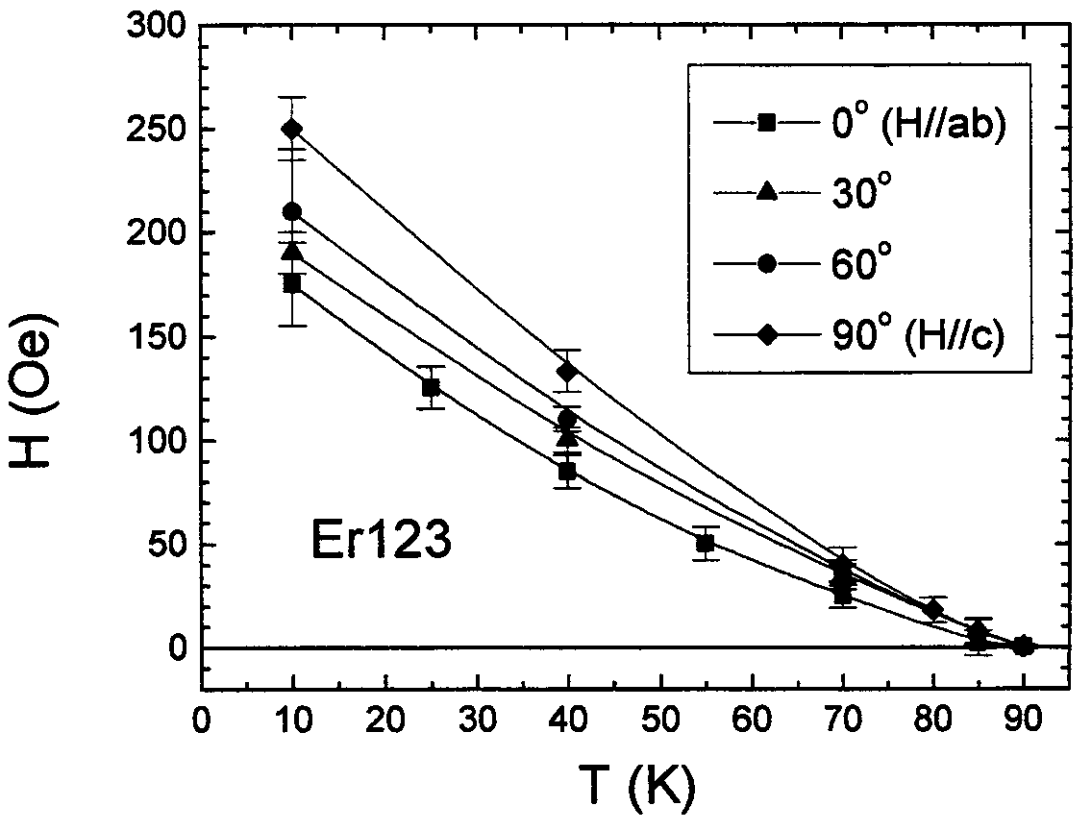

Figura III.10 – Segundo diagrama $H \times T$ do Er123 para diferentes orientações, obtido a partir da extrapolação do trecho linear de $(\delta M)^{1/2} \times H$.

Nota-se claramente a existência do trecho linear neste tipo de plot, e ainda é interessante notar que ele se extende bem acima de H_{C1}, até a região onde domina o regime de London e a magnetização passa a se comportar como $M \sim \ln(H)$. No gráfico isso se manifesta como a curvatura para a direita vista na parte superior das curvas. A curvatura para a esquerda na parte inferior é o resultado do regime Meissner e de todas as contribuições que levam a uma saída assintótica deste regime (inomogeneidades, etc), e aí fica clara a vantagem do método, que independe desta região para estimar H_{C1}, que é o ponto onde as retas extrapoladas tocam o eixo horizontal. Repetindo o procedimento para as demais temperaturas e orientações, levantamos um novo diagrama $H_{C1} \times T$, mostrado na Figura **III.10**.

Nota-se claramente a melhora na qualidade do diagrama, com os pontos experimentais gerando curvas de comportamento bem melhor definido. Em particular, a orientação *H//ab* que é de bastante interesse pois está livre de efeitos de desmagnetização, mostra uma pequena porém visível curvatura para cima, o que seria causada pela influência da Barreira Superficial, segundo a interpretação de Burlachkov *et al.* As curvas para outras orientações resultaram acima daquela obtida para *H//ab*, porém isso exige uma análise mais detalhada. Existem dois efeitos em competição para determinar o primeiro campo de penetração nestas orientações. Uma é que, pela anisotropia intrínseca do material, o campo crítico H_{C1} deve ser bem maior em *H//c* do que em *H//ab* e portanto as curvas devem realmente subir à medida que nos aproximamos de *H//c*. Por outro lado, o fator de desmagnetização resultante da anisotropia geométrica da amostra (que tem forma de placa), faz com que o campo efetivo percebido pela amostra seja maior que o campo aplicado, e isso faz abaixar as curvas em relação à orientação *H//ab* onde esse efeito é desprezível. Portanto seria necessário fazer correções para obter os reais valores de H_{C1} nas outras orientações.

Um outro tema interessante neste mesmo assunto do H_{C1}, é a comparação dos resultados para o Er123 com os de Y123. Em princípio os valores eram mais baixos para o Er123, no entanto era preciso fazer um trabalho mais cuidadoso para poder reinvindicar uma comparação, já que muitos fatores podem influir nos resultados obtidos, desde as características do crescimento da amostra em sí, até a técnica usada para determinação de H_{C1}. O que fiz então foi medir uma das amostras de Y123 que havíamos crescido em cadinho de YSZ. Tanto os materiais envolvidos quanto os procedimentos de crescimento e oxigenação foram bastante parecidos entre esta amostra e a de Er123, tanto assim que ambas tem praticamente as mesmas características geométricas (formato, espessura, etc.) e supercondutoras, já que os T_C's são $89{,}8K$ e $90{,}0K$, respectivamente. Medi então a

amostra de Y123 com *H//ab*, a situação mais favorável para comparação, extraí determinei os pontos usando o mesmo método de $(\delta M)^{1/2} \times H$ e obtive a curva mostrada na Figura **III.11**. O resultado não deixa dúvida de que no Er123 H_{C1} é bem mais baixo em toda a faixa de temperatura, ainda mais que os valores obtidos para o Y123 concordam muito bem com os reportados na literatura (tabela 1 na ref. [Moshchalkov 91]).

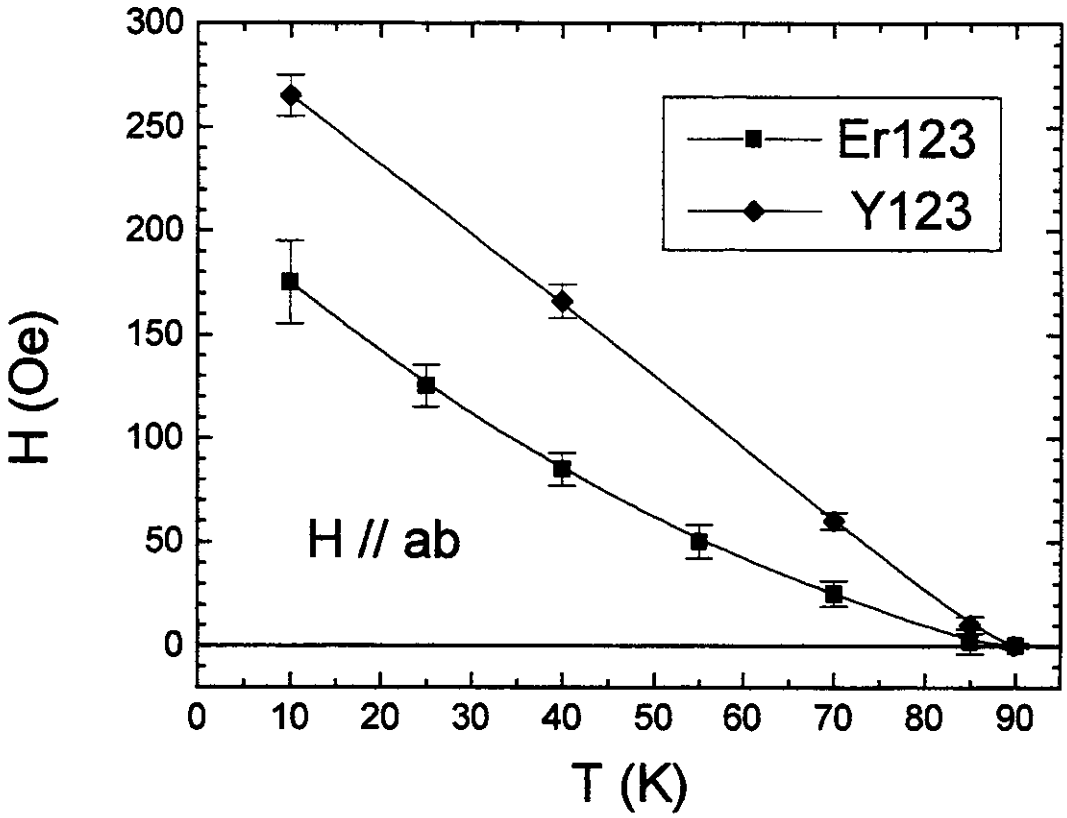

Figura III.11 – Primeiro diagrama $H \times T$ do Er123 para diferentes orientações, obtido a partir da avaliação do ponto em que as curvas $M \times H$ deixam de ser lineares.

CAPÍTULO IV

Defeitos Colunares

Mesmo antes dos vórtices em supercondutores terem sido corretamente descritos na década de 50 [Abrikosov 57], já era bem conhecido que defeitos estruturais nos materiais levavam à possibilidade deste conduzir uma maior corrente de transporte supercondutora $J(H,T)$, o que tinha evidentes interesses em termos de aplicações comerciais. A partir da compreensão da morfologia e interação dos vórtices entre si e com a estrutura cristalina do material, foi possível determinar-se que o aumento de corrente era devido principalmente ao aprisionamento (*pinning*) dos vórtices aos defeitos na estrutura do material. O comportamento coletivo de todos os vórtices interagindo com todos os defeitos foi primeiramente descrito no modelo de estado crítico [Bean 62], que descreve muito bem o comportamento magnético irreversível dos supercondutores tipo II. O modelo permite avaliar qual a máxima corrente de transporte possível - a chamada corrente crítica $J_C(H,T)$, e a sua relação com a distribuição de vórtices (e consequentemente da densidade de fluxo magnético) dentro do material devido ao efeito de *pinning*. Este efeito é atribuído ao fato de que o núcleo de um vórtice não é supercondutor, e portanto para ele existir dentro de um material supercondutor há um custo de energia necessário para manter uma região não-supercondutora dentro de uma supercondutora. De modo geral, qualquer defeito no material representa um enfraquecimento da supercondutividade naquele local, de tal modo que o custo de energia para posicionar parte do vórtice sobre esta região é reduzido.

Já na era dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), mostrou-se que a introdução deliberada de defeitos em Y123, através de irradiação por partículas leves como prótons, levava a um grande aumento na magnetização para temperaturas e campos na região irreversível [Dover 89], porque a irradiação danifica a estrutura cristalina, criando pequenos defeitos localizados

("puntuais") espalhados aleatoriamente pelo material. O ganho de energia de condensação [Campbell 72] ao localizar uma parte do vórtice sobre uma região danificada destas é $U_p = \eta(H_c^2/8\pi)v$, onde $\eta \leq 1$ é a fração de supressão da supercondutividade no defeito, H_C é o campo crítico termodinâmico, e v é o volume do núcleo de vórtice que está aprisionado. Na direção do campo, v é limitado pelo maior entre o comprimento de coerência ξ e o tamanho do defeito.

Os defeitos puntuais criados pela irradiação do material por íons leves não são ideais para aprisionar uma rede de vórtices, tanto pela sua dimensão localizada como pela aleatoriedade da sua distribuição. Se a distribuição aleatória de defeitos for diluída, ela irá aprisionar apenas uma pequena fração do comprimento total de cada vórtice, e o *pinning* efetivo por unidade de volume será pequeno. Se a distribuição aleatória de defeitos for densa, cada vórtice irá interagir simultaneamente com um grande número deles. Nesta situação, descrita pela teoria de *pinning* coletivo [Larkin 79], a energia do núcleo será praticamente independente da localização da linha de fluxo (que tem uma certa flexibilidade), e a corrente crítica resultante será significativamente menor do que aquela esperada pela simples soma das forças de *pinning* puntuais. Neste contexto, fica claro que o defeito ideal para maximizar o aprisionamento de um vórtice, que tem formato cilíndrico com espessura da ordem de ξ, seria um defeito tubular não-supercondutor de espessura semelhante, atravessando toda a espessura da amostra, e na direção paralela à da rede de vórtices.

Na primeira execução experimental desta idéia [Civale 91], cristais de Y123 foram irradiados por íons pesados de Sn^{30+} com energia de $580MeV$, produzindo trilhas de defeitos colunares paralelos (CD), com espessura da ordem de $50\AA$ e extensão da ordem de $15\mu m$. Para cada irradiação, pode-se escolher um ângulo de incidência que irá determinar a direção de melhor alinhamento dos vórtices com as trilhas, e a dosagem total em íons/cm^2, que determina a densidade de trilhas criadas. Pela semelhança entre as trilhas de defeitos e os vórtices, esta densidade de defeitos pode ser descrita como uma densidade de fluxo equivalente B_Φ, que seria produzida pela mesma quantidade de vórtices por cm^2. Curvas de histerese medidas nas amostras irradiadas demonstraram claramente um grande aumento da magnetização irreversível (e consequentemente da corrente crítica) para todas as direções de campo aplicado em relação ao eixo cristalino c, com destaque para a direção $H \parallel$ CD. Um exemplo é mostrado na Figura **IV.1**, extraída do artigo original. A figura mostra curvas de histerese para um cristal irradiado a 30° com dosagem $B_\Phi = 3T$ (1.5×10^{11} íons/cm^2), medidas com o cristal inclinado em +30° e -30° com relação ao campo aplicado. Desta

maneira, os efeitos de geometria da amostra e anisotropia intrínseca do material são idênticos nas duas orientações, ficando as diferenças exclusivamente devidas ao alinhamento ou não dos vórtices com os CD. A comparação deixa clara a maior abertura do ciclo de histerese para a condição de alinhamento, mas a condição de não alinhamento ainda apresenta uma abertura significativa em relação à amostra não irradiada (virgem) que na escala do gráfico teria a sua curva de histerese praticamente coincidente com o eixo horizontal.

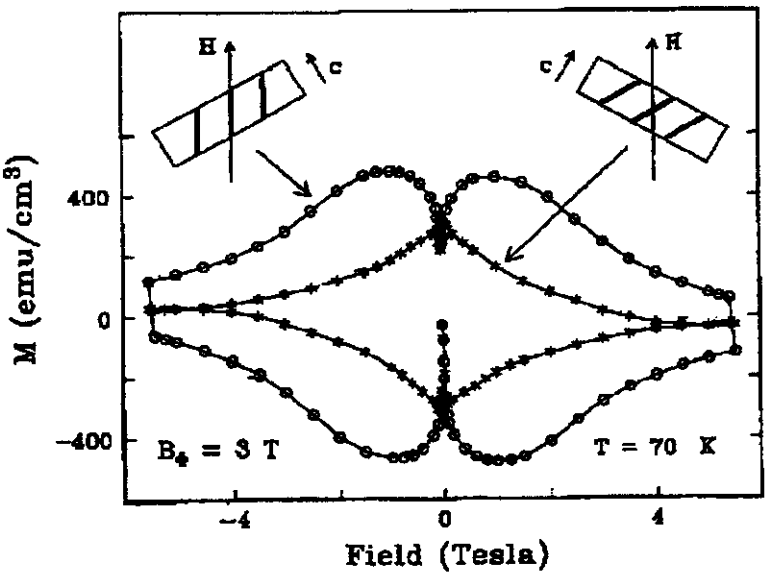

Figura IV.1 – Curvas de histerese a 70*K* para uma amostra de Y123 com defeitos colunares a 30° com respeito ao eixo *c*. Extraído da ref. [Civale 91].

O trabalho original de Civale *et al.* introduziu o conceito de "Defeito Colunar" (CD), e abriu uma nova sub-área de estudos teóricos e experimentais da dinâmica de vórtices no estado misto, com tal relevância que recebeu uma seção exclusiva na mais importante revisão já publicada sobre dinâmica de vórtices [Blatter 94].

Participando de um *workshop* em 1998 em Bariloche (Argentina), tive a oportunidade de conhecer e colaborar com o grupo do Dr. Civale em mais um estudo envolvendo uma amostra de Y123 com defeitos colunares [Silhanek 99b], mostrando que por efeitos geométricos, pode ocorrer um mínimo local da corrente crítica na direção dos CD, ao invés do tradicional máximo. E a partir deste trabalho iniciamos uma colaboração que levou aos principais resultados apresentados neste e nos próximos 2 capítulos.

Selecionei cerca de 20 cristais de Er123 com formatos retangulares, e estas foram enviadas para colaboradores no acelerador de partículas TANDAR de Buenos Aires (Argentina), para irradiação e introdução de defeitos colunares. Foram feitas várias irradiações em diferentes ângulos e dosagens, mas neste trabalho será detalhada apenas a amostra Er30 usada para os estudos apresentados aqui. Esta amostra retangular ($0.44\times0.33mm$) foi irradiada por íons pesados de Au^{26+} com energia de $309MeV$, e com inclinação tal que os CD ficam em um ângulo $\Theta_D \approx 30°$ com respeito ao eixo cristalino *c*. O eixo de rotação, que é perpendicular ao plano formado pelo eixo *c* e pela direção dos CD, fica na direção da dimensão maior da amostra. Essa configuração garante o aparecimento de um verdadeiro máximo de corrente crítica na direção dos CD, e não um mínimo local [Silhanek 99b]. A dose de irradiação foi equivalente a uma densidade de campo $B_\Phi = 1T$ (4.8×10^{10} íons/cm^2).

Terminadas as irradiações, realizei uma visita de 5 meses ao Centro Atómico Bariloche (Argentina), onde conduzi os experimentos no magnetômetro SQUID do Laboratório de Baixas Temperaturas daquela Instituição, sob a orientação do Dr. Civale. Este magnetômetro é um modelo comercial da Quantum Design (MPMS-5) semelhante ao que temos no nosso laboratório, porém com a adaptação de um sistema caseiro de rotação *in loco*, permitindo a mudança no posicionamento da amostra dentro da programação de controle do sistema. O passo de rotação é discreto (com mudança mínima de cerca de 0,6°) e não permite a determinação prévia e precisa da posição da amostra a cada passo, mas esta pode ser facilmente determinada *a posteriori* como veremos a seguir. O magnetômetro também é equipado com dois sistemas de detecção que permitem registrar tanto a componente longitudinal (M_L) como a transversal (M_T) da resposta magnética da amostra, com respeito ao campo aplicado **H** que é sempre longitudinal. Um software de análise do sinal do SQUID desenvolvido pelo próprio grupo de Bariloche resolve um problema intrínseco do sistema original de medidas da Quantum Design, corrigindo um problema de contaminação do sinal transversal pelo sinal longitundinal, quando a amostra está levemente descentrada durante a medição. Isto leva a erros na medição da componente M_T, se for usado o software original de processamento de sinais do sistema, mas com o processamento externo do sinal pelo software do grupo, pode-se estudar de modo confiável o comportamento do *vetor magnetização* **M** com respeito a qualquer orientação arbitrária da amostra [Candia 99]. Este sistema

já foi amplamente utilizado em amostras semelhantes à usada aqui, tendo comprovado a sua confiabilidade.

O primeiro passo com respeito à amostra Er30 foi medir a sua transição, para saber de que maneira a irradiação teria afetado esta característica. Uma medida de $M \times T$ com H = $10Oe$ resultou numa transição em $T_C = 90.0K$ e largura de transição $\Delta T < 1K$, bastante semelhante às transições medidas para outros cristais de Er123 do mesmo lote e não irradiados, portanto o efeito da irradiação neste aspecto foi pequeno.

Dada a importância da orientação dos vórtices com respeito aos CD, os estudos em amostras deste tipo muitas vezes envolvem a dependência angular de alguma propriedade do material. No caso de estudos de corrente crítica através da resposta magnética irreversível do material, a técnica tradicional de estudo envolve a medição de ciclos de magnetização **M(H)** para diferentes orientações da amostra, e será descrita em detalhe a seguir pois foi com esta técnica que iniciamos o estudo na amostra Er30.

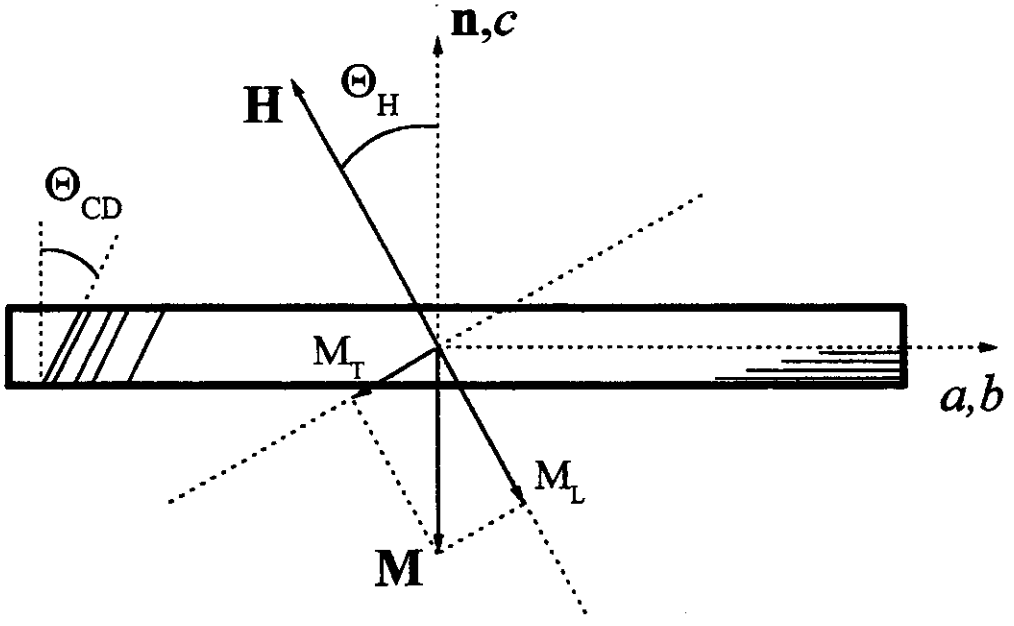

Figura IV.2 – Diagrama esquemático mostrando as definições de diversos parâmetros envolvidos em medidas dependentes de ângulos no magnetômetro SQUID.

A Figura **IV.2** mostra, de forma esquemática, os vetores e outras grandezas relevantes em um sistema como o que estamos descrevendo, em uma amostra com defeitos colunares (linhas verdes). O típico experimento envolve partir de uma condição inicial acima de T_C e realizar a rotação da

amostra até atingir o posicionamento desejado Θ do eixo *c* com respeito à direção longitudinal. Então esfria-se a amostra a campo zero (ZFC) desde acima de T_C até a temperatura de medida *T*. A partir daí as componentes $M_L(H)$ e $M_T(H)$ são registradas enquanto o campo é aumentado (em passos discretos) até o limite de *50kOe* do magneto, e depois diminuído (com os mesmos passos usados na rampa de subida) até passar um pouco do zero e atingir *–5kOe*. Um exemplo de experimento como esse é mostrado na Figura **IV.3**.

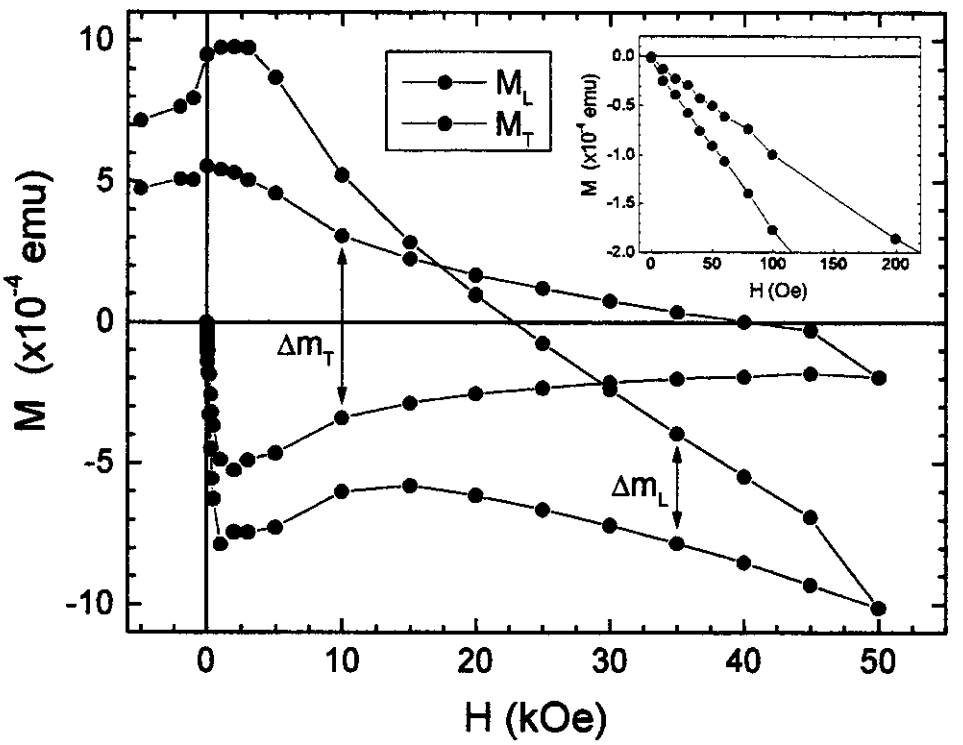

Figura IV.3 – Ciclo de histerese parcial $M \times H$ a *70K* da amostra Er30, mostrando o comportamento das componentes M_L e M_T. O inset mostra uma ampliação da região de baixos campos (resposta Meissner linear) que permite o cálculo *a posteriori* da orientação da amostra.

A figura mostra o comportamento das duas componentes $M_L(H)$ e $M_T(H)$ para a subida até *50kOe* e descida até *–5kOe*. A separação entre os ramos superior e inferior destes ciclos - $\Delta M_L(H)$ e $\Delta M_T(H)$ - nos fornece a informação procurada sobre a magnetização irreversível M_i da amostra, já que qualquer sinal de fundo ou resposta magnética reversível do material é eliminado nesta subtração. Os últimos pontos medidos na região de campo negativo são usados para substituir os pontos medidos no início do ciclo, onde o estado crítico ainda não havia sido plenamente formado

pois o experimento parte do estado Meissner. A amplitude e a direção do vetor magnetização $\mathbf{M}_i$ são dados por:

$$M_i = \frac{1}{2}\sqrt{\Delta M_L(H)^2 + \Delta M_T(H)^2} \qquad \text{(IV.1)}$$

$$\Theta_M = \arctan\left[\frac{\Delta M_T(H)}{\Delta M_L(H)}\right] \qquad \text{(IV.2)}$$

As experiências mostram que o cálculo de Θ_M da maneira acima nos dá um bom resultado dentro de uma precisão de cerca de 1°. Porém, se necessário é possível checar a posição da amostra através das inclinações da retas no trecho Meissner (*inset* da Figura **IV.3**) já que $\Theta_M = \arctan(M_T'/M_L')$ nesta situação, ou através do próprio sistema de rotação, que não permite a determinação precisa da rotação de um único passo, mas que possui um comportamento *médio* bastante reprodutível de 0,6°/passo e portanto depois de uma boa quantidade de passos é possível estimar com boa precisão o ângulo total que a amostra foi girada.

Ao calcularmos os valores acima para todos os campos medidos, obtemos um conjunto de valores $M_i(H_1)$, $M_i(H_2)$, $M_i(H_3)$, etc, para uma determinada posição Θ da amostra. Porém, como já foi dito, o interesse maior é conhecermos a dependência angular $M_i(\Theta)$ para diferentes campos H. Portanto o procedimento acima tem que ser repetido para muitas orientações entre +90° e –90° até se conseguir um conjunto suficiente de pontos que mostrem o comportamento de $M_i(\Theta)$. Um mapeamento deste tipo foi realizado para a amostra Er30 a 70K, e está mostrado na Figura **IV.4**. Note que cada experimento de histerese descrito acima gera um conjunto de pontos verticais nesta figura, e portanto ela é construída lentamente, na forma de uma "varredura" horizontal, ao longo de vários dias de medida. O exemplo mostrado tinha o objetivo principal de conhecer o comportamento geral da amostra Er30 e saber se a irradiação havia sido bem sucedida, por isso tem apenas 16 orientações medidas entre +90° e –90°, e levou cerca de 3 dias para ser gerado.

Nesta figura fica claro o sucesso na irradiação da amostra, primeiramente pelos valores de M_i em todas posições (medidas feitas em cristais não irradiados apresentaram magnetização irreversível pelo menos uma ordem de grandeza menor), e segundo pelo pico apresentado em $\Theta_M \approx 27°$. O posicionamento da amostra durante a irradiação no acelerador TANDAR é apenas

visual, daí o fato das trilhas não terem aparecido exatamente em 30°. O pico relativamente estreito só aparece para campos aplicados $2kOe \leq H \leq 20kOe$. Abaixo de $2kOe$ o pico se alarga e desloca na direção do eixo c. Este deslocamento é um efeito que ainda está sendo estudado, mas parece relacionar-se com a anisotropia do material. Acima de $20kOe$ o pico praticamente desaparece, e isto está relacionado com a dosagem de trilhas $B_\Phi = 1T$ desta amostra. Para campos acima de $10kOe$ a densidade de vórtices passa a ser maior do que a densidade de colunas, e à medida que a primeira vai aumentando, o efeito de aprisionamento da segunda perde sua eficácia.

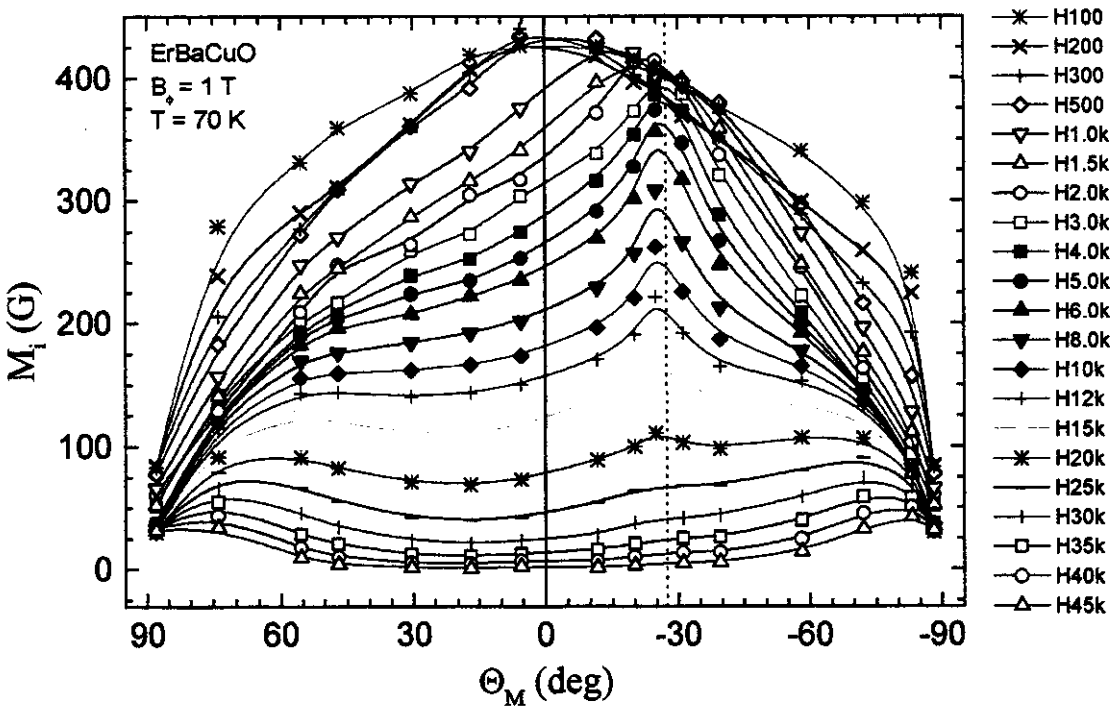

Figura IV.4 – Diagrama $M_i \times \Theta_M$ a $70K$ da amostra Er30 para diversos campos aplicados H, obtido a partir dos ciclos de histerese medidos em diferentes ângulos.

Estas são as características gerais possíveis de se extrair desta figura. Para uma análise mais quantitativa e aprofundada, seriam necessários muito mais pontos experimentais, o que implicaria em várias semanas ou até meses de medição. E foi justamente essa dificuldade que nos levou a buscar uma nova técnica alternativa de medida, detalhada no capítulo seguinte.

CAPÍTULO V

Rotações a Campo Fixo

Tendo em vista o esforço experimental e o tempo necessário para se conhecer o comportamento de $M_i \times \Theta$ pelo procedimento tradicional dos ciclos de histerese, que vinha sendo usado desde o início dos estudos em cristais com defeitos colunares (descrito no capítulo anterior), surgiu a idéia de tentarmos estudar diretamente medidas de $M \times \Theta$, ou seja, medirmos a resposta magnética enquanto a amostra é girada dentro de um campo aplicado fixo. Nosso interesse era saber se com este procedimento alternativo seria possivel extrair informações equivalentes às obtidas dos ciclos de histerese, e em que condições ou limites essa equivalência poderia ser reivindicada.

O requerimento mais importante para esse estudo experimental – o desenvolvimento de um sistema de rotação *in loco* automatizado e confiável para o magnetômetro SQUID - já estava disponível e sendo usado há alguns anos no Laboratório de Baixas Temperaturas do Centro Atómico Bariloche onde desenvolvi estas experiências. Mas pudemos ainda introduzir algumas melhorias no sistema que facilitaram o trabalho experimental, entre elas:

- Mudanças na amarração do fio que liga o eixo da cabeça de rotação ao eixo de rotação dentro da câmara de amostra, diminuindo a ocorrência de deslizamentos do fio e aumentando a reprodutibilidade da rotação gerada para cada passo.
- Instalação de uma polia com graduações na cabeça do rotador, permitindo conhecer mais facilmente a posição da amostra dentro da câmara de medida.
- Alterações na programação de controle, permitindo que cada passo de rotação pudesse ser realizada em apenas uma fração de segundo (contra ~2 segundos anteriormente).

Com essas melhorias, o sistema tornou-se ainda mais eficiente para os estudos que apresento a seguir, detalhando os desenvolvimentos teóricos e experimentais conseguidos com este trabalho.

1. Diamagnetismo Meissner

Começamos este estudo com a análise da resposta Meissner. Para isso esfriamos a amostra sem campo (ZFC), depois aplicamos um campo H menor que o campo crítico inferior $H_{c1}(\Theta)$ para todos os Θ, e em seguida realizamos as medidas de rotação. Idealmente, sob estas condições não há vórtices no cristal e a resposta não depende nem da anisotropia do material e nem das propriedades de *pinning*, ela é totalmente determinada pela geometria da amostra. Para uma plaqueta delgada, as componentes $M_L(\Theta)$ e $M_T(\Theta)$ devem seguir as seguintes dependências [Candia 99]:

$$4\pi M_L(\Theta) = -H\left(\frac{1}{2\nu}\cos^2\Theta + \frac{1}{1-\nu}\sin^2\Theta\right) \tag{V.1}$$

$$4\pi M_T(\Theta) = -H\left(\frac{1}{2\nu} - \frac{1}{1-\nu}\right)\sin\Theta\cos\Theta \tag{V.2}$$

onde ν é o fator de desmagnetização apropriado, que é essencialmente dado pela espessura da plaqueta (t) dividida pela largura (W). Para o estudo das rotações, achei mais conveniente reescrever estas equações na seguinte forma:

$$M_L = -M_0 - M_{2\Theta}\cos 2\Theta_H \tag{V.3}$$

$$M_T = -M_{2\Theta}\sin 2\Theta_H \tag{V.4}$$

Onde

$$4\pi M_0 = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{2\nu} + \frac{1}{1-\nu}\right) \tag{V.5}$$

$$4\pi M_{2\Theta} = \frac{H}{2}\left(\frac{1}{2\nu} - \frac{1}{1-\nu}\right) \tag{V.6}$$

As Equações V.3 e V.4 indicam que o vetor magnetização **M** pode ser visualizado como a soma de uma contribuição fixa $\mathbf{M_0}$, anti-paralela a **H**, e uma contribuição rotacional $\mathbf{M_{2\Theta}}$ com periodicidade de 180°. Isto sugere que uma maneira conveniente de plotar estes dados é em um

plano polar $M_L \times M_T$, onde um vetor ligando a origem até qualquer ponto na curva indica exatamente o tamanho e a direção do vetor magnetização **M**, em relação ao vetor campo **H**, naquela medida. Nesta representação, a resposta Meissner deve situar-se em uma circunferência de raio $M_{2\Theta}$ centrada em $(M_L,M_T) = (-M_0,0)$. Uma circunferência completa é traçada ao realizarmos uma rotação de 180°.

Um exemplo deste procedimento, para $T = 60K$ e $H = 50Oe$, é mostrado na Figura **V.1**. O cristal foi girado duas voltas completas (720°), portanto existem quatro conjuntos de pontos cobrindo 180° cada, que estão claramente separados em dois grupos. Isto é devido a uma pequena magnetização remanente $\mathbf{M_R}$, que tem origem no pequeno campo residual que geralmente está presente durante o esfriamento sem campo [Candia 99].

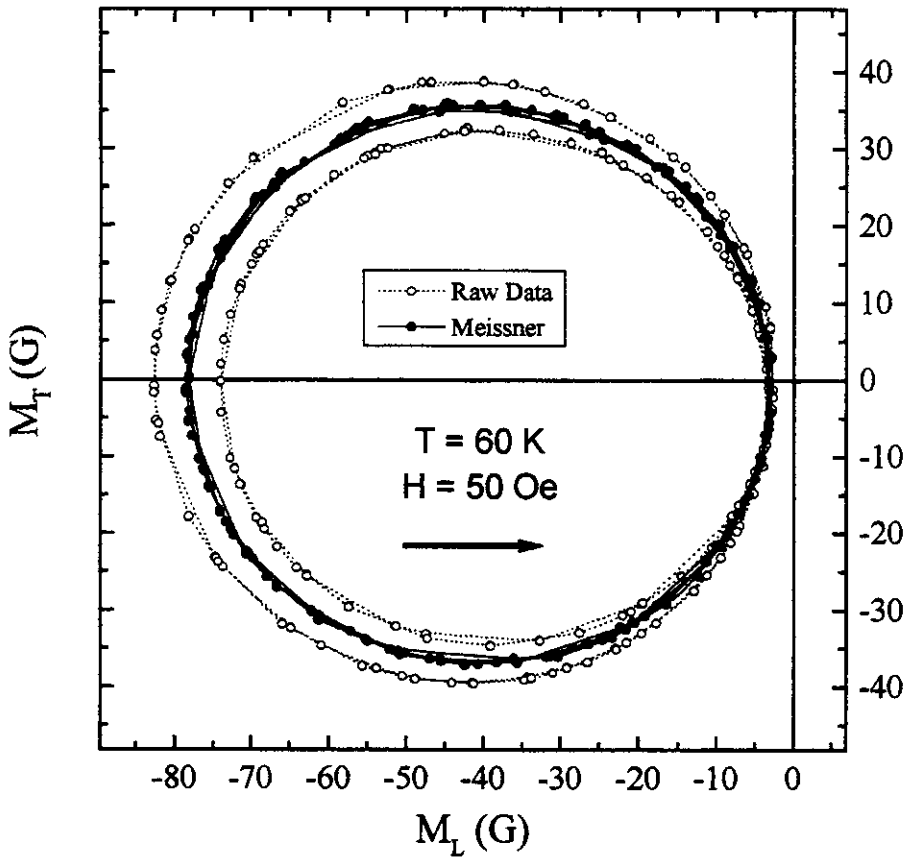

Figura V.1: Gráfico polar $M_T \times M_L$ para a amostra Er30 no estado Meissner em $T = 60K$ e $H = 50Oe$. Os símbolos abertos mostram a resposta como medida, e os fechados mostram a resposta Meissner pura, após descontada a magnetização remanente.

O vetor $\mathbf{M_R}$ é formado pelos poucos vórtices que ficaram bem aprisionados no interior da amostra durante o esfriamento, de tal forma que o baixo campo aplicado no estado Meissner não é suficiente para tirá-los do lugar. Portanto ele tem módulo fixo e sua direção permanece fixa com respeito à amostra durante a rotação. Seu comportamento pode ser descrito como:

$$M_{RL} = M_R \cos(\Theta + \Theta_R) \tag{V.7}$$

$$M_{RT} = M_R \sin(\Theta + \Theta_R) \tag{V.8}$$

onde M_R e Θ_R são constantes determinadas no momento do esfriamento. Como $M_R(\Theta)$ tem uma periodicidade de 360°, ele quebra a periodicidade Meissner e separa os dados em dois conjuntos. De fato, quando ajustamos os dados da Figura **V.1** usando uma combinação das Equações V.3+V.7 e V.4+V.8, podemos facilmente determinar e remover a contribuição remanente e todos os pontos colapsam em uma única circunferência. Na verdade a Figura **V.1** é um exemplo extremo da influência do campo remanente, escolhida para mostrar que mesmo neste caso a verdadeira resposta Meissner pode ser obtida. Em geral a remanência é bem menor, e pode até ser praticamente eliminada com um cancelamento cuidadoso do campo magnético residual no procedimento ZFC, resultando em um conjunto de curvas "como medidas" que praticamente colapsam em uma única circunferência.

As Equações V.3 e V.4 são muito úteis para se determinar com precisão duas características geométricas importantes de uma amostra: seu volume V e fator de desmagnetização ν. Os resultados para a amostra medida são $V \approx 1.45\times10^{-6} cm^3$ e $\nu \approx 0.033$, que estão em perfeito acordo com os resultados da medição direta das dimensões da amostra ao microscópio: $V \approx 0.44\times0.33\times0.01 mm^3$ $\approx 1.452\times10^{-6} cm^3$; $\nu \approx t/W \approx 0.033$.

2. Magnetização Irreversível

Vamos agora focar na região de altos campos, onde o material está no estado misto. A Figura **V.2** mostra as componentes medidas $M_L(\Theta)$ e $M_T(\Theta)$ para uma rotação em $70K$ e $8kOe$, onde o sinal de fundo independente de ângulo do suporte de amostra já foi removido de M_L. Como a magnetização *reversível* desta amostra $[\approx (\Phi_0/32\pi^2\lambda^2)\ln(H_{c2})/H \approx 5G]$ é desprezível comparada com a magnetização *irreversível* ($\mathbf{M_i}$) podemos dizer que a resposta da amostra nesta região é dominada pelo aprisionamento de vórtices. As curvas da Figura **V.2** exibem uma estrutura bastante rica, devido à combinação de anisotropia cristalina, aprisionamento direcional de vórtices e efeitos geométricos. Para extrair informações úteis delas, é preciso primeiramente estabelecer a relação entre $\mathbf{M_i}$ e a corrente **J** fluindo através do cristal.

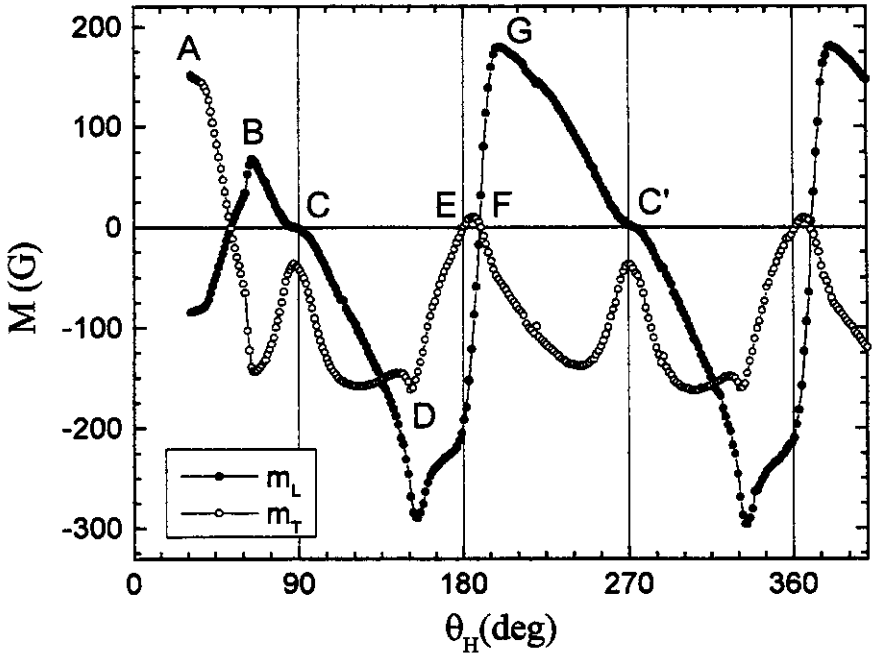

Figura V.2: Dependência angular das componentes M_L e M_T do vetor magnetização da amostra Er30, em $T = 70K$ e $H = 8kOe$.

Por simplicidade, vamos analisar o caso de uma fita infinita com fator de forma $\nu = t/W \ll 1$, girando em torno do seu eixo, que é perpendicular a **H**. Vamos assumir que a fita foi originalmente esfriada a campo zero em um ângulo Θ, e em seguida foi aplicado um campo H. (condição inicial na Figura **V.2**). Se H for grande o suficiente, podemos considerar que uma densidade de corrente de módulo uniforme $J_c(\Theta)$ flui sobre o todo o volume [Clem 94]. Este **J** é paralelo ao eixo da fita e muda de sinal no plano que contém o eixo e o campo **H**.

Já está bem estabelecido que, neste estado crítico plenamente penetrado de campo, e desde que $\nu\tan\Theta \ll 1$, o ângulo entre $\mathbf{M_i}$ e a normal à fita **n** é $\alpha \approx \arctan[(2\nu^2\tan\Theta)/3] \ll \Theta$ [Prozorov 96, Zhukov 97a, Hasanain 99]. Isto é, $\mathbf{M_i}$ permanece praticamente travada paralela a **n** devido a um efeito puramente geométrico. É interessante notar também que a direção de $\mathbf{M_i}$ não tem nenhuma relação com a direção dos vórtices **B** dentro da amostra, mas sim com a distribuição de fluxo $\partial\mathbf{B}/\partial\mathbf{x}$. A direção de $\mathbf{M_i}$ permanece essencialmente fixa com respeito à amostra, enquanto a de **B** procura geralmente alinhar-se com respeito a **H**, como veremos adiante. Para o cristal em particular neste estudo, α deve permanecer menor do que 1° para todos os ângulos $\Theta \leq 80°$, e **n** é essencialmente

coincidente com o eixo cristalino c do material, de modo que estaremos usando indistintamente a notação $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$ ou $\mathbf{H} \parallel c$. Outro resultado é que, embora em princípio o fator geométrico relacionando M_i com $J_c(\Theta)$ dependa de Θ, dentro da mesma faixa angular as variações são dadas por um fator $(1-[(2\nu^2\tan^2\Theta)/3])$ e são portanto desprezíveis [Zhukov 97a].

Vamos agora discutir o que acontece com a fita quando ela é girada um pequeno ângulo $\delta\Theta$ para além deste estado inicial. O resultado vai depender da direção da rotação. Se a normal $\mathbf{n}$ se aproximar de $\mathbf{H}$, (na Figura **V.2**, corresponde às regiões angulares 90°-180° e 270°-360°), a componente normal $H_\perp$ vai aumentar, induzindo correntes de blindagem nas bordas do cristal na mesma direção daquelas que já estão fluindo. Os vórtices vão se deslocar então, para satisfazer a condição $J \le J_c(\Theta + \delta\Theta)$ em toda a amostra. Se $J_c(\Theta + \delta\Theta) \le J_c(\Theta)$, a nova distribuição será análoga à inicial, com $J = J_c(\Theta + \delta\Theta)$ em toda a amostra e a fronteira de reversão de corrente girada de um ângulo $\delta\Theta$ para manter-se paralela a $\mathbf{H}$. Por outro lado, se $J_c(\Theta + \delta\Theta) > J_c(\Theta)$, o novo perfil de campo irá propagar até o centro da amostra somente se $\delta H_\perp = H\sin(\Theta)\delta\Theta$ for maior que a máxima possível corrente de blindagem adicional $\sim t[J_c(\Theta + \delta\Theta) - J_c(\Theta)]$. A condição para penetração total da "perturbação rotacional" é portanto

$$H\sin(\Theta) \ge t\frac{dJ_c}{d\Theta} \qquad \text{(V.9)}$$

Se a desigualdade (V.9) for satisfeita, o sistema de vórtices irá evoluir com as rotações, mantendo sempre um estado crítico totalmente penetrado J uniforme. Em outras palavras, o estado em qualquer Θ será o mesmo que teria sido formado aumentando-se H a partir de um esfriamento ZFC naquela nova orientação (aplicar o campo e depois girar é o mesmo que girar e depois aplicar o campo). Assim, contanto que $\nu\tan\Theta \ll 1$, a condição de que $\mathbf{M_i}$ esteja praticamente paralela a $\mathbf{n}$ fica preservada. Este fato foi verificado experimentalmente nos nossos estudos: $\alpha \le 1°$ para todas as medidas conduzidas neste trabalho, exceto em uma região estreita em torno do alinhamento de H com os planos ab, onde ocorre uma virada de $\mathbf{M_i}$ [Zhukov 97a]. Com isso, de agora em diante vamos plotar todos os resultados como uma função de Θ. Mais ainda, podemos obter $J_c(\Theta)$ simplesmente multiplicando M_i pelo fator independente de ângulo que corresponde à relação válida para $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$. Se a equação (V.9) não for satisfeita, J será subcrítico em parte da amostra e as conclusões acima não serão mais válidas.

Se o cristal for girado de tal maneira que **n** se afasta de **H** (portanto $H_\perp$ decresce), as novas correntes de blindagem induzidas nas bordas do cristal irão se opor àquelas que já estão fluindo. À medida que a rotação progride, a fronteira entre o antigo e o novo **J** irá avançar para dentro da amostra, até que eventualmente o novo estado crítico tenha se propagado para toda a amostra. Daquele ponto em diante, a situação será novamente análoga à discutida acima, exceto que $\mathbf{M_i}$ agora será paramagnético em vez de diamagnético.

Vamos agora analisar em detalhe as curvas mostradas na Figura **V.2**. A medida começa em $\Theta \approx 30°$ (ponto A) com **n** se afastando de **H**. Assim, **J** inicialmente passa por uma reversão até que o estado crítico totalmente penetrado e revertido se forme (ponto B). A partir deste ponto a evolução do sistema ocorre independente das condições iniciais e se torna periódica em 180°. Do ponto C ($\Theta = 90°$) até o ponto E ($\Theta = 180°$) o sistema evolui em um estado crítico totalmente penetrado (na analogia do ciclo de histerese, isto é equivalente a aumentar o campo de zero até H). Claramente visível, dentro desta faixa angular está um pico tanto em M_L como em M_T em $\Theta \approx 150°$ (ponto D), que corresponde à direção dos CD. No ponto E, M_T é nulo como esperado pela simetria, enquanto M_L inicia uma rápida inversão devido à reversão das correntes, já que $H_\perp$ atinge seu máximo em $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$ e então começa a decrescer. O final desta inversão no ponto G significa que o estado crítico foi completamente invertido. Do ponto G até C' ($\Theta = 270°$) a evolução do sistema é análoga à parte de campo decrescente de um ciclo de histerese. Note que entre E e G existe um ângiulo único (ponto F) onde tanto M_L comom M_T são nulos. Esta condição corresponde ao valor único de H, na mudança do ramo inferior para o superior de um ciclo $M(H)$, onde o vetor magnetização é nulo. O fato de que a condição $M_L = 0$ ocorre no mesmo ângulo em que $M_T = 0$ confirma que o sinal de fundo foi corretamente subtraído, e nós fizemos uso sistemático deste procedimento de verificação nas nossas análises.

No experimento da Figura **V.2** a direção de rotação é tal que as condições $\mathbf{H} \perp \mathbf{n}$, $\mathbf{H} \parallel$ CD e $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$ procedem nesta ordem, e definimos esta direção como uma rotação horária (CW). Em contraste, numa rotação anti-horária (CCW) o alinhamento com CD ocorre quando **n** está se afastando de **H**. As consequências desta diferença são discutidas a seguir.

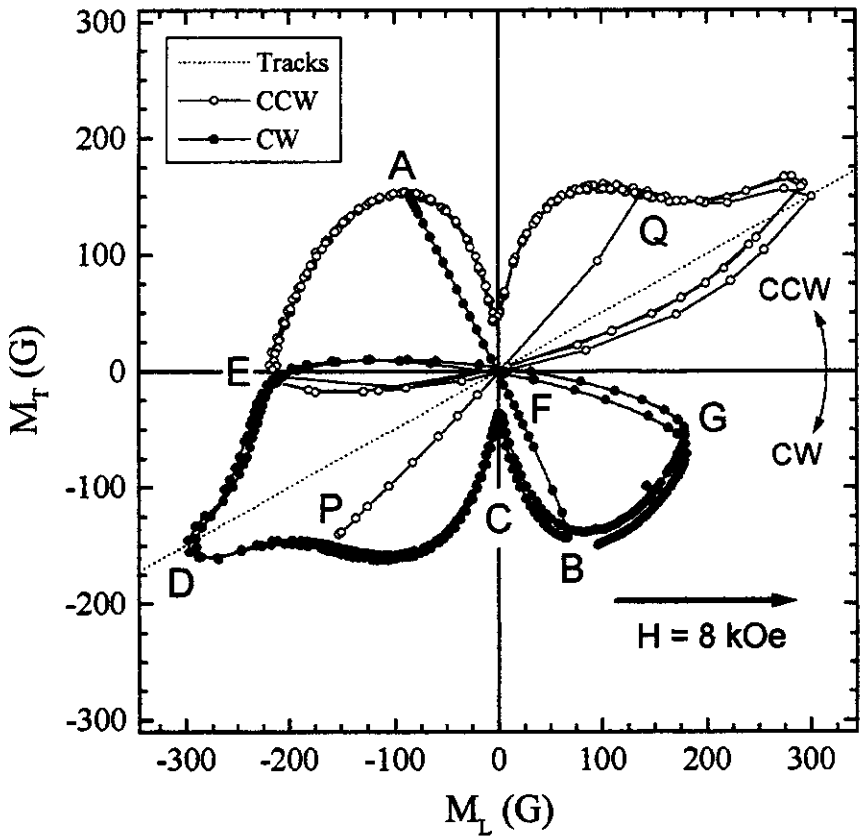

Figura V.3: Gráfico polar $M_T \times M_L$ para a amostra Er30 em $T = 70K$ e $H = 8kOe$. São mostradas as rotações no sentido CW (símbolos cheios) e CCW (símbolos abertos).

Na Figura **V.3** os mesmos dados CW da Figura **V.2** são mostrados em um gráfico polar $M_L \times M_T$ (símbolos cheios) juntamente com uma rotação CCW nas mesmas condições (símbolos abertos). Em ambos os casos é claramente visto o comportamento inicial até a formação do estado crítico pleno (pontos A até B na curva CW, e P até Q na curva CCW), e a evolução periódica de 180° no estado crítico. As medidas cobrem aproximadamente dois períodos de 180° em cada direção. Outra característica aparente nesta representação é que o vetor magnetização passa pela origem ($\mathbf{M_i} = 0$) e alcança o quadrante oposto cada vez que (i) a rotação começa a mover **n** afastando de **H**; ou (ii) a condição **H** || **n** é cruzada.

Embora as curvas CW e CCW na Figura **V.3** sejam similares (espelhadas) elas também apresentam diferenças importantes. A mais óbvia é que o pico na direção dos CD (linha pontilhada)

é visto inteiramente na rotação CW (ponto D) enquanto que na rotação CCW ele ficou parcialmente suprimido pela inversão de $\mathbf{M}_i$. Esta inversão começa em $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$ e termina em um ângulo Θ_F tal que o estado crítico plenamente invertido tenha sido atingido. Fazendo uso da analogia dos ciclos, isto requer um decréscimo de campo de cerca de $2H^*$, onde $H^*(H,T)$ é o bem conhecido campo de penetração total. É fácil ver que a relação entre estas duas grandezas será dada por:

$$2H^* = H(1-\cos\Theta_F) \qquad (V.10)$$

Esta análise indica que existe uma "faixa cega" de ângulo nas medidas de rotação, extendendo-se desde o alinhamento $\mathbf{H} \parallel \mathbf{n}$ até o ângulo Θ_F, onde o estado crítico não está plenamente desenvolvido e portanto J não pode ser obtido. Dependendo da direção de rotação, esta faixa cega pode ocorrer no mesmo quadrante dos CD (caso CCW) ou no quadrante oposto (caso CW). Como Θ_F é inversamente proporcional ao campo H, nas rotações CCW o pico devido aos CD é totalmente suprimido em baixos campos, enquanto ele ainda pode ser totalmente visto em campos suficientemente altos.

Os valores de Θ_F são facilmente obtidos da Figura **V.4**, onde M_i é plotado como função de Θ para os mesmos dois conjuntos de dados (CW e CCW) da Figura **V.3**. Podemos observar aqui que a concordância entre os dados CW e CCW é excelente, e portanto elas podem complementar-se para eliminar a região cega em baixos ângulos. Estimando $\Theta_F \approx 25°$ para a rotação CW e $\Theta_F \approx 30°$ para o caso CCW, e usando a Eq. (V.10), obtemos $H^* \approx 370Oe$ e $H^* \approx 540Oe$ respectivamente. Podemos verificar a consistência destas estimativas de duas maneiras. Primeiro, sabemos que em uma amostra delgada $H^* \approx Jt$. Combinando com a relação de estado crítico $J \approx 60M_i/W$ (válida para uma plaqueta quadrada) obtemos $H^* \approx 60M_i t/W$. Da Figura **V.4** temos $M_i(\Theta_F) \approx 200G$ para CW e $M_i(\Theta_F) \approx 340G$ para CCW, e portanto $H^* \approx 360Oe$ e $H^* \approx 610Oe$ respectivamente, em bom acordo com as estimativas acima. Por outro lado, podemos estimar os valores de H^* diretamente medidos em ciclos de histerese nos ângulos apropriados. Isto foi feito para alguns ângulos e temperaturas, onde obtivemos valores semelhantes aos acima também.

A Figura **V.4** confirma que a condição (V.9) é satisfeita nesta medida. De fato, a maior inclinação $dM_i/d\Theta \approx 1kG/rad$, que ocorre em $\Theta \approx 33°$, implica que $tdJ_c/d\Theta \approx 1.8kG/rad$, menor do que $H\sin(\Theta) \approx 4.4kG$. Esta condição também é satisfeita em todos os casos apresentados neste estudo.

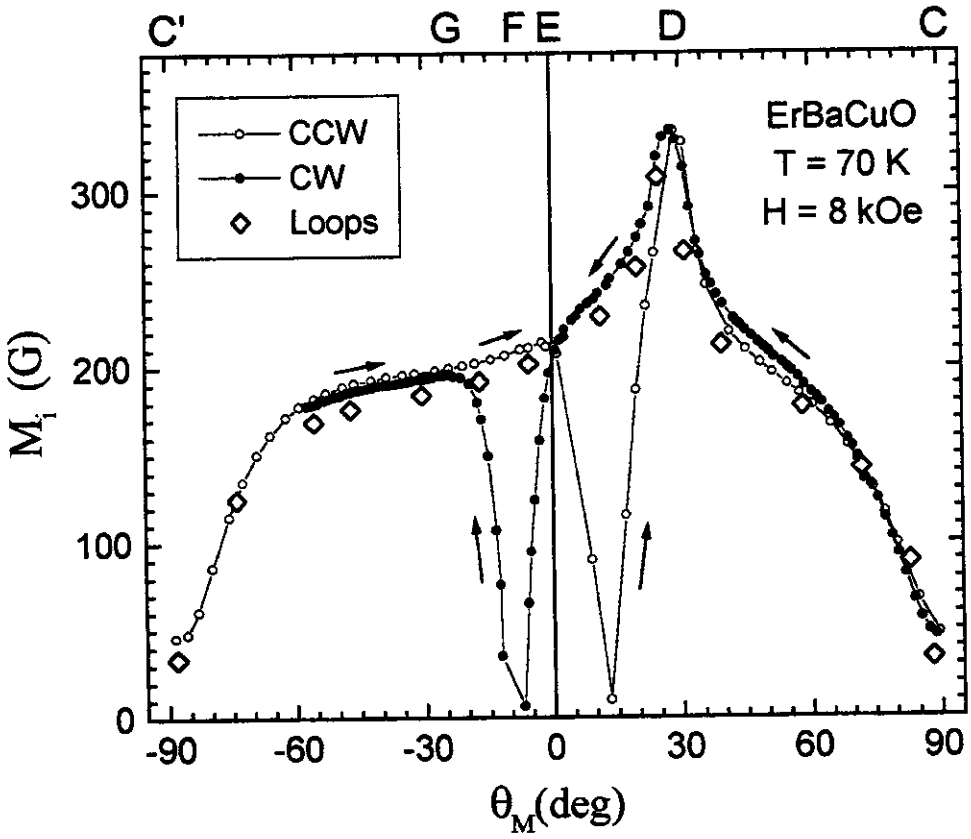

Figura V.4: Magnetização irreversível M_i em função do ângulo Θ para os mesmos dados da Figura V.3. São apresentadas as rotações CW (circulos cheios) e CCW (círculos abertos), juntamente com os dados equivalentes obtidos a partir de ciclos de histerese (losangos grandes).

Portanto, uma rotação a campo fixo é até certo ponto análoga a um ciclo de histerese [Prozorov 96]. Girar **n** na direção de **H** aumenta $H_\perp$, o que é bastante semelhante a aumentar H em $\Theta = 0°$, movendo ao longo do ramo inferior (diamagético) de um ciclo de histerese. Decrescer $H_\perp$ (ou por afastar-se **n** de **H** ou por cruzar a condição **H** || **c**) é equivalente a uma reversão da varredura do campo, produzindo assim uma virada para o outro ramo do ciclo de histerese. Esta é uma analogia bastante útil para a compreensão e análise das rotações, mas não deve ser forçada demais.

Uma diferença básica é que uma rotação também produz uma variação na componente paralela $\delta H_{||} = H\cos(\Theta)\delta\Theta$. Isto gera correntes de blindagem fluindo em direções opostas nas superfícies superior e inferior da fita, o que produz uma força de inclinação sobre os vórtices [Clem 82, Clem 86, Clem 94]. Se a perturbação se propagar até o plano central da amostra o resultado será

uma rotação da direção do vórtice acompanhando **H**, a situação que assumimos implicitamente na seção anterior. No entanto, se o pinning for forte o suficiente ele pode se sobrepor e impedir a propagação da inclinação após uma certa profundidade, gerando um estado crítico ao longo da espessura do cristal, com o segmento central dos vórtices permanecendo na direção original [Clem 82, Clem 86, Clem 94, Goeckner 94, Hasanain 96, Hasan 97, Obaidat 97]. Se este efeito for significante, à medida que a rotação procede os vórtices podem ir atrasando-se em relação à direção do campo. Em um caso extremo, os vórtices localizados na região mais profunda da amostra acabam girando rigidamente com ela, uma situação que realmente já foi observada [Vlasov 98, Obaidat 98, Hasan 99]. Mas como mostraremos a seguir, no presente caso nós temos claras evidências experimentais de que um desalinhamento entre a direção dos vórtices e o campo **H** devido a esse efeito de "atraso" é desprezível, e portanto esta complicação pode ser ignorada.

Para comparar os dados medidos pela rotação com os dados resultantes de ciclos de histerese tradicionais, na Figura **V.4** também incluímos os valores de M_i obtidos de ciclos nas mesmas condições de Θ, T e H (losangos abertos). A concordância é muito boa em toda a faixa angular, exceto que os valores obtidos dos ciclos tendem a ser um pouco mais baixos. Essa característica foi observada em todos os campos medidos, e pode ser explicada pelo fato de que um passo de rotação no nosso sistema de medidas é um processo que leva apenas uma fração de segundo, enquanto que um aumento e estabilização de campo tipicamente requer mais de 1 minuto, durante o qual $\mathbf{M}_i$ já está relaxando. De fato, ao fazermos medidas curtas de relaxação após algumas rotações, pudemos verificar que os dados das rotações se aproximam dos dados dos ciclos depois de 1-2 minutos. Isto resulta em mais uma vantagem das rotações sobre os loops: as medidas são feitas com a amostra mais próxima do seu verdadeiro estado crítico.

Finalmente, a coincidência das rotações CW, CCW e dos ciclos, particularmente na região do pico devido aos CD, elimina a possibilidade de que os vórtices estejam se atrasando significativamente em relação à direção de **H** nas nossas experiências de rotação. Em resumo, a informação obtida das nossas medidas de rotação é essencialmente a mesma fornecida pelos ciclos de histerese, com diversas vantagens incluindo a possibilidade de medir uma quantidade significativamente maior de pontos para cada campo.

Para reproduzir um diagrama $M \times \Theta$ equivalente ao da Figura **IV.4** do capítulo anterior, basta repetir o procedimento que gerou os dados da Figura **V.4** para todos os campos fixos de interesse. O

resultado é mostrado na Figura **V.5**. Os dados desta figura têm uma equivalência quase perfeita com os da Figura **V.4**, tendo inclusive sido obtido em cerca de 3 dias de medidas, porém com uma quantidade significativamente maior de pontos experimentais em cada campo. Esta característica permite uma análise bem mais detalhada do pico associado com o *pinning* uniaxial dos CD, como será mostrado no capítulo seguinte.

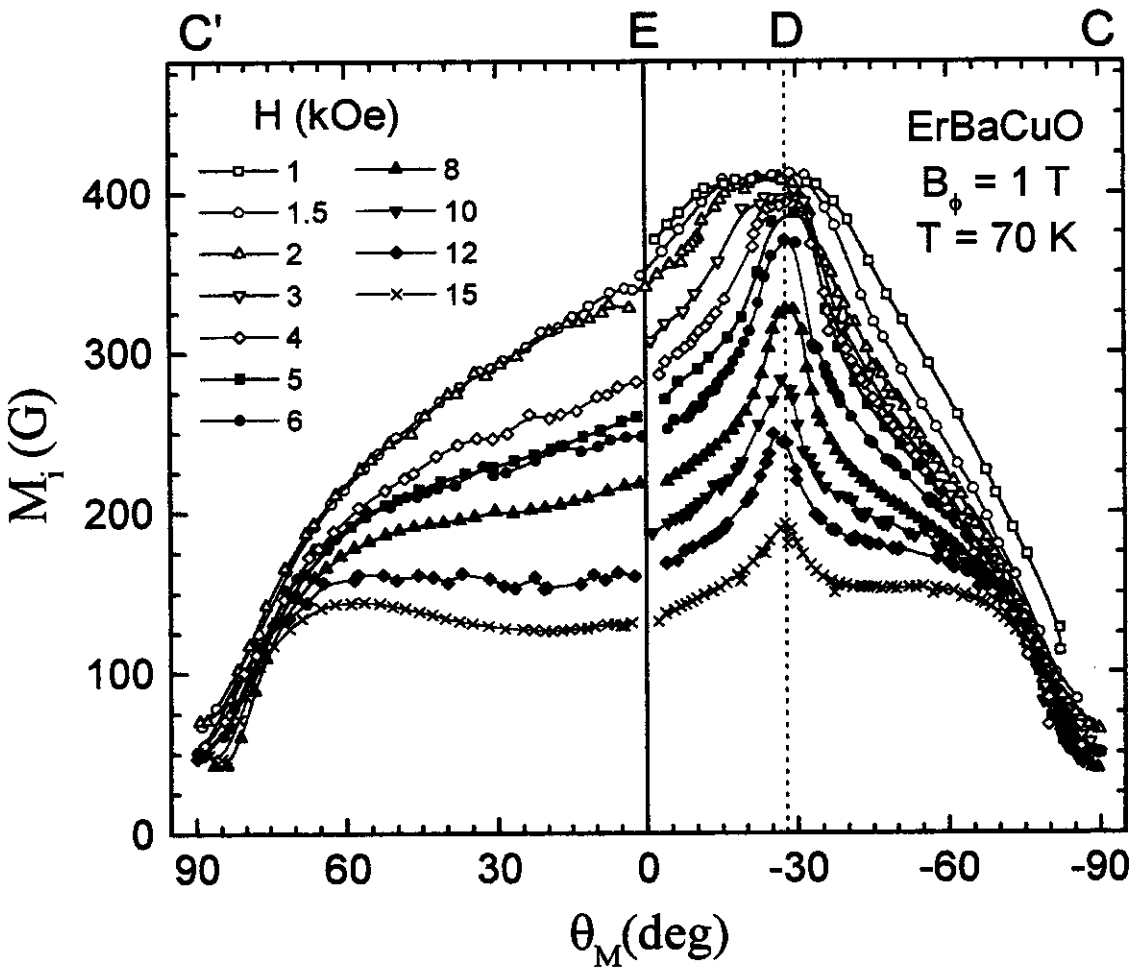

Figura V.5: Diagrama $M_i \times \Theta_M$ a $70K$ da amostra Er30 para diversos campos aplicados H, obtido a partir das rotações a campo fixo.

CAPÍTULO VI

Efeito Lock-In

A partir do desenvolvimento e compreensão da nova técnica de rotações a campo fixo, abriram-se várias possibilidades de estudar a dependência angular de diversas propriedades de cristais supercondutores no estado misto, com ou sem defeitos colunares. Vamos apresentar aqui os resultados do primeiro estudo que aproveitou esta nova técnica experimental.

O conjunto de rotações em $70K$ para diferentes campos aplicados apresentado na Figura **V.5** do capítulo anterior deixa claro que, em campos mais altos (acima de $\sim 6kOe$), um pico bem definido na direção dos CD é observado. Já em campos menores ($1kOe \leq H \leq 5kOe$) o pico progressivamente alarga e se transforma em um platô (uma certa faixa angular onde $M_t(\Theta) \approx$ cte.), ao mesmo tempo em que ele se desloca na direção do eixo *c*. Estas características já haviam sido previamente reportadas em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pelo grupo do Dr. Civale [Silhanek 99a], porém com poucos dados experimentais para permitir uma melhor análise do efeito.

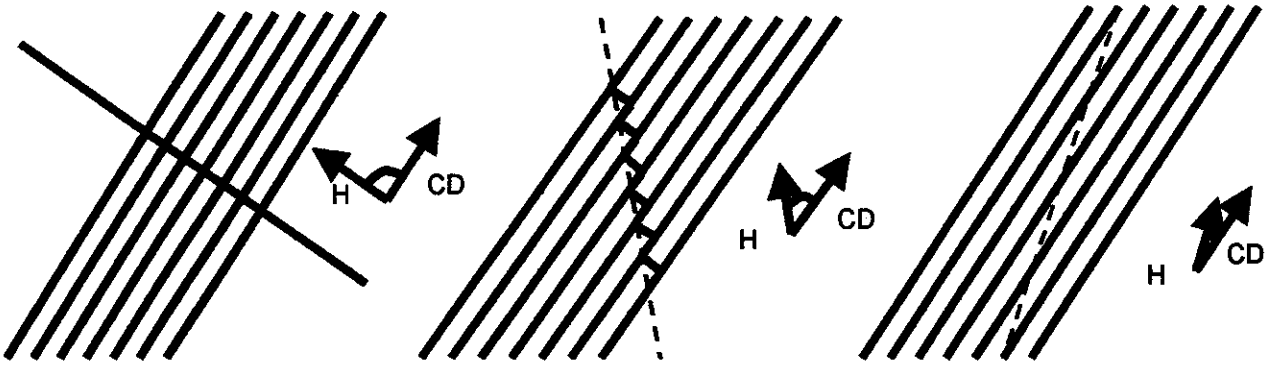

Figura VI.1: Esquematização do efeito Lock-In de um vórtice (azul) quando sua direção aproxima-se da direção dos defeitos colunares (verdes). A linha preta indica a direção do campo *H*.

O platô representa uma faixa angular $\Delta\Theta$ para um certo campo aplicado **H**, dentro da qual é energeticamente favorável aos vórtices permanecerem travados aos defeitos colunares (*lock-in*). A Figura **VI.1** esquematiza como ocorre este efeito. Quando a direção do campo **H** está distante da direção dos CD (esquerda na figura), os vórtices estão essencialmente alinhados com **H** e aprisionados nos pontos onde ocorre o cruzamento deles com os CD. Quando **H** aproxima-se dentro de um certo ângulo limite φ_T, passa a ser energeticamente favorável que parte do vórtice acompanhe a direção dos CD, mas na média ele continua seguindo a direção de **H** e por isso o vórtice assume a forma de "serra" (centro na figura). Ao aproximar-se mais ainda, existe um ângulo crítico de *lock-in* φ_L onde passa a ser energeticamente favorável que o vórtice abandone a direção do campo **H** e permaneça inteiramente preso ao longo da direção dos CD (direita na figura). A situação simétrica ocorrerá depois que **H** passar pelo alinhamento com os CD e começar a afastar-se: primeiramente o vórtice irá se destacar parcialmente dos CD quando o ângulo φ_L for superado e assumirá a forma de serra até que **H** passe novamente pelo ângulo φ_T e o vórtice retorna à sua forma cilíndrica típica. Portanto a largura do platô observado na Figura **V.5** é o dobro do chamado ângulo de *lock-in* φ_L (entre **H** e CD). De acordo com os modelos teóricos [Blatter 94] este ângulo é dado por:

$$\varphi_L(H,T) = \frac{4\pi\sqrt{2\varepsilon_l\varepsilon_r(T)}}{\Phi_0 H} \qquad \text{(VI.1)}$$

onde ε_l é a tensão de linha do vórtice e $\varepsilon_r(T)$ é a energia de *pinning* efetiva. Abaixo do ângulo φ_L os vórtices ficam sujeitos a uma força de *pinning* invariante (e máxima).

A Equação (VI.1) mostra que φ_L é inversamente proporcional a H. A resolução melhorada das medidas de rotação, que permite uma determinação muito mais precisa da largura do platô, nos permite testar esta dependência. Para isso, medimos diversos outros conjuntos de dados semelhantes à Figura **V.5**, para várias temperaturas entre $35K$ e $85K$. Alguns exemplos dos platôs medidos em $50K$ são mostrados na Figura **VI.2**. Nesta figura aparecem apenas as rotações CW. As linhas pretas são guias para os olhos, mostrando como o platô é visto em $H = 3kOe$ e como a sua largura diminui com o aumento do campo.

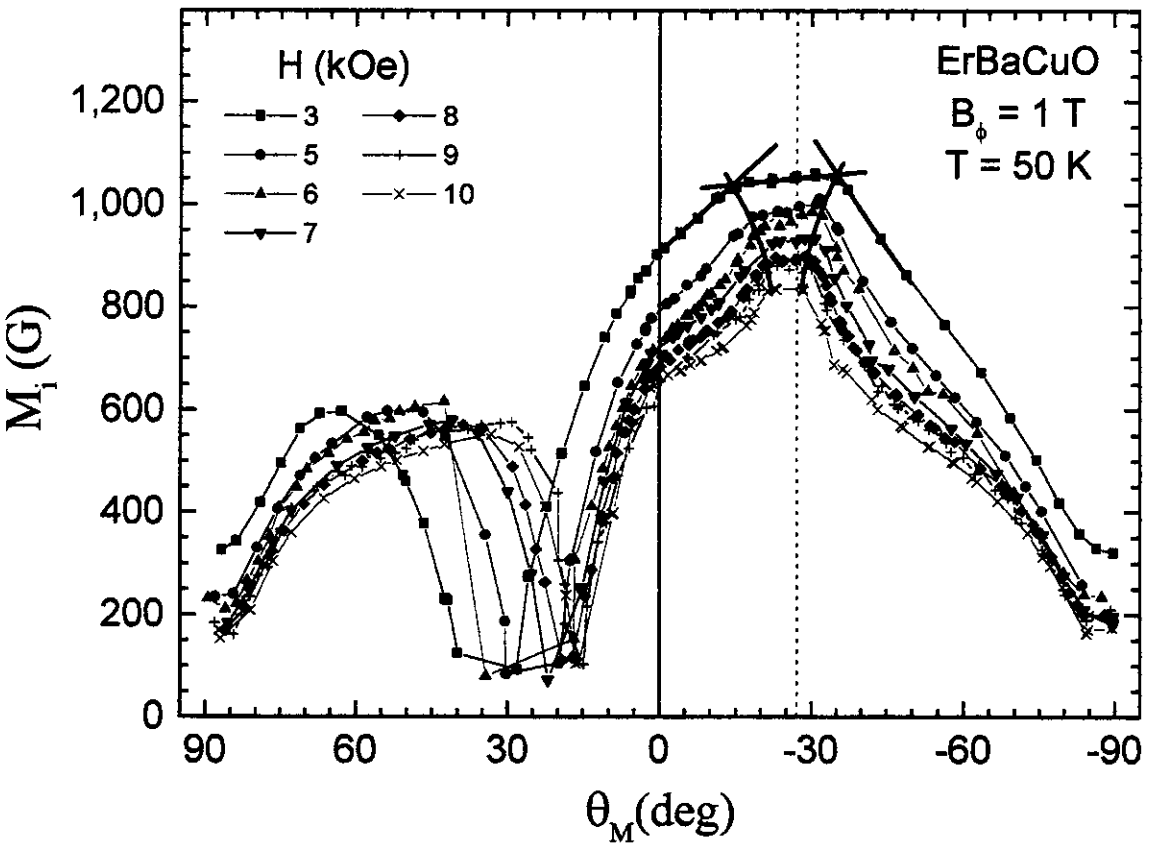

Figura VI.2: Diagrama $M_i \times \Theta_M$ a $50K$ da amostra Er30 para diversos campos aplicados H, destacando o aparecimento de um platô em torno da direção dos defeitos colunares.

Em seguida extraímos a largura do plateau para todas as medidas que exibiam esta característica. Este procedimento foi feito muito criteriosamente, incluindo uma certa super-estimativa dos erros envolvidos, e as curvas localizadas região de transição entre platô e pico não foram levadas em conta. Os resultados para todos os φ_L mensuráveis estão plotados como função de H^{-1} na Figura **VI.2**. Esta figura claramente demonstra a dependência com H^{-1} do ângulo, evidenciada pelas linhas contínuas que são os melhores ajustes aos dados para cada temperatura, significando que o previsão de *Bose-glass* contida na desenvolvimento teórico que gera a Eq. (VI.1) fornece uma descrição satisfatória do efeito *lock-in* sobre toda a faixa de temperatura e campo do nosso estudo.

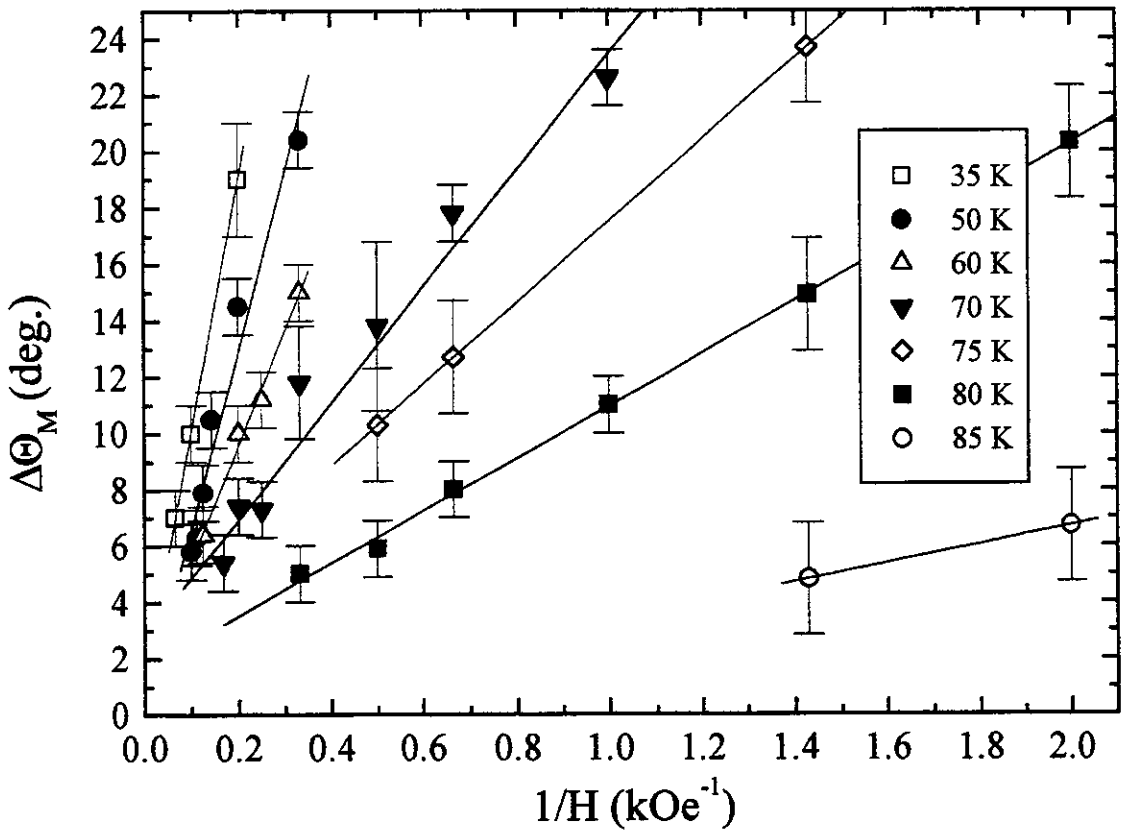

Figura VI.2: Diagrama $\Delta\Theta_M \times H^{-1}$ para diversas temperaturas entre $35K$ e $85K$. As linhas retas são o melhor ajuste linear aos dados, de acordo com a equação VI.1.

Este é um resultado experimental novo e bastante relevante por si, mas vejamos agora se podemos levar a análise mais adiante e descrever a dependência com a temperatura usando o mesmo modelo. Nos nossos experimentos a tensão de linha apropriada é a correspondente a deformações intra-planos [Blatter 94, págs. 1163-1164]:

$$\varepsilon_l = \frac{\varepsilon^2 \varepsilon_0}{\varepsilon(\Theta)} \ln \kappa \qquad \text{(VI.2)}$$

onde $\varepsilon_0 = (\Phi_0/4\pi\lambda)^2$, sendo λ o comprimento de penetração correspondente a $\mathbf{H} \parallel c$, e $\varepsilon \ll 1$ é a anisotropia de massa, cuja dependência angular é dada por

$$\varepsilon^2(\Theta) = \cos^2(\Theta) + \varepsilon^2 \sin^2(\Theta) \qquad \text{(VI.3)}$$

A dependência intrínseca com a temperatura dos parâmetros supercondutores aparece em ε_l através de $\lambda(T)$. Por outro lado, a energia de pinning é um pouco mais complexa e dada por

$$\varepsilon_r(T) \approx \eta \frac{\varepsilon_0}{2} \ln\left(1+\frac{R^2}{2\xi^2}\right) f(T/T_{dp}) \qquad \text{(VI.4)}$$

onde $R \approx 50\text{Å}$ é o raio das trilhas, e o *fator de eficiência* adimensional $\eta \leq 1$ dá conta do fato experimental que o aprisionamento produzido pelos CD pode ser menor do que o ideal. Além da dependência com a temperatura dos parâmetros supercondutores, esta expressão também contém um fator adicional dependente de T, a função de *smearing* entrópica $f(x)$, que dá conta das flutuações térmicas das linhas de fluxo e depende de uma *temperatura de depinning* característica T_{dp} independente do campo. Assim, na direção das trilhas $\Theta = \Theta_{CD}$ obtemos

$$\alpha(T) \approx \frac{\Phi_0 \varepsilon}{8\pi\lambda^2} \ln\left(1+\frac{R^2}{2\xi^2}\right)\left[\eta \frac{2\ln\kappa}{\varepsilon(\Theta_{CD})} f\left(\frac{T}{T_{dp}}\right)\right]^{1/2} \qquad \text{(VI.5)}$$

De acordo com o trabalho original abordando este modelo onde somente potenciais de *pinning* de curto alcance foram considerados [Nelson 92], a função entrópica $f_{sr}(x)$ para $x > 1$ é aproximadamente dada por $f(x) \approx x^2\exp(-2x^2)$. Refinamentos seguintes ao modelo [Blatter 94], onde a influência da natureza de longo alcance do potencial de *pinning* é levado em conta, alteraram esta previsão para $f_{lr}(x) \approx \exp(-x)$.

Com isso, podemos usar a Equação VI.5 para ajustar os dados experimentais. A Figura **VI.3** mostra a dependência com a temperatura das inclinações $\alpha(T) = d\varphi_L/d(H^{-1})$ dos ajustes lineares obtidos na Figura **VI.2**. Como esperado, α decresce com o aumento de T. Isto reflete a "destruição térmica" da eficácia dos CD e do efeito *lock-in* para um campo fixo H, devido tanto à redução da tensão de linha de fluxo quanto da energia de pinning. Usamos $f_{lr}(x)$ e fixamos alguns parâmetros supercondutores conhecidos do material $\varepsilon \approx 1/5$, $\ln\kappa \approx 4$ e $\xi = 15\text{Å}/(1\text{-}t^4)$, onde $t = T/T_C$. Assumimos ainda a dependência usual do modelo de dois fluidos $\lambda = \lambda_L/2(1\text{-}t^4)^{1/2}$ onde λ_L é o comprimento de penetração de London em $T = 0$. Os parâmetros livres então são dois: T_{dp} e a combinação $\lambda_L/\eta^{1/4}$. O melhor ajuste (linha sólida na Figura **VI.3**) resulta em $T_{dp} = 30K$, que é menor mas ainda razoalvelmente perto dos valores em torno de $40K$ encontrados em Y123 por outros métodos de medida, e $\lambda_L/\eta^{1/4} = 360\text{Å}$. O valor exato de η não é muito influente na estimativa de λ_L já que ele

aparece com potência ¼. Para $\eta = 0.2$ e $\eta = 1$ obtemos respectivamente $\lambda_L = 250\text{Å}$ e 360Å, uma fator 4 a 5 vezes menor do que o valor mais aceito de 1400Å para Y123. Este tipo de discrepância já foi reportado em outros estudos (por exemplo em [Zhukov 97b] e [Silhanek 99a]) e parece ser um resultado comum associado com o estudo de dependências angulares em supercondutores do tipo do R123 com desordem correlacionada.

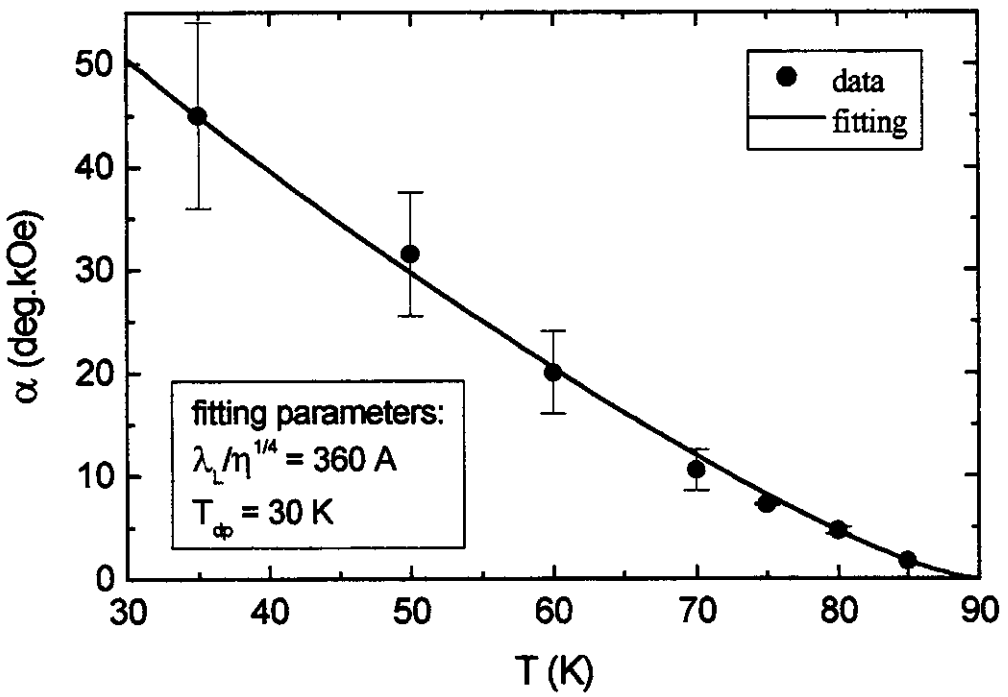

Figura VI.3: Dependência térmica das inclinações $\alpha(T)$ dos ajustes lineares. A linha verde é um guia para os olhos, enquanto a azul representa a função $\lambda_L^{-4}x^2\exp(-2x^2)$.

Finalmente, vale notar que a Equação VI.1 para o ângulo de *lock-in* foi deduzida para o regime de aprisionamento de vórtice *individual*, enquanto boa parte dos dados mostrados aqui certamente foram obtidos em regiões onde prevalece o regime de aprisionamento *coletivo* de vórtices. Infelizmente, até onde sabemos não há expressão disponível para o regime coletivo, apenas um argumento [Blatter 94] de que o ângulo de *lock-in* deverá ser menor neste caso. Certamente, os efeitos de *lock-in* de vórtices no regime coletivo merecem maior estudo teórico, mas fica aqui o fato experimental de que a Equação VI.1 descreve satisfatoriamente tanto a dependência de campo como de temperatura para o ângulo de *lock-in* φ_L.

CAPÍTULO VII

Conclusão

Apresentei neste texto as principais atividades desenvolvidas no trabalho de doutorado, e os resultados obtidos no estudo da dependência angular da magnetização irreversível de um monocristal de Er123 com defeitos colunares.

Descrevi detalhadamente os procedimentos usados no desenvolvimento de cadinhos de $BaZrO_3$. A fase foi facilmente obtida a partir dos reagentes básicos, mas a moldagem de cadinhos, com vistas ao desenvolvimento de monocristais da família R123 pelo método de crescimento em fluxo, mostrou-se muito mais difícil do que inicialmente imaginado, principalmente com respeito à densificação ótima do material, e ao surgimento de trincas durante os tratamentos térmicos. Esta conclusão parece ser compartilhada por outros grupos que tentaram reproduzir sem sucesso a qualidade dos cristais crescidos por Erb *et al.*

Usando cadinhos comerciais de YSZ, crescemos com sucesso dezenas de monocristais de Y123 e Er123, de bom tamanho e ótima qualidade, que permitiram a abertura de uma série de linhas investigativas, já terminadas ou ainda em andamento, pelo nosso grupo e por colaboradores. A qualidade destes cristais foi comprovada por medidas de Raios-x, Microscopia de Varredura Eletrônica, Microscopia Óptica, e medidas tradicionais de magnetização e susceptibilidade magnética. Os maiores e melhores cristais ficaram com tamanhos da ordem de $1\times2mm^2$, T_C em torno de $90K$ e largura de transição menor do que $1K$, obtidas após tratamentos térmicos de oxigenação. Todos os procedimentos usados nas tentativas de crescimento estão detalhados aqui, servindo de referência e ponto de partida para quem queira futuramente realizar um desenvolvimento semelhante.

Apresentei uma caracterização mais aprofundada e inédita das curvas de $H_{C1}(T)$ de um cristal de Er123, obtida através de medidas de magnetização. Esta técnica não é a ideal para o estudo do verdadeiro campo crítico $H_{C1}(T)$, mas permite a estimativa de um limite superior deste, que se mostrou significativamente menor do que a mesma curva do Y123 conhecida na literatura, e de um cristal crescido por nós mesmos em condições semelhantes ao do Er123.

Discuti as principais características da sub-área de dinâmica de vórtices em cristais com Defeitos Colunares (CD), assim como o procedimento usado na introdução destes defeitos nos nossos cristais de Er123, e o procedimento tradicional de estudo das propriedades destes cristais através de curvas de histerese magnética. Os resultados comprovaram o sucesso na introdução de defeitos colunares paralelos, inclinados em cerca de 27° com respeito ao eixo cristalino *c*. Encontramos o pico esperado na magnetização irreversível, quando o campo aplicado está alinhado com estes defeitos colunares. A comportamento geral da amostra de Er123 foi bastante semelhante ao que já havia sido observado em cristais de Y123 pelos colaboradores do grupo de Bariloche, indicando que o íon Er^{3+} não desempenha papel relevante nas propriedades irreversíveis do material, pelo menos em termos das medidas magnéticas realizadas neste trabalho.

Apresentamos e discutimos em bastante detalhe um novo procedimento alternativo que desenvolvemos para estudo de dependência angular das propriedades supercondutoras, baseado na rotação da amostra sob campo fixo. O comportamento dos vórtices e da resposta magnética da amostra foi discutido e modelado, inclusive com a obtenção de equações que descrevem seu comportamento em diversos casos.

Em comparação com as medidas tradicionais de histerese realizadas no magnetômetro comercial da Quantum Design, o novo método é mais econômico com respeito ao consumo de Hélio Líquido, permite a obtenção muito mais rápida de dados com melhor qualidade, e também permite medir o comportamento da amostra mais próxima do seu verdadeiro estado crítico. Este estudo permitiu uma compreensão bastante aprofundada do comportamento magnético de amostras com campos aplicados obliquamente com respeito às suas dimensões ou eixos cristalinos.

Os resultados obtidos através de rotações a campo fixo podem ser considerados equivalentes aos de histerese magnética, desde que alguns cuidados sejam tomados, como o uso de cristais com formato achatado, o contorno do problema da região "cega" próximo a $\mathbf{H} \parallel c$ onde a magnetização está sofrendo uma mudança brusca de sentido, e a certificação de que os vórtices não estejam se

atrasando em relação ao campo aplicado, à medida que a amostra gira. Fica em aberto ainda a possibilidade de expandir o procedimento para amostras de formato mais geral.

Finalmente, o novo procedimento de rotações a campo fixo foi aplicado ao estudo do efeito de *lock-in* de vórtices aos Defeitos Colunares em um cristal de Er123. Medidas de alta qualidade permitiram uma comprovação inédita e bastante convincente da dependência do tipo $1/H$ da largura do ângulo de *lock-in* $\varphi_L(H,T)$, prevista na teoria de Blatter *et al.* Esta dependência foi verificada para uma ampla faixa de temperaturas dentro do estado misto, e a análise do fator de proporcionalidade entre φ_L e $1/H$ permitiu uma avaliação do comportamento da função entrópica $f(T/T_{dp})$. Nossa análise dá suporte a um comportamento tipo *Bose-glass* com interação de longo alcance.

Enfim, este trabalho caracterizou-se como um estudo completo que partiu do desenvolvimento de monocristais de alta qualidade, caracterização das amostras obtidas, desenvolvimento de um novo procedimento experimental com diversas melhorias em relação ao tradicional, e o uso deste procedimento para a obtenção de resultados relevantes e inéditos. Fica ainda o legado de diversas amostras de qualidade para estudos futuros, e a abertura de várias linhas de pesquisa baseadas nessas amostras e/ou no novo procedimento experimental.

Os principais resultados desta tese estão em um artigo publicado em *Physical Review B* **64**(14), 144502 (2001): "*Irreversible magnetization under rotating fields and lock-in effect on Er123 single crystal with columnar defects*", M.A.Avila, L.Civale, A.Silhanek, R.A.Ribeiro, O.F.de Lima, H.Lanza.

Referências

[Abrikosov 57] ..... A.A.Abrikosov, *Soviet Phys. JETP* **5** (1957) 1174.

[Bean 62] ..... C.P.Bean, *Phys. Rev. Lett.* **8** (1962) 250.

[Bean 64] ..... C.P.Bean e J.D.Livingston, *Phys. Rev. Lett.* **12** (1964) 14.

[Blatter 94] ..... G.Blatter, M.V.Feigel'man, V.B.Geshkenbein, A.I.Larkin, V.M.Vinokur, *Rev. Mod. Phys.* **66** (1994) 1125.

[Burlachkov 92] ..... L. Burlachkov, Y. Yeshurun, M. Konczykowski, F. Holtzberg, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 8193.

[Campbell 72] ..... A.M.Campbell e J.E.Evetts, *Adv. Phys.* **21** (1972) 199.

[Candia 99] ..... S.Candia e L.Civale, *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999) 192.

[Cava 87] ..... R.J.Cava, B.Batlogg, R.B.Van Dover, D.W.Murphy, S.Sunshine, T.Siegrist, J.P.Remeika, E.A.Rietman, S.Zahurak and E.Espinosa, Phys. Rev. Lett. 58 (1987) 1676.

[Civale 91] ..... L.Civale, A.D.Marwick, T.K.Worthington, M.A.Kirk, J.R.Thompson, L.Krusin-Elbaum, Y.Sun, J.R.Clem e F.Holtzberg, *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 648.

[Civale 96] ..... L.Civale, G.Pasquini, P.Levy, G.Nieva, D.Casa, H.Lanza, *Physica C* **263** (1996) 389.

[Clem 82] ..... J.R.Clem, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 2463.

[Clem 86] ..... J.R.Clem, A.Perez-Gonzalez, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 1601.

[Clem 94] ..... J.R.Clem e A.Sanchez,. *Phys. Rev. B* **50** (1994) 9355.

[Dover 89] ..... R.B.van Dover, E.M.Gyorgy, L.F.Schneemeyer, J.W.Mitchel, K.V.Rao, R.Puzniak e J.V.Waszczak, *Nature* **342** (1989) 55.

[Elbaum 96] ..... L.Krusin-Elbaum, L.Civale, J.R.Thompson, C.Field, *Phys.Rev. B* **53** (1996) 11744.

[Erb 95] ..... A. Erb, E. Walker and R. Flükiger, Physica C **245-251** (1995) 245.

[Feinberg 90] ..... D. Feinberg and C. Villard, Phys. Rev. Lett. **65**, 919 (1990).

[Folkertz 88] ..... T. J. Folkertz, P. Klavins, R. N. Shelton, *Physica C* **153** (1988) 417.

[Goeckner 94] ..... H.P.Goeckner, J.S.Kouvel, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 3435.

[Gonzalez 90] ..... A.Perez-Gonzalez, J.R.Clem,. *Phys. Rev. B* **42** (1990) 4100.

[Hasan 97] ..... S.K.Hasan, J.S.Kouvel, *Physica C* **276** (1997) 289.

[Hasan 99] ..... S.K.Hasan, J.Shobaki, I.A.Al-Omari, B.A.Albiss, M.A.Al-Akhras, K.A.Azez, A.K.El-Qisari, J.S.Kouvel, *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999) 606.

[Hasanain 96] ..... S.K.Hasanain, S.Manzoor, M.Aftab, *Physica C* **272** (1996) 43.

[Hasanain 99] ..... S.K.Hasanain, I.Ahmad, R.Semerad, *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1999) 633.

[Krzyszton 98] ..... T. Krzyszton, *preprint* (1998)

[Larkin 79] ..... A.I.Larkin e Y.N.Ovchinnikov, *J. Low Temp. Phys.* **34** (1979) 409.

[Lin 92] ..... C.T.Lin, W.Zhou, W.Y.Liang, E.Schönherr and H.Bender, Physica C 195 (1992) 291.

[MPMS-5 90] ..... MPMS-5 System Manual, Quantum Design Inc., San Diego, CA, USA (1990).

[Moshchalkov 91] ..... V.V.Moshchalkov, J.Y.Henry, C.Marin, J.Rossat-Mignod e J.F.Jacquot, *Physica C* **175** (1991) 407.

[Müller 87] ..... K.A.Müller, M.Takashige and J.G.Bednorz, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 1143.

[Nelson 92] ..... D.R.Nelson e V.M.Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992) 2398; *Phys. Rev. B.* **48** (1993) 13060.

[Obaidat 97] ..... I.M.Obaidat, H.P.Goeckner, J.S.Kouvel, *Physica C* **291** (1997) 8.

[Obaidat 98] ..... I.M.Obaidat, S.J.Park, J.S.Kouvel, *Physica C* **308** (1998) 185.

[Oussena 94] ..... M. Oussena, P. A. J. de Groot, R. Gagnon, L. Taillefer, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3606.

[Prozorov 96] ..... R.Prozorov, A.Poddar, E.Sheriff, A.Shaulov, Y.Yeshurun, *Physica C* **264** (1996) 27.

[Ribeiro 96] ..... R.A.Ribeiro, *Tese de Mestrado*, IFGW - UNICAMP (1996).

[Silhanek 99a] ..... A.Silhanek, L.Civale, S.Candia, G.Nieva, G.Pasquini e H.Lanza, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 13620.

[Silhanek 99b] ..... A.Silhanek, D.Niebieskikwiat, L.Civale, M.A.Avila, O.Billoni e D.Casa, *Phys. Rev. B* **60** (1999) 13189.

[Tashiki 89] ..... M. Tachiki e S. Takahashi, Solid State Commun. **70** (1989) 291.

[Vlasov 98] ..... V.K.Vlasko-Vlasov, U.Welp, G.W.Crabtree, D.Gunter, V.V.Kabanov, V.I.Nikitenko, L.M.Paulius, *Phys. Rev. B.* **58** (1998) 3446.

[Zeldov 94] ..... E. Zeldov, A. I. Larkin, V. B. Geshkenbein, M. Konczykowski, D. Mayer, B. Khaykovich, V. M. Vinokur, H. Shtrikman, , *Phys. Rev. Lett.* **73** (1994) 1428.

[Zhukov 97a] ..... A.A.Zhukov, G.K.Perkins, Y.V.Bugoslavsky, A.D.Caplin, *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 2809.

[Zhukov 97b] ..... A.A.Zhukov, G.K.Perkins, A.D.Caplin, H.Kupfer, T.Wolf, *Phys. Rev. B.* **56** (1997) 3481.

[Zhukov 98] ..... A. A. Zhukov, G. K. Perkins, L. F. Cohen, A. D. Caplin, H. Küpfer, T. Wolf, G. Wirth, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8820.

Sumário

CAPÍTULO I - Introdução 1

CAPÍTULO II - Preparação de Amostras 3

1. ESCOLHA DE CADINHOS 3

1.1 CADINHOS DE $BaZrO_3$ 3

1.2 CADINHOS DE YSZ 16

2. CRESCIMENTO DE CRISTAIS 18

2.1 Y123 CERÂMICO 18

2.2 Y123 MONOCRISTALINO 24

2.3 ER123 MONOCRISTALINO 30

CAPÍTULO III - Caracterização de Monocristais 36

1. Y123 – $BAZRO_3$ 36

2. Y123 – YSZ 38

3. ER123 – YSZ 39

CAPÍTULO IV - Defeitos Colunares 48

CAPÍTULO V - Rotações a Campo Fixo 56

1. DIAMAGNETISMO MEISSNER 57

2. MAGNETIZAÇÃO IRREVERSÍVEL 60

CAPÍTULO VI - Efeito Lock-In 69

CAPÍTULO VII - Conclusão 75