

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

---

**Estudo da energia cinética do condensado nos  
sistemas supercondutores  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  e  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  \***

Jully P. P. Pacheco

---

Dissertação realizada sob orientação do Dr. Paulo  
Pureur e apresentada ao Instituto de Física da  
UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre

Julho, 2012

---

\*Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

INSTITUTO DE FÍSICA - UFRGS

**Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas  
supercondutores  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  e  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$**

†

DATA: 12 de Julho de 2012

NOME: Jully P. P. Pacheco

Dissertação aprovada pelos 3 membros da banca examinadora como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Banca examinadora: \_\_\_\_\_ Presidente

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

---

†Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

# Resumo

Nesta dissertação é apresentado um estudo experimental da densidade de energia cinética ( $E_k$ ), induzida pela aplicação de um campo magnético, em cinco amostras de três sistemas supercondutores do tipo II. As amostras consistem em dois policristais do sistema  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm123), dois monocristais do sistema  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi2212) com concentrações de oxigênio ligeiramente diferentes, e um monocristal do ferro-pnictídeo  $\text{BaFe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{As}_2$  (BaFeCoAs).

Em todos os casos, a densidade de energia cinética é obtida através da expressão proposta por Doria e colaboradores:  $E_k = -MB$ , onde  $M$  é a magnetização de equilíbrio e  $B$  é a indução magnética. A magnetização é obtida a partir de medidas do momento magnético realizadas segundo os procedimentos ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*). Este estudo limita-se à região reversível da magnetização, nas proximidades da temperatura crítica da transição supercondutora. Para todas as amostras, é feita uma análise qualitativa do comportamento da linha de irreversibilidade e, nas amostras de Bi2212, são observados os efeitos da anisotropia para as situações em que o campo externo é aplicado nas orientações paralela ou perpendicular às camadas atômicas de  $\text{CuO}_2$ . No caso do BaFeCoAs, apenas a configuração em que o campo é aplicado paralelamente ao eixo principal de simetria é investigada.

Nas amostras de Sm123 encontraram-se contribuições à energia cinética correspondentes à região de campos intermediários. Nesta região, a magnetização pode ser estudada na aproximação de London para a teoria de vórtices em supercondutores do tipo II. Nas amostras de Bi2212, as contribuições identificadas para  $E_k$  originam-se de vórtices do tipo Abrikosov e da granularidade intrínseca. Nestas amostras, quando o campo magnético é aplicado paralelamente aos planos de  $\text{CuO}_2$ , há evidências da ocorrência de uma transição de primeira ordem envolvendo o sistema de vórtices, o qual evolui de um regime 3D para 2D com o aumento da temperatura. Na amostra de BaFeCoAs, a densidade de energia cinética apresenta máximos locais em diferentes valores de temperatura e campo magnético, além de notáveis efeitos de pinning.

# Abstract

This dissertation presents an experimental study about the behavior of the kinetic energy density,  $E_k$ , induced by an applied magnetic field on five samples of three different type II superconducting systems. These samples are: two  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm123) polycrystals, two  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi2212) single crystals with slightly different oxygen concentrations, and one  $\text{BaFe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{As}_2$  (BaFeCoAs) single crystal.

The kinetic energy density is obtained through the expression proposed by Doria *et al.*:  $E_k = -MB$ , where  $M$  is the equilibrium magnetization and  $B$  is the magnetic induction. The magnetization is obtained from magnetic moment measurements carried out following the ZFC and FC procedures. This study is limited to the reversible magnetization region near the critical temperature. For all samples, a qualitative analysis of the irreversibility line is performed. Anisotropy effects are observed in the Bi2212 samples when the external field is applied parallel or perpendicular to the  $\text{CuO}_2$  atomic planes. For the BaFeCoAs sample, only the configuration where the external field is applied parallel to c-axis is investigated.

In the Sm123 samples, the kinetic energy contributions correspond to the intermediate field region, where the magnetization is described by the London approximation for the vortex theory in type II superconductors. In the Bi2212 samples the identified contributions for  $E_k$  originate from Abrikosov type vortex and intrinsic granularity. When the magnetic field is applied parallel to the  $\text{CuO}_2$  planes, evidences are observed for the occurrence of a first-order transition nearly below  $T_c$ , related to decoupling of the vortex lattice from a 3D configuration to a 2D regime upon increasing the temperature. The kinetic energy density in the BaFeCoAs sample presents some local maxima in different temperature and field values. This sample also show strong pinning effects.

# Agradecimentos

Ao professor Paulo Pureur, pelas inúmeras coisas que aprendi com ele, as explicações e correções, pela paciência, ótima orientação, a grande acolhida e a boa disposição.

Aos colegas do laboratório, pela acolhida e ajuda, especialmente, ao Marlon Hneda pelas medidas de resistividade na amostra Sm123-II, ao Fabiano Mesquita e ao Jorge Pimentel por me ensinar a utilizar os equipamentos. A eles pela ensinância e la boa disposição, muito obrigada.

- Ao professor Alfredo Gonçalves Cunha pelo fornecimento da amostra Sm123-II.
- Ao grupo de “Física de materiais” da “Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia”, pela colaboração na produção da amostra Sm123-I.
- Ao professor Robson da Silva pelo fornecimento das amostras de Bi2212.
- À Cris Adriano, ao Eduardo Bittar e ao Thales Garitezi pelo fornecimento da amostra BaFeCoAs.

À minha família e amigos, pela ajuda, apoio e confiança. Aos meus tios, ao meu pai, à minha irmã Carolina e à María Alexandra.

Ao José Andrés, porque me ensinou, me corrigiu, me acompanhou e me ajudou sempre. Porque deu tranquilidade e alegria a minha vida.

A todas as pessoas que esqueci sem ter previsto, que contribuíram de alguma forma ao desenvolvimento deste trabalho.

***À minha mãe, por estar em casa toda segunda-feira para me dizer que me ama.***

Jully P. P. Pacheco

*Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Julho 2012*

# Sumário

<b>Agradecimentos</b> . . . . .	<b>iii</b>
<b>Sumário</b> . . . . .	<b>iv</b>
<b>Lista de Tabelas</b> . . . . .	<b>vi</b>
<b>Lista de Figuras</b> . . . . .	<b>vii</b>
<b>1 Energia cinética supercondutora</b> . . . . .	<b>1</b>
1.1 Introdução . . . . .	1
1.2 Energia cinética e condensado supercondutor . . . . .	3
1.3 Energia livre de Ginzburg-Landau . . . . .	4
1.4 Teorema do virial da supercondutividade . . . . .	5
1.5 A energia cinética e o teorema do virial . . . . .	8
<b>2 Sistemas R123, Bi2212 e BaFeCoAs</b> . . . . .	<b>10</b>
2.1 Cupratos supercondutores de alta temperatura crítica . . . . .	10
2.1.1 Sistema R123 . . . . .	13
2.1.2 Sistema BSCCO . . . . .	15
2.2 Ferro-pnictídeos supercondutores . . . . .	18
2.2.1 Sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . . . . .	22
<b>3 Métodos experimentais</b> . . . . .	<b>27</b>
3.1 Técnicas de produção . . . . .	27
3.1.1 Reação em estado sólido . . . . .	27
3.1.2 Amostras do sistema Bi2212 . . . . .	32
3.1.3 Amostras do sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . . . . .	33
3.2 Técnicas de caracterização . . . . .	35
3.2.1 Magnetômetro SQUID . . . . .	35
3.2.2 Equipamento . . . . .	37
3.2.3 Procedimento de medida . . . . .	38

<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>40</b>
4.1	Sistema Sm123	40
4.1.1	Magnetização reversível e linha de irreversibilidade	40
4.1.2	Energia cinética no sistema Sm123	44
4.2	Sistema Bi2212	53
4.2.1	Magnetização reversível e linhas de irreversibilidade	53
4.2.2	Energia cinética no sistema Bi2212	57
4.3	Sistema BaFeCoAs	64
4.3.1	Linha de irreversibilidade e histerese magnética	64
4.3.2	Energia cinética no sistema BaFeCoAs	67
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>70</b>
	<b>Apêndice A Energia cinética no limite de campos intermediários</b>	<b>73</b>
	<b>Apêndice B Parâmetros de ajuste da densidade de energia cinética das amostras de Sm123 como função do campo aplicado</b>	<b>76</b>
	<b>Apêndice C Contribuição granular à energia cinética</b>	<b>78</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>81</b>

# Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros supercondutores para alguns HTSC . . . . .	12
2.2	Parâmetros estruturais para alguns compostos da família BSCCO . . . . .	17
2.3	Distâncias inter-planares e comprimentos de coerência na orientação do eixo <i>c</i> para alguns HTSC . . . . .	17
2.4	Dados cristalográficos das estruturas de ferro-pnictídeos supercondutores . . . . .	19
2.5	Parâmetros supercondutores para o composto $Ba(Fe_{0,9}Co_{0,1})_2As_2$ . . . . .	25
3.1	Precusores para a preparação das amostras de Sm123 . . . . .	30
3.2	Parâmetros utilizados nos processos térmicos de preparação das amostras. *A amostra Bi2212-II foi desoxigenada. . . . .	34
3.3	Algumas características físicas das amostras produzidas.*Este valor corresponde à densidade da cela unitaria ideal. . . . .	34
4.1	Comprimento de penetração e campo crítico superior para as amostras Sm123-I e Sm123-II, incluindo as correções de Hao e Clem . . . . .	50
B.1	Parâmetros de ajuste da energia cinética de London para a amostra Sm123-I. . . . .	76
B.2	Parâmetros de ajuste da energia cinética de London para a amostra Sm123-II. . . . .	77



# Lista de Figuras

2.1	Estrutura laminar dos HTSC . . . . .	11
2.2	Estrutura do YBCO ortorrômbico . . . . .	14
2.3	Cela unitaria do composto Bi2212 . . . . .	16
2.4	Duas vistas dos planos FeAs . . . . .	19
2.5	Estrutura de bandas para o FeSe . . . . .	20
2.6	Estruturas cristalinas 1111, 122, 111 e 11 . . . . .	21
2.7	Susceptibilidade magnética do FeCoAs . . . . .	23
2.8	Diagrama de fases magnético do $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ . . . . .	25
3.1	Rampa dos processos de descarbonação e calcinação utilizados na preparação da amostra Sm123-I . . . . .	30
3.2	Rampa de oxigenação da amostra Sm123-I. A região cinza indica que a descida da temperatura desde 770 °C até 250 °C, com uma taxa constante de -13 K/h, foi feita em atmosfera de oxigênio. . . . .	31
3.3	Esquema de um SQUID dc . . . . .	36
3.4	Squid rf . . . . .	37
3.5	Estrutura de detecção do sistema SQUID . . . . .	38
4.1	Magnetizações FC e ZFC para as amostra Sm123-I e Sm123-II . . . . .	42
4.2	Linha de irreversibilidade para a amostra Sm123-I . . . . .	43
4.3	Linha de irreversibilidade e $T_c(H)$ para a amostra Sm123-II . . . . .	44
4.4	Densidade de energia cinética em função da temperatura em diferentes campos para as amostras do sistema Sm123 . . . . .	45
4.5	Energia cinética como função do campo aplicado no sistema Sm123 . . . . .	47
4.6	Energia cinética como função do campo aplicado no sistema Sm123 . . . . .	49
4.7	Comprimentos de penetração para as amostras Sm123-I e Sm123-II em função da temperatura reduzida . . . . .	51
4.8	Campo critico superior como função da temperatura para as amostras de Sm123 . . . . .	52
4.9	Magnetização FC-ZFC para as amostras de Bi2212 . . . . .	53
4.10	Linhas de irreversibilidade e $T_c(H)$ para as amostras de Bi2212 . . . . .	55

4.11	$T^*$ para as amostras do sistema Bi2212 . . . . .	56
4.12	$E_k$ vs. $T$ para as amostras do sistema Bi2212 com o campo aplicado paralelo ao eixo $c$ . . . . .	58
4.13	$E_k$ vs. $H$ para as amostras do sistema Bi2212 com o campo aplicado paralelo ao eixo $c$ . . . . .	59
4.14	Campo crítico superior em função da temperatura para as amostras de Bi2212 . . . . .	60
4.15	$E_k$ normalizada vs. $H$ para as amostras do sistema Bi2212 com o campo aplicado paralelo ao eixo $c$ . . . . .	61
4.16	Densidade de energia cinética das amostras Bi2212 levando em conta efeitos de granularidade . . . . .	62
4.17	$E_k$ vs. $T$ para a amostra Bi2212-I com o campo aplicado paralelamente aos planos $ab$ . . . . .	63
4.18	$E_k$ vs. $T$ para a amostra Bi2212-II com o campo aplicado paralelamente aos planos $ab$ . . . . .	64
4.19	Magnetização FC-ZFC para a amostra de $BaFe_{1,84}Co_{0,16}As_2$ . . . . .	65
4.20	Irreversibilidade da amostra BaFeCoAs . . . . .	66
4.21	Curva de histeresis para o $BaFe_{1,84}Co_{0,16}As_2$ em uma temperatura de 4 K . . . . .	66
4.22	Densidade de energia cinética na amostra BaFeCoAs em função da temperatura . . . . .	68
4.23	Densidade de energia cinética na amostra BaFeCoAs como função do campo magnético . . . . .	68
C.1	Coeficiente do termo de granularidade em função da temperatura . . . . .	80

# Capítulo 1

## Energia cinética supercondutora

Este capítulo contém o fundamento teórico utilizado durante o desenvolvimento da presente dissertação. Apresenta-se uma breve resenha de algumas investigações relacionadas com o comportamento da energia cinética eletrônica nas proximidades da transição supercondutora. Na última seção, se deduz a expressão que permite obter a densidade de energia cinética do condensado supercondutor a partir de medidas da magnetização. O exposto neste capítulo é base para o tratamento dos resultados experimentais que serão apresentados no capítulo 4.

### 1.1 Introdução

A região próxima da transição ao estado normal nos supercondutores de alta temperatura (HTSC por suas siglas em inglês) é de grande interesse pelas características não usuais da energia cinética dos portadores de carga ( $E_k$ ) no condensado supercondutor [1], cujo estudo fornece informações sobre o processo de pareamento dos mesmos. Na presença de campo magnético,  $E_k$  provê informações sobre a amplitude do parâmetro de ordem, o qual é muito importante para se entender a natureza do estado supercondutor nas imediações da temperatura crítica  $T_c$  [2].

De acordo com a teoria BCS, para  $T < T_c$  (estado supercondutor), se produz um incremento da energia cinética. Embora, aproximações teóricas para explicar o fenômeno de pareamento nos HTSC, predizem uma diminuição da energia cinética eletrônica como resultado do processo de condensação [3, 4]. Medidas recentes de refletividade ótica em amostras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

[5], no regime de dopagem ótima e sub-dopagem, estão de acordo com os modelos que sugerem uma diminuição de  $E_k$  no estado supercondutor. Por outro lado, medidas em amostras deste mesmo sistema no regime sobre-dopado parecem estar de acordo com o cenário BCS convencional [6]. Na presença de um campo magnético aplicado a situação é mais simples, pois sempre se espera um incremento da energia cinética devido à formação de vórtices.

Para determinar a diferença de energia cinética dos elétrons entre os estados normal e supercondutor, frequentemente são utilizadas medidas de refletividade ótica. Estas medidas requerem do material uma superfície limpa e homogênea, embora, na presença de um campo magnético aplicado, os vórtices atingem a superfície tornando-a altamente irregular dificultando assim o processo de medida [1]. Na busca de novas formas de obter a energia cinética do condensado, foi proposto por Doria *et al.* [7] um teorema do virial para a supercondutividade. Este teorema permite obter a densidade de energia cinética \* diretamente de medidas de magnetização para um supercondutor do tipo II com grande  $\kappa$  (parâmetro de Ginzburg-Landau) em presença de um campo magnético aplicado ou nas proximidades do campo crítico superior  $H_{c2}$ .

Estudos recentes mostram que  $E_k$  no metal Nb reproduz o comportamento BSC normal [2]. Por outro lado, nos compostos de alta temperatura crítica  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi2212) no regime de ótima e baixa dopagem, a curva da energia cinética como função da temperatura passa pela temperatura crítica sem apresentar uma mudança abrupta em sua primeira derivada. Este fato sugere a existência de um único estado condensado abaixo e acima de  $T_c$ . No entanto, para o Bi2212 de alta dopagem se observa o comportamento BSC esperado [6], sugerindo que para compostos de baixa dopagem é o “pseudogap” que estende a supercondutividade acima de  $T_c$  [2]. Segundo esta interpretação, os cupratos apresentam uma transição suave desde um modo convencional de condensação no regime sobre-dopado, a um modo não convencional no regime sub-dopado [2].

Nesta dissertação se faz um estudo da energia cinética nas proximidades de  $T_c$  em presença de campo magnético aplicado para os sistemas supercondutores de alta temperatura crítica Sm123 e Bi2212 e para o sistema de baixa temperatura BaFeCoAs.

---

\*Esta é a energia associada aos portadores das supercorrentes ao redor dos vórtices gerados pelo campo externo

## 1.2 Energia cinética e condensado supercondutor

Nas proximidades de  $T_c$ , o estado fundamental do tipo líquido de Fermi num supercondutor torna-se instável pela formação de pares eletrônicos resultantes da interação atrativa entre elétrons. Espera-se, então, que ocorra uma condensação dos elétrons com energias vizinhas à energia de Fermi, a qual alcança um ponto de equilíbrio quando a diminuição da energia potencial devida à formação de um par adicional é compensada por um aumento correspondente da energia cinética. A energia de condensação corresponde à diferença de energia interna entre os estados normal e supercondutor em temperatura zero:  $U_s(0) - U_n(0) = -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2(0)$ , onde  $N(0)$  é a densidade de estados no nível de Fermi e  $\Delta(0)$  é o “gap” em  $T = 0$ . Por definição, esta diferença é igual a  $H_c^2(0)/8\pi$  (em unidades CGS), sendo  $H_c(0)$  o campo crítico termodinâmico.

Nos supercondutores do tipo II, logo acima do campo crítico inferior  $H_{c1}$ , a energia cinética aumenta à medida que os vórtices são gerados atingindo um máximo logo antes que estes comecem a se sobrepor e cancelar a corrente até que, no campo crítico superior  $H_{c2}$ , a energia cinética se anula [1].

De acordo com a teoria BCS, o estado supercondutor adquire uma energia cinética da ordem  $(\Delta/E_F)^2$  onde  $E_F$  é a energia de Fermi [6, 8]. Da avaliação da energia do estado fundamental mostra-se que a variação da energia cinética entre os estados normal e supercondutor é:

$$E_{ks} - E_{kn} = \sum_{|k| > k_F} \left( \xi_k - \frac{\xi_k^2}{K} \right), \quad (1.1)$$

onde  $\xi_k$  é a energia de partícula única medida com relação à energia de Fermi e  $K = \sqrt{\Delta^2 + \xi_k^2}$  é a energia de excitação de uma partícula com *momentum*  $\hbar k$ . Na aproximação contínua, fazendo-se uma integração em  $\xi$  de 0 até  $\hbar\omega_c$  (onde  $\omega_c$  é a frequência de corte do potencial atrativo BSC) e usando o limite de acoplamento fraco ( $\Delta \approx 2\hbar\omega_c e^{\frac{-1}{N(0)V}}$ ), a equação 1.1 pode ser escrita como [8]:

$$E_{ks} - E_{kn} = \frac{\Delta^2}{V} - \frac{1}{2}N(0)\Delta^2, \quad (1.2)$$

onde  $V$  é uma constante positiva associada com o potencial de interação entre os elétrons que formam os pares de Cooper. Segundo a teoria BCS (no limite de acoplamento fraco)  $N(0)V \ll 1$ . Assim, segundo a equação 1.2,  $E_{ks} > E_{kn}$ .

Estima-se que nos supercondutores de baixa temperatura a diferença entre as energias cinéticas dos estados supercondutor e normal é da ordem de  $(10^{-6} - 10^{-8})$  eV/átomo, e nos de alta temperatura  $(10^{-3} - 10^{-2})$  eV/átomo.

Ainda que a teoria BCS prediga um incremento da energia cinética no estado supercondutor, medidas de refletividade ótica tem evidenciado que esse incremento somente é observado em supercondutores de baixa temperatura e em supercondutores de alta temperatura no regime de alta dopagem, os quais podem ser descritos como líquidos de Fermi no estado normal e que supõem uma condensação do tipo BCS. Porém, em HTSC no regime de dopagem ótima, ou de baixa dopagem, observa-se uma diminuição de  $E_k$  durante o processo de condensação [1, 6].

### 1.3 Energia livre de Ginzburg-Landau

Na ausência de campo magnético, a passagem do estado normal ao supercondutor é uma transição de fase de segunda ordem caracterizada pela ausência de calor latente e a continuidade da primeira derivada da energia livre de Helmholtz. Porém, ocorre uma descontinuidade do calor específico em  $T_c$  [9].

A transição do estado paramagnético para o estado ferromagnético é também uma transição de segunda ordem, esta é descrita por uma expansão da densidade de energia livre numa série de potências da magnetização ( $M$ ) assim [10]:

$$F(T, M) = F(T, 0) + a(T - T_C)M^2 + bM^4 + c|\nabla M|^2, \quad (1.3)$$

onde  $T_C$  é a temperatura de Curie e  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros fenomenológicos. De acordo com a teoria de Landau, qualquer transição de segunda ordem pode ser tratada de forma análoga, substituindo a magnetização por algum outro parâmetro de ordem, o qual têm a característica de ser nulo acima da temperatura de transição e diferente de zero abaixo desta [10].

Retomando essa idéia, Ginzburg e Landau formularam em 1950 uma teoria fenomenológica da supercondutividade substituindo a magnetização por uma função de onda efetiva  $\psi(\mathbf{r})$ , de lenta variação no espaço [8] e cujo módulo quadrado corresponde à densidade de portadores de carga supercondutores. Estas características (aplicáveis às vizinhanças de  $T_c$ ) permitem o desenvolvimento da expressão da energia livre em potências de  $\psi$  mantendo-se apenas os termos de mais baixa ordem e de potências pares que permitem estados de mínima energia, ou seja, de equilíbrio. Assim, na teoria de GL, a energia livre de Helmholtz para um supercondutor na presença de um campo magnético é dada por:

$$F_s(\mathbf{x}, T) = F_n(\mathbf{x}, T) + \alpha|\psi(\mathbf{x})|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi(\mathbf{x})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar\nabla}{i} - \frac{2e\mathbf{A}}{c} \right) \psi(\mathbf{x}) \right|^2 + \frac{\mathbf{h}^2}{8\pi}, \quad (1.4)$$

onde os subíndices  $s$  e  $n$  denotam os estados supercondutor e normal, respectivamente,  $\mathbf{x}$  é a posição,  $\mathbf{A}$  é o potencial vetor,  $\mathbf{h} = \text{rot}\mathbf{A}$  é o campo local, os coeficientes  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros dependentes de material e  $m^* = 2m$  ( $m$  é a massa do elétron) é a massa do portador de carga supercondutor. Pode ser visto que para  $\psi = 0$  a energia livre se reduz à energia do estado normal na presença de um campo magnético. Da minimização da equação 1.4 com relação a  $\psi$  e a  $\mathbf{A}$ , obtém-se duas equações acopladas conhecidas como equações de Ginzburg-Landau:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - 2e/c\mathbf{A})^2\psi = 0 \quad (1.5)$$

$$\mathbf{J} = \frac{2e}{m^*}[\psi(-i\hbar\nabla - 2e/c\mathbf{A})\psi + \text{c.c.}], \quad (1.6)$$

onde  $\mathbf{J}$  é a densidade de corrente dos portadores de carga supercondutores.

## 1.4 Teorema do virial da supercondutividade

O teorema do virial é útil quando a interação entre as partículas é apenas parcialmente conhecida. Este teorema permite relacionar a energia total de um sistema mecânico com a energia cinética e esta com o teorema da equipartição, levando também à predição de propriedades térmicas. O teorema do virial para a supercondutividade foi proposto em 1989 por Doria, Gubernantis e Rainer [7] e, de modo análogo ao teorema do virial standard da mecânica clássica, é uma consequência da

invariância numa transformação de escala. O teorema é considerado como uma ferramenta útil para se obter, na presença de um campo aplicado  $\mathbf{H}$ , informações sobre a atividade dos vórtices acima e abaixo da transição [2].

Para derivar o teorema, a densidade de energia livre de Ginzburg-Landau é expressa na forma:

$$\Delta F = \frac{1}{V} \int d^3x \left[ \alpha |\psi(\mathbf{x})|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi(\mathbf{x})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar \nabla}{i} - \frac{2e\mathbf{A}}{c} \right) \psi(\mathbf{x}) \right|^2 + \frac{1}{8\pi} [\mathbf{h}(\mathbf{x})]^2 \right], \quad (1.7)$$

onde  $V$  é o volume,  $\Delta F$  é a diferença de energia entre os estados normal e supercondutor. Fazendo-se uma transformação de escala por um fator  $\lambda$  obtém-se:

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x}\lambda, \quad (1.8)$$

estando o parâmetro de ordem e o potencial vetor dados, respectivamente, por:

$$\psi_\lambda(\mathbf{x}') = \psi(\lambda\mathbf{x}') \quad (1.9)$$

e

$$\mathbf{A}_\lambda(\mathbf{x}') = \lambda\mathbf{A}(\lambda\mathbf{x}'). \quad (1.10)$$

Substituindo-se as novas variáveis na energia livre (equação 1.7), esta fica:

$$\Delta F = \frac{1}{V'} \int d^3x' \left[ \alpha |\psi_\lambda(\mathbf{x}')|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi_\lambda(\mathbf{x}')|^4 + \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar \nabla'}{i} - \frac{2e\mathbf{A}_\lambda}{c} \right) \psi_\lambda(\mathbf{x}') \right|^2 + \frac{1}{\lambda^4} \frac{1}{8\pi} [\text{rot}' \mathbf{A}_\lambda(\mathbf{x}')]^2 \right], \quad (1.11)$$

onde

$$E_{con} = \frac{1}{V'} \int d^3x' \left[ \alpha |\psi_\lambda(\mathbf{x}')|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi_\lambda(\mathbf{x}')|^4 \right] \quad (1.12)$$



é a energia de condensação,

$$E_k = \frac{1}{V'} \int d^3x' \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar \nabla'}{i} - \frac{2e \mathbf{A}_\lambda}{c} \right) \psi_\lambda(\mathbf{x}') \right|^2 \quad (1.13)$$

é a energia cinética e

$$E_f = \frac{1}{V'} \int d^3x' \frac{1}{\lambda^4} \frac{1}{8\pi} [\text{rot}' \mathbf{A}_\lambda(\mathbf{x}')]^2 \quad (1.14)$$

é a energia do campo magnético.

Estabelecendo-se condições de fronteira para  $\mathbf{A}_\lambda$  e  $\psi_\lambda$  e derivando com relação a  $\lambda$  ( $\lambda = 1$  e  $\mathbf{B}_\lambda = \lambda^2 \mathbf{B}$ ) obtém-se (para os detalhes do cálculo ver [7]):

$$0 = -2E_k - 4E_f + \frac{\partial \Delta F}{\partial \mathbf{B}} 2\mathbf{B}. \quad (1.15)$$

Sabendo que  $\mathbf{H} = 4\pi(\partial \Delta F / \partial \mathbf{B})$ , a equação anterior produz:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} = 4\pi(E_k + 2E_f). \quad (1.16)$$

Esta última expressão é conhecida como teorema do virial da supercondutividade. A validade deste teorema tem sido estudada em temperaturas muito abaixo de  $T_c$ , em presença de impurezas não magnéticas e ainda, em presença de alguns tipos de pinning [11].

Introduzindo a equação 1.16 na energia de Gibbs de Ginzburg-Landau,  $G$ , dada por:

$$G = F - \frac{1}{4\pi} \mathbf{H} \mathbf{B}, \quad (1.17)$$

tem-se que  $G = -F_{con} - E_f$  [12], ou:

$$G = \frac{1}{V} \int d^3x \left[ -\frac{H_c^2(\mathbf{x})}{8\pi} - \frac{\mathbf{B}(\mathbf{x})^2}{8\pi} \right], \quad (1.18)$$

onde é introduzido um campo dependente da posição  $H_c(\mathbf{x})$  que leva a uma energia de condensação variável no espaço definida por [12]:

$$-\frac{H_c^2(\mathbf{x})}{8\pi} = \alpha |\Delta(\mathbf{x})|^2 + \frac{\beta}{2} |\Delta(\mathbf{x})|^4. \quad (1.19)$$

## 1.5 A energia cinética e o teorema do virial

A energia cinética da equação 1.13 corresponde a uma média que envolve unicamente os elétrons pareados que formam o condensado supercondutor e está relacionada com a indução magnética  $\mathbf{B}$  mediante o teorema do virial na forma da equação 1.16. A energia do campo pode ser expressa como  $E_f = \langle \frac{\mathbf{h}^2}{8\pi} \rangle$ , com  $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$  sendo o campo magnético local (os parênteses angulares indicam uma média sobre a cela unitária de uma rede periódica).

Levando em conta que  $\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mathbf{M}$ , o teorema do virial pode ser escrito como [1]:

$$-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = E_k + 2 \left\langle \frac{(\mathbf{h} - \mathbf{B})^2}{8\pi} \right\rangle. \quad (1.20)$$

Porém, por definição  $\mathbf{B} = \langle \mathbf{h} \rangle$  e, no caso em que o campo local não se desvia muito de seu valor médio ( $\mathbf{h} \approx \langle \mathbf{h} \rangle$ ), o último termo é nulo. Assim a energia cinética é:

$$E_k = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}. \quad (1.21)$$

Esta expressão, também válida em filmes finos [1], é aplicável a todo o estado misto e permite obter a energia cinética do estado supercondutor diretamente de isotermas de magnetização para supercondutores com  $\kappa > 3$  com uma precisão de aproximadamente 1% [11].

É importante perceber que o produto da equação 1.21 se anula nos dois campos críticos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ . Em  $H_{c1}$  a indução magnética é zero e, em  $H_{c2}$  a magnetização é zero. Desta forma, como  $\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$  se anula nos dois extremos do estado misto, necessariamente deve haver um mínimo absoluto entre estes e, possivelmente, vários mínimos locais [11].

O mínimo absoluto da curva  $(\frac{d\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}}{d\mathbf{H}})_{H^*} = 0$  determina um campo crítico  $H^*$  diretamente relacionado com o campo crítico superior. O campo  $H^*$  determina o valor médio máximo da energia cinética com o qual é possível obter a raiz quadrática média da densidade de corrente ( $J_{max} \equiv \sqrt{\langle J^2 \rangle}$ ). Para isso é usada a expressão de London  $E_k \approx 2\pi\lambda^2 \langle J^2 \rangle / c^2$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de penetração [11].

Perto do campo crítico superior, a equação 1.21 recai na expressão de Abrikosov [13] para  $E_k$ :

$$E_k = \frac{p^2}{2m^*} \langle |\psi|^2 \rangle = \frac{H[H_{c2}(T) - H]}{8\pi\kappa^2\beta_A}, \quad (1.22)$$

onde  $p = \hbar\sqrt{2\pi H/\Phi_0}$ ,  $H_{c2} = \Phi_0/2\pi\xi(T)^2$ ,  $\beta_A \simeq 1$  é a constante adimensional da rede de vórtices,  $\Phi_0$  é o quantum de fluxo magnético e  $\xi$  é o comprimento de coerência. Segundo isso, as curvas de  $E_k$  vs.  $T$  deveriam se interceptar em diferentes campos [1] mas isso não tem sido verificado para os compostos supercondutores de alta temperatura e também não é explicado pelas flutuações térmicas. Para campo zero,  $\sqrt{E_k}$  é proporcional ao gap de energia supercondutor pela expressão BCS  $E_k \sim \Delta^2$  [8]. De acordo com a equação 1.22,  $\sqrt{E_k}$  é proporcional à média da amplitude do parâmetro de ordem e, assim, ao gap supercondutor [2].

## Capítulo 2

# Sistemas R123, Bi2212 e BaFeCoAs

Este capítulo apresenta uma descrição geral dos sistemas que foram escolhidos para estudo na presente dissertação. Dá-se ênfase à descrição da estrutura cristalina e ao comportamento eletrônico nas fases normal e supercondutora destes sistemas.

### 2.1 Cupratos supercondutores de alta temperatura crítica

Os óxidos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) estão agrupados em sete sistemas químicos com as seguintes fórmulas gerais [14]:

- $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$
- $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$  com (M= Ba, Sr)
- $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$
- $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$  (R é um átomo de terra rara)
- $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$  com  $n$  inteiro
- $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$
- $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$

A estrutura destes compostos é conhecida como perovskita. As perovskitas são um tipo especial de sólidos com variados parâmetros de rede e cujo comportamento elétrico vai dos isolantes até os supercondutores. Nestes sistemas, pequenas variações da estrutura cristalina produzem diferentes propriedades elétricas e magnéticas. Em geral, as perovskitas pertencem ao grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  e sua fórmula química é  $ABX_3$  \*, onde A é o átomo de maior raio iônico e geralmente corresponde a um metal alcalino ou alcalino-terroso, B é um metal de transição e X é um ânion não metálico, geralmente O, F, Br ou Cl [15]. Nas perovskitas dos óxidos supercondutores o átomo  $B^{4+}$  corresponde a  $Cu^{2+}$ . Na maioria dos casos, a estrutura laminar do tipo  $BX_2$  é mantida como camadas  $CuO_2$ , porém, a sequência na que se apresentam as camadas atômicas é particular de cada HTSC [9].

Devido à presença dos planos  $CuO_2$ , os quais dominam as propriedades eletrônicas dos HTSC, estes são denominados “cupratos supercondutores”. Todos eles são supercondutores do tipo II com  $\kappa \gg 1$  e todos possuem a estrutura cristalina laminar apresentada no seguinte esquema:

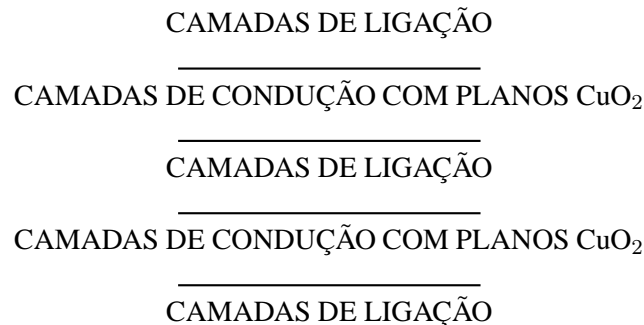


Figura 2.1: Estrutura laminar dos HTSC

Os planos  $CuO_2$  nos HTSC fazem com que a condutividade no estado normal tenha um comportamento metálico (principalmente na orientação paralela ao plano  $ab$ ) [10]. O número de planos  $CuO_2$  por cela unitária e a temperatura crítica dependem da estequiometria. Entre os HTSC, a temperatura crítica mais alta corresponde à do sistema  $Hg_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ , no qual  $T_c = 133$  K [8]. Os HTSC são caracterizados pela enorme anisotropia causada por sua estrutura laminar. Eles possuem comprimentos de coerência muito curtos (principalmente na orientação perpendicular aos

---

\*O exemplo mais simples de uma perovskita é o composto  $CaTiO_3$ .

planos de  $\text{CuO}_2$ ) e fortes efeitos de flutuações térmicas [8, 10]. Parâmetros supercondutores característicos de alguns HTSC são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Parâmetros supercondutores para alguns HTSC.  $\lambda_{ab,c}$  e  $\xi_{ab,c}$  são os comprimentos de penetração e de coerência nos planos  $ab$  e no eixo  $c$ , respectivamente;  $B_{c2}^{ab,c}$  é o campo crítico superior para o campo aplicado paralelamente aos planos  $ab$  ou ao eixo  $c$ , respectivamente [10].

Composto	$T_c$ (K)	$\lambda_{ab}$ (Å)	$\lambda_c$ (Å)	$B_{c2}^{ab}$ (T)	$B_{c2}^c$ (T)	$\xi_{ab}$ (Å)	$\xi_c$ (Å)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_4$	38	800	4000	80	15	35	7
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92	1500	6000	150	40	15	1
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110	2000	10000	250	30	13	2

A supercorrente situa-se nas camadas de condução formadas por planos de  $\text{CuO}_2$ , onde cada íon de  $\text{Cu}^{2+}$  é rodeado por quatro íons de  $\text{O}^{2-}$  [9]. As camadas de ligação são, às vezes, chamadas de reservatórios de carga porque fornecem a carga para a formação dos pares de Cooper. Estas camadas regulam efetivamente a distância entre as camadas de condução e são responsáveis pela grande anisotropia observada nos HTSC [10]. O parâmetro de anisotropia é da ordem de  $\gamma \sim 10$  para o YBCO e  $\gamma \gtrsim 150$  para o BSSCO [8]. Em geral, a anisotropia dos HTSC é maior para compostos onde o  $T_c$  mais alto.

Em compostos laminares, a densidade eletrônica varia na direção perpendicular às camadas. Se a componente perpendicular aos planos  $\text{CuO}_2$  do comprimento de coerência,  $\xi_c$ , for pequena, o parâmetro de ordem é não-homogêneo: sua amplitude é grande nas camadas  $\text{CuO}_2$  e pequena no espaço que as separa. Muitas vezes é suficiente considerar que ocorre um acoplamento Josephson entre camadas de condução. Assim, o supercondutor laminar pode ser considerado como um conjunto de camadas supercondutoras 2D acopladas por correntes Josephson. Neste caso, o funcional de energia livre é escrito como a soma de um termo bidimensional de Ginzburg-Landau e um de acoplamento Josephson na orientação normal aos planos. Este modelo é conhecido como modelo de Lawrence-Doniach [10].

Na estrutura sub-dopada, os planos  $\text{CuO}_2$  são isolantes, os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  tem a configuração eletrônica  $d^9$  e estão antiferromagneticamente acoplados com os íons de cobre vizinhos. Portadores de carga são adicionados por dopagem. A dopagem é feita pela substituição de átomos trivalentes por divalentes ou, no caso das estruturas do tipo R123 ( $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), via adição de oxigênio. O

oxigênio entra como  $O^{2-}$  e forma cadeias de CuO intermediárias aos planos de  $CuO_2$ . Observa-se que o composto  $BaCuO_3$  não ocorre porque o  $Cu^{+4}$  não existe, nesse caso é necessário substituir  $Ba^{2+}$  por um íon trivalente como  $La^{3+}$  ou  $Y^{3+}$ , ou reduzir a quantidade de oxigênio. O resultado é um conjunto de camadas com um único ou nenhum oxigênio por cátion localizado entre cada par de planos  $CuO_2$  [9]. Para manter o balanço de carga, os elétrons são removidos dos planos e os buracos resultantes podem se mover dando origem à metalicidade do sistema. Medidas do coeficiente Hall permitem identificar que existem duas classes de HTSC de acordo com o tipo de portadores de carga: Os sistemas do tipo “p” com coeficiente Hall positivo e buracos como portadores; e os de tipo “n” com coeficiente Hall negativo e portadores do tipo elétron [10].

A dependência com a temperatura do transporte eletrônico ao longo do eixo  $c$  pode ser metálica para cristais muito bem dopados ( $x \sim 0,93$  para YBCO) e semicondutora para cristais com deficiência de oxigênio. Em geral, a concentração total de portadores em temperatura ambiente é significativamente menor que num metal normal [10].

### 2.1.1 Sistema R123

Com  $T_c \sim 90$  K, o chamado grupo R123, ao qual pertence o YBCO ( $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), é formado pelos compostos com fórmula química  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , onde R pode corresponder a Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Dy ou Lu. Sua notação provém da estequiometria 123 para a terra rara, o bário e o cobre, respectivamente [8]. Devido à importância da natureza trivalente do íon R, esta estrutura não apresenta supercondutividade quando  $R=Sc, Ce, Pr$  ou  $Tb$ . No caso do Sc, o íon  $Sc^{3+}$  é muito pequeno para estabilizar a estrutura. Já no caso do Ce e o Pr, os íons de terra rara tem um estado de valência maior que  $3+$ , o que pode levar a uma mudança na valência do Cu que tem um papel crucial nas propriedades supercondutoras do material. Assim, em compostos que contém Ce, Pr ou Tb, a supercondutividade pode ser debilitada ou destruída por efeitos eletrônicos originados na valência do íon terra rara [14].

O composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , na forma ortorrômbica ( $\delta < 0,4$ ), é supercondutor com temperatura crítica máxima  $T_c \approx 92$  K. A cela unitária contém dois planos supercondutores e corresponde a um arranjo das três perovskitas  $BaCuO_3$ ,  $YCuO_2$  e  $BaCuO_2$ , onde os átomos distribuem-se como mostra a Figura 2.2. Os parâmetros de rede são  $a = 3,83 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,88 \text{ \AA}$  e  $c = 11,68 \text{ \AA}$ . Esta

rede pertence ao grupo espacial Pmmm [9, 14]. Os átomos de Cu dos planos supercondutores estão fortemente ligados com os oxigênios dos mesmos planos e muito fracamente ligados com os oxigênios que dispõem-se verticalmente. Este fato confere um caráter bidimensional ao composto. Nestas estruturas, os átomos de oxigênio estão um pouco deslocados com relação a sua localização na perovskita ideal. Num modelo iônico simples, a compensação de carga é realizada pela oxidação de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{3+}$  [14].

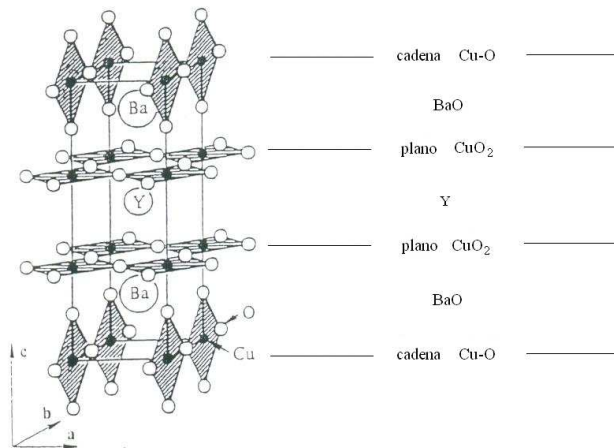


Figura 2.2: Estrutura do YBCO ortorrômbico. As cadeias Cu-O formam-se ao longo do eixo  $b$  [10].

As propriedades e estrutura dos compostos R123 dependem da concentração de oxigênio, a qual diminui com o aumento da temperatura durante a preparação das amostras. A estrutura tem uma mudança de fase que ocorre aproximadamente em  $T \approx 700^\circ\text{C}$ , onde passa de ortorrômbica para tetragonal para  $\delta > 0,4$ . A fase tetragonal é semicondutora e nesta nunca foi observada a supercondutividade [14]. Estudos de difração de nêutrons indicam que as vacâncias de oxigênio ocorrem nas cadeias Cu-O e não nos planos supercondutores. Por exemplo, no composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  as cadeias ao longo do eixo  $b$  são completamente deficientes de oxigênio. Neste limite, o número de coordenação do cobre é 2 e resulta um composto isolante antiferromagnético. Aumentando-se a quantidade de oxigênio, os planos de  $\text{CuO}_2$  são dopados com buracos levando à composição  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . A máxima temperatura crítica encontrada ocorre para  $\delta = 0,07$ , com  $T_c \approx 92\text{ K}$  [10].

Esta estrutura tem efeitos de anisotropia importantes em propriedades como a resistividade, a densidade de corrente crítica e o campo crítico superior. No YBCO a condutividade elétrica na



orientação do plano  $ab$  diminui com a temperatura e é moderadamente anisotrópica, sendo aproximadamente 30% maior ao longo do eixo  $b$  devido às cadeias de CuO. Em amostras de boa qualidade, a resistividade planar em  $T \sim 100$  K é  $\rho_{ab} \sim 60 \mu\Omega$  cm e varia linearmente com a temperatura. Este valor é entre 50 e 100 vezes menor que  $\rho_c$  [10].

Medidas de magnetização em função do campo aplicado mostram a importância da morfologia microscópica das amostras em propriedades supercondutoras como o campo crítico e a densidade de corrente crítica  $J_c$ . A densidade de corrente crítica em  $T = 4,2$  K reportada para o YBCO é da ordem de  $10^3$  A/cm<sup>2</sup> em amostras policristalinas (interação intergranular) e de  $10^7$  A/cm<sup>2</sup> em filmes orientados (interação intragranular). Nas amostras policristalinas, o acoplamento fraco entre grãos limita severamente a corrente crítica. Em geral, os óxidos supercondutores são susceptíveis à penetração de fluxo magnético devido ao pequeno valor do campo crítico inferior ( $H_{c1} \leq 10$  mT), embora o campo crítico superior,  $H_{c2}(0)$ , alcance valores bem superiores a 100 T. Experimentos com medidas magnéticas permitem estimar o comprimento de coerência no plano basal ( $\xi_{ab} \simeq 2$  nm) e na direção do eixo  $c$  ( $\xi_c \simeq 0,1$  nm) [14].

Cálculos da estrutura de bandas para o YBCO [14] mostram que a densidade de carga ao redor dos átomos de Cu e O não é característica de um composto iônico ordinário. Em contraste, essa densidade é muito alta para os átomos de  $Y^{3+}$  e  $Ba^{2+}$  e muito baixa ao redor deles. Isto indica que esses átomos são quase completamente ionizados. Os íons de Ba e Y atuam como doadores de carga sem ter qualquer outra participação nas propriedades eletrônicas do composto, pois eles estão quase isolados dos planos atômicos condutores. De fato, o sítio do Y fica isolado magneticamente, o que explica por que nestes compostos as propriedades supercondutoras normalmente não mudam quando o Y é substituído por um íon magnético como Gd ou Er.

### 2.1.2 Sistema BSCCO

As famílias de compostos  $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$  e  $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$  (com  $n$  inteiro) tem basicamente a mesma estrutura e disposição planar. Estes sistemas tem aproximadamente os mesmos parâmetros  $a$  e  $b$  das estruturas tipo R123 mas um parâmetro  $c$  muito maior. Nestes compostos, o íon de Ca é estruturalmente análogo ao íon de Y dos compostos R123. O

grupo do  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$  é conhecido como BSCCO. Este sistema contém famílias de planos de  $\text{CuO}_2$  separados um do outro por camadas de Ca sem oxigênio. Estes grupos de planos são intercalados por camadas de BiO e SrO (ou de TlO e BaO) como se mostra na Figura 2.3 [9].

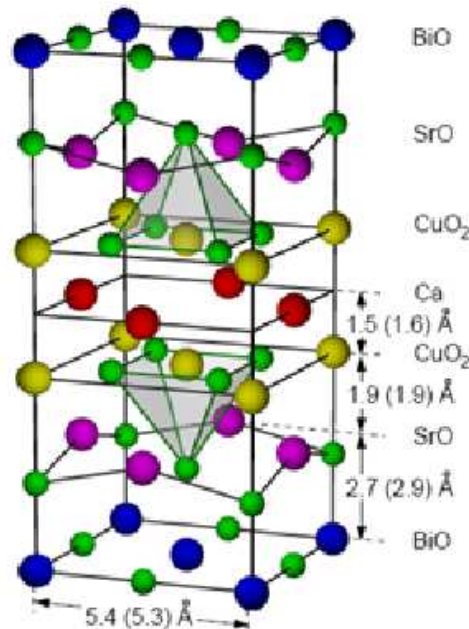


Figura 2.3: Parte da cela unitária do Bi2212 que mostra os planos supercondutores separados por uma camada de Ca.

A família de compostos supercondutores com fórmula  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{6+2n}$  tem três diferentes composições estequiométricas de acordo com o valor de  $n$ :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , nomeadas como fases Bi2201, Bi2212 e Bi2223, que correspondem aos valores  $n = 0$ ,  $n = 1$  e  $n = 2$ , respectivamente [9]. Neste tipo de compostos o valor de  $T_c$  é tanto maior quanto maior seja o número de planos  $\text{CuO}_2$  por cela unitária. A fase Bi2201 tem um plano, a fase Bi2212 tem dois e a fase Bi2223 tem três. Assim, nesta última estrutura,  $T_c$  chega até 110 K. (A fase de interesse neste trabalho é a 2212 e sua cela unitária está representada na Figura 2.3).

O primeiro composto desta série, o 2201 ( $n = 0$ ) apresenta uma ordenação octaédrica para o Cu e  $T_c \sim 9$  K. O composto 2212 é supercondutor com  $T_c \sim 85$  K e apresenta duas camadas de  $\text{CuO}_2$  separadas por uma camada de Ca. O composto 2223 contém três camadas de  $\text{CuO}_2$  separadas uma da outra por uma camada de Ca [9]. Os parâmetros das celas unitárias de amostras destes compostos se encontram na Tabela 2.2, extraída da referência [14]. Nestas estruturas, o

bismuto está rodeado por seis átomos de oxigênio em coordenação octaedral e o cobre está numa configuração piramidal similar à existente no YBCO [14].

Tabela 2.2: Parâmetros estruturais para alguns compostos da família BSCCO

Composto	Estrutura	$T_c$ (K)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1,5}\text{Cu}_2\text{O}_8$	Tetragonal I4/mmm	85	3,817	3,817	30,600
$\text{Bi}_{2,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0,8}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	Ortorrômica Fmmm	84	5,414	5,418	30,890
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{2,33}\text{Ca}_{0,67}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	Ortorrômica Amaa	95	5,399	5,414	30,904

De acordo com a estrutura eletrônica das fases Bi2201 e Bi2212, os planos supercondutores das duas parecem ser iguais, mas os planos de BiO tem um caráter isolante na primeira estrutura e metálico na outra. Especula-se que essa diferença é responsável pela mudança de  $T_c$  entre os dois compostos [16, 14]. A diferença em  $T_c$  das diferentes fases do sistema BSCCO faz pensar que o caráter metálico das camadas BiO pode ser importante para se alcançar temperaturas de transição maiores. A natureza metálica das camadas BiO no BSCCO ou das cadeias CuO no YBCO está diretamente relacionada à quantidade de buracos nas camadas de  $\text{CuO}_2$  porque esta depende da transferência de carga entre as duas [14].

Tabela 2.3: Distâncias inter planares e comprimentos de coerência na orientação do eixo  $c$  para alguns HTSC. \*No  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ,  $d_{Cu-M}$  refere-se à distância entre os planos  $\text{CuO}_2$  e as cadeias CuO.

Composto	$d_{Cu-Cu}$ (Å)	$d_{Cu-M}$ (Å)	$\xi_c$ (Å)
$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$	6,6	-	7,0-13,0
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	8,2	4,1*	4
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	12,1	4,4	4,0
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	12,3	4,5	-

A tabela 2.3 mostra o comprimento de coerência  $\xi_c$  medido experimentalmente para alguns HTSC, a distância entre planos  $\text{CuO}_2$  ( $d_{Cu-Cu}$ ) e a distância entre os planos  $\text{CuO}_2$  e a camada metálica ( $d_{Cu-M}$ ). O  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  não tem camada metálica entre planos  $\text{CuO}_2$  mas o comprimento de coerência é amplo o suficiente para permitir que supercorrentes fluam entre as camadas supercondutoras. No caso do YBCO e do Bi2212, o comprimento de coerência na orientação perpendicular aos planos de  $\text{CuO}_2$  é muito menor que a distância entre camadas supercondutoras, mas

é comparável com a distância  $d_{Cu-M}$ . Deste modo, as supercorrentes podem fluir entre os planos supercondutores tomando vantagem dos estados metálicos das camadas intermediárias [14].

## 2.2 Ferro-pnictídeos supercondutores

A supercondutividade em sistemas baseados em Fe foi descoberta em 2008 por Kamihara *et al.* [17] no composto  $LaFeAsO_{1-x}F_x$ . Este material possui uma temperatura crítica de  $T_c = 26$  K para uma concentração de fluor correspondente a  $x = 0,11$ . Este sistema pertence a uma classe de compostos conhecidos como ferro-pnictídeos, os quais possuem uma estrutura cristalina tetragonal em temperatura ambiente e propriedades físicas fortemente bidimensionais [18]. Os ferro-pnictídeos incluem uma camada 2D de  $FePn$  ( $Pn$  é um átomo pnictogeno), ilustrada na figura 2.4, associada com o transporte dos portadores de carga. Este plano atômico está localizado entre camadas que atuam como reservatórios de carga, as quais são formadas por outros átomos constituintes do composto. De modo semelhante aos cupratos de alta temperatura (HTSC), nos ferro-pnictídeos a supercondutividade é induzida pela dopagem de um estado antiferromagnético “pai” [19], ou por uma expansão volumétrica dos domínios supercondutores induzida por pressão [18]. Diferentemente dos HTSC, a indução da supercondutividade pode dar-se pela dopagem com elétrons ou com buracos [19]. Por outro lado, os compostos “pais” dos supercondutores baseados em Fe são semimetais e não isolantes, e a simetria do estado supercondutor é do tipo onda  $s$ , em lugar da onda  $d$  característica dos cupratos [20].

Como se pode ver na Figura 2.4, a camada de FeAs na realidade não é plana, em razão de seu maior tamanho, os átomos de As sobressaem-se por cima e por baixo do plano formado pelos átomos de Fe, os quais ficam nas bordas compartilhando os tetraedros. Assim, os átomos de Fe mais próximos contribuem com os cinco orbitais  $3d$ , os quais podem hibridizar com os orbitais  $p$  dos átomos pnictogenos dando lugar a uma estrutura eletrônica complexa formada por bandas de elétrons e buracos [20] (Figura 2.5). Os buracos ocupam duas superfícies quase cilíndricas e concêntricas ao redor do ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin e os elétrons ocupam duas superfícies ao redor do ponto M (Figura 2.5).

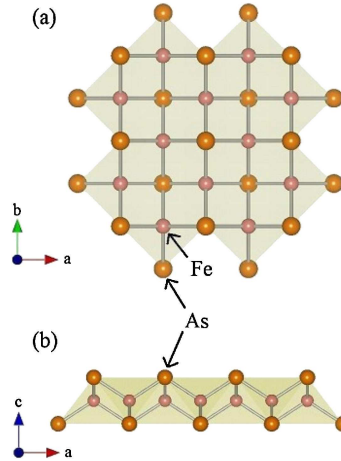


Figura 2.4: Duas vistas dos planos FeAs característicos dos ferro-pnictídeos [18]

Há quatro estruturas cristalinas supercondutoras de ferro-pnictídeos. Estas são apresentadas na figura 2.6 e seus parâmetros estruturais na fase tetragonal são reportados na tabela 2.4. A primeira destas é a estrutura  $RFeAsO$  ( $R$  é uma terra rara) do grupo espacial  $P4/nmm$ , a qual é conhecida como 1111. Esta estrutura, quando sub-dopada, não é supercondutora e apresenta uma transição antiferromagnética em 150 K. A supercondutividade emerge quando se induz uma deficiência em oxigênio ( $RFeAsO_{1-\delta}$ ) ou quando ao menos 3% do oxigênio é substituído por flúor ( $RFeAsO_{1-x}F_x$ ). A substituição de  $O^{2-}$  com  $F^-$  na camada isolante ( $La_2O_2$ ) provê uma carga positiva extra nesta camada e uma carga negativa na camada de condução diminuindo sistematicamente as constantes de rede [17]. Nestes compostos a temperatura crítica se mantém inalterada quando  $x \geq 0,14$  [18].

Tabela 2.4: Dados cristalográficos das estruturas de ferro-pnictídeos supercondutores

	<b>LaFeAsO</b>	<b>BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub></b>	<b>LiFeAs</b>	<b>FeSe<sub>0,91</sub></b>
Grupo espacial	$P4/nmm$	$I4/nmm$	$P4/nmm$	$P4/nmm$
$a$ (Å)	4,0301	3,9625	3,7914	3,7738
$c$ (Å)	8,7368	13,0168	6,3640	5,5248
$d_{Fe-Fe}$ (Å)	2,8497	2,8020	2,6809	2,6680
$d_{Fe-As(Se)}$ (Å)	2,4070	2,4030	2,4204	2,3800

A segunda estrutura de ferro-pnictídeos é conhecida como estrutura 122. Nesta, a camada de  $(R_2O_2)^{2+}$  no  $RFeAsO$  é substituída por uma camada divalente do íon  $A^{2+}$  ( $A \equiv$  alcalino-terroso)

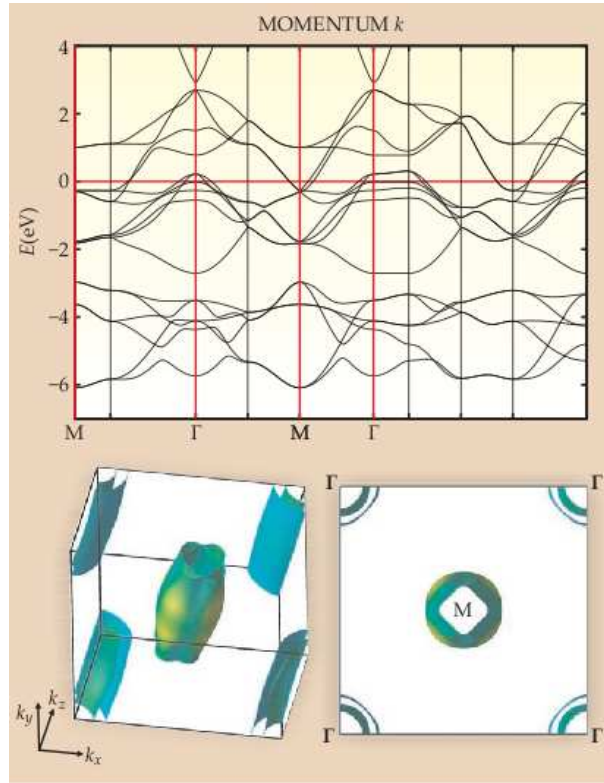


Figura 2.5: Estrutura de bandas (acima) e superfícies de Fermi (abaixo) para o FeSe típica de todos os supercondutores baseados em Fe. Na primeira zona de Brillouin, os buracos ocupam duas superfícies cilíndricas ao redor de  $\Gamma$  e os elétrons ocupam superfícies ao redor de  $M$  [20].

tornando-se um composto do tipo  $AFe_2As_2$ . Este composto converte-se num supercondutor com dopagem de buracos feita pela substituição parcial do sítio  $A$  por um íon alcalino  $B^+$  ( $A \equiv Ba, Sr, Ca$  e  $B \equiv K, Cs, Na$ ). Estes compostos supercondutores podem ser representados como  $A_{1-x}B_xFe_2As_2$ . Alternativamente, pode ser feita uma dopagem eletrônica via substituição do Co pelo Fe levando ao sistema  $A(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ , no qual tem sido estudado o aparecimento da supercondutividade para  $x = 0,08$  ( $T_c = 22K$ ) e  $x = 0,105$  ( $T_c = 15 K$ ). O composto pai da estrutura 122 apresenta um ordenamento antiferromagnético similar ao dos compostos  $RFeAsO$  e se tem observado uma aparente coexistência do antiferromagnetismo com a supercondutividade [18]. Os compostos com estrutura 122 tem  $T_c$  inferior à dos compostos 1111 (a  $T_c$  mais alta reportada neste tipo de estrutura é de 38 K no composto  $Ba_{0,6}K_{0,4}Fe_2As_2$  [21]) e sua anisotropia é também muito menor [19].

A terceira estrutura reportada é do tipo  $LiFeAs$  conhecida como 111. Esta não apresenta um estado magneticamente ordenado, mas exhibe supercondutividade com  $T_c = 18 K$  para o composto

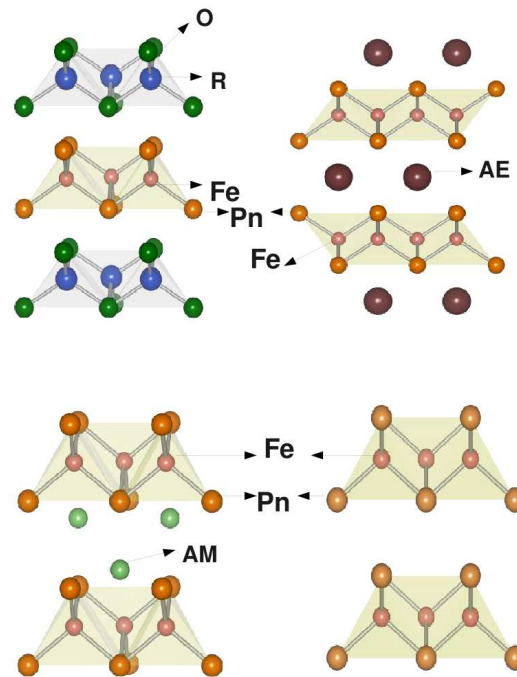


Figura 2.6: Estruturas cristalinas: 1111 (acima à esquerda); 122 (acima à direita); 111 (abaixo à esquerda); e 11 (abaixo à direita). Os átomos indicados são oxigênio (O), terra rara (R), ferro (Fe), pnictogênio (Pn), alcalino-terroso (AE) e metal alcalino (AM) [18].

$\text{Li}_{1-x}\text{FeAs}$ , com elétrons como portadores. Finalmente, foi reportada supercondutividade em 8 K em compostos  $\alpha\text{-FeSe}$ , cuja estrutura é chamada de 11 e tem uma sub-rede cristalina planar equivalente à camada de FeAs das outras três estruturas. Porém, a fase supercondutora existe somente para amostras intencionalmente preparadas com deficiência de Se [18]. Observa-se que a substituição do Te pelo Se leva a uma temperatura crítica em torno de 15,2 K no composto  $\text{FeSe}_{0,5}\text{Te}_{0,5}$  [18].

Em geral, a estrutura dos ferro-pnictídeos (diferentemente dos HTSC) pode tolerar impurezas magnéticas nos planos supercondutores [19], podendo inserir-se os dopantes em qualquer uma das posições atômicas. Num composto pai sub-dopado, diminuir a temperatura causa antiferromagnetismo ou algum outro estado eletrônico ordenado. Esse estado é tanto mais estável quanto mais baixa for a temperatura. A dopagem tende a desestabilizar esse estado ordenado, levando-o a uma configuração mais flexível que suporta flutuações. Na dopagem ótima, as flutuações adquirem as

propriedades necessárias para mediar o acoplamento eletrônico que favorece a supercondutividade. Até agora, entre os compostos baseados em Fe, o de maior temperatura crítica é o SmFeAsO com  $T_c = 55$  K (estrutura 1111). Uma correlação empírica sugere que a temperatura crítica depende do ângulo entre ligações Fe-As ou, mais especificamente, da altura do átomo pnictogeno em relação ao plano de Fe [20].

No que segue, vamos focar o composto  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  de estrutura 122, o qual é objeto de estudo na presente dissertação.

### 2.2.1 Sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

A supercondutividade nesta fase foi descoberta em setembro de 2008 por Sefat *et. al.* [22] no composto  $\text{BaFe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{As}_2$  com  $T_c = 22$  K e uma dopagem de 8,0(5)% de Co que destrói o ordenamento magnético. Neste composto, os átomos de Co ligam-se aos átomos de Fe (embora o Co seja mais fortemente hibridizado com o As do que com o Fe) e doam portadores (elétrons) itinerantes sem criar momentos localizados, levando à supercondutividade [23]. Neste caso, os dopantes são levados diretamente às camadas de transporte de carga.

Algumas propriedades da supercondutividade neste composto são [22]:

- Tanto o composto pai,  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$ , como o filho,  $\text{BaFe}_{1,8}\text{Co}_{0,2}\text{As}_2$ , tem comportamento metálico, porém a resistividade do composto filho é muito menor que a do composto pai, além de ir a zero abaixo de 22 K;
- a temperatura crítica relativamente alta demonstra que a desordem no plano FeAs é muito bem tolerada;
- uma descontinuidade no calor específico em  $T=T_c$  indica que a supercondutividade é volumétrica;
- o coeficiente Hall negativo indica que os portadores de carga são elétrons. Estes se apresentam com uma densidade  $n_e \sim 6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  em 300 K;
- a aplicação de um campo magnético forte (8 T) torna a transição mais larga ( $\Delta \sim 1,3$  K). Isto é uma característica típica de supercondutores do tipo II;



- a corrente crítica ao longo do plano  $ab$  é  $J_c \approx 1.8 \times 10^4 \text{ A cm}^{-2}$ .

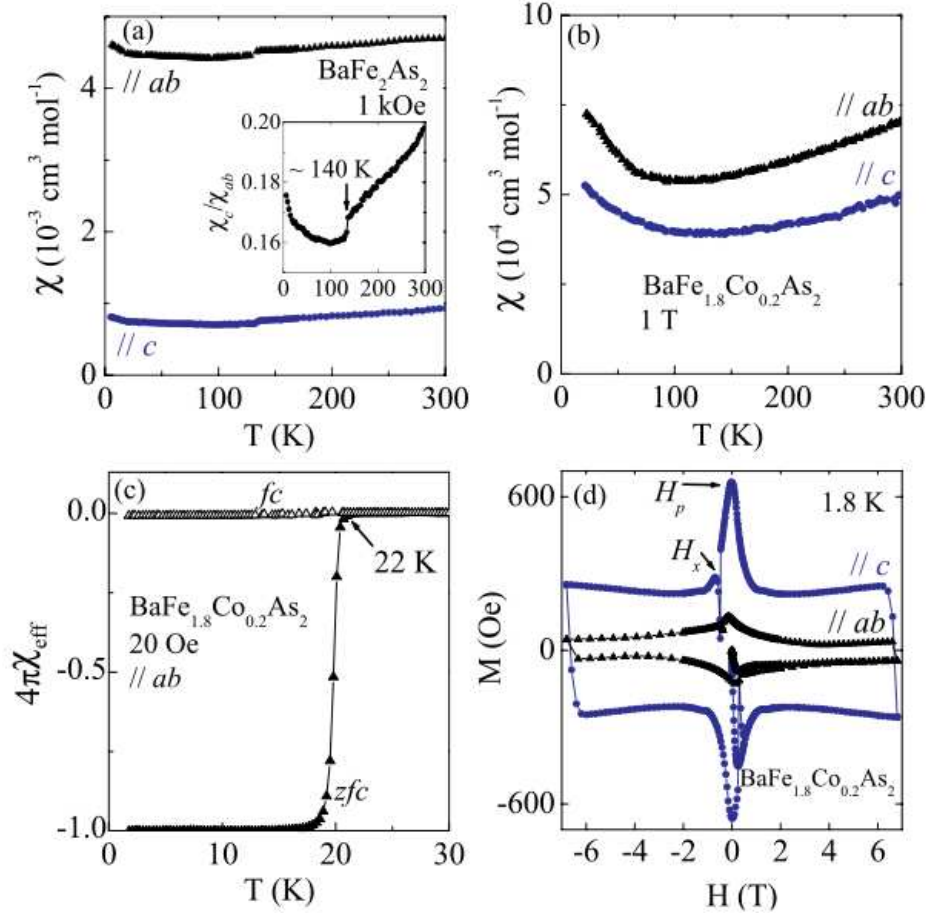


Figura 2.7: Susceptibilidade molar para: (a)  $BaFe_2As_2$  em 1 kOe; (b)  $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$  em 1T; (c) susceptibilidades FC e ZFC no plano  $ab$  abaixo de 30 K para  $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$  em 20 Oe; (d) magnetização como função do campo para  $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$  [22].

A estrutura 122 (não dopada) apresenta uma transição de fase estrutural de primeira ordem na que passa de tetragonal para ortorrômbica. Simultaneamente, ocorre uma transição magnética para um estado antiferromagnético com ordenamento de longo alcance e  $T_N = 140 \text{ K}$  [18]. Esta transição pode ser vista no gráfico da susceptibilidade molar ( $\chi$ ) vs. temperatura (Figura 2.7a) [22]. No caso do  $BaFe_{1.8}Co_{0.2}As_2$ , a susceptibilidade varia suavemente entre 22 K e 300 K (Figura 2.7b) indicando a supressão do ordenamento magnético no sistema dopado. Por outro lado, a susceptibilidade ZFC diminui rapidamente abaixo de 22 K e satura em 15 K (Figura 2.7c). Isto indica que o sistema apresenta o efeito de blindagem devido à supercondutividade e que a substituição do Co no

sítio do Fe é homogênea. Porém, a susceptibilidade FC mostra um forte efeito de pinning segundo se observa nas curvas de  $M$  vs.  $H$  (Figura 2.7d). A magnetização em função do campo aplicado desvia do comportamento linear acima de 200 Oe, sugerindo que este é o valor correspondente ao campo crítico inferior  $H_{c1}$ . Como  $M(H)$  não atinge o valor nulo até um campo aplicado de 7 T, supõe-se que o campo crítico superior deste composto é muito maior do que este valor [22].

O campo crítico superior,  $H_{c2}(T)$ , e o campo de irreversibilidade,  $H_{irr}(T)$ <sup>†</sup>, do composto  $\text{BaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  ( $x = 0, 1$ ) foram estudados por Yacamoto *et. al.* [19]. Os autores reportaram deslocamentos da transição supercondutora com o aumento do campo até 45 T. Isto indica a ocorrência de um forte pinning e de um campo de irreversibilidade muito alto nas proximidades da transição em  $H_{c2}$ . Ambos,  $H_{irr}$  e  $H_{c2}$ , extrapolam o limite paramagnético BCS a baixa temperatura [19]. O valor de corrente crítica registrado foi de  $J_c \approx 4 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> [19]. A figura 2.8 apresenta o comportamento do campo crítico superior e do campo de irreversibilidade com a variação da temperatura para as duas orientações cristalinas [19].

As componentes  $H_{c2}^{ab}$  e  $H_{c2}^c$  têm comportamento linear perto de  $T_c$  com pendentes  $dH_{c2}^{ab}/dT = 4,9$  T/K e  $dH_{c2}^c/dT = 2,5$  T/K. A anisotropia  $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$  varia de  $\gamma \sim 1,5$  para  $\gamma \sim 2$  quando  $T$  aumenta, conforme mostra o inserto da Figura 2.8. Esta dependência de  $\gamma$  com a temperatura é consistente com uma supercondutividade de várias bandas [19] e pode ser entendida em termos de superfícies de Fermi tridimensionais. Fortes curvaturas na superfície de Fermi são suficientes para permitir orbitas fechadas para todas as orientações de campo, levando ao comportamento aproximadamente isotrópico observado no campo crítico [18].

O fato de  $H_{c2}$  e  $H_{irr}(T)$  não serem muito diferentes é consistente com o comportamento típico dos supercondutores de baixa temperatura. Esta característica difere dos HTSC, onde o campo de irreversibilidade é muito menor que  $H_{c2}$  devido às fortes flutuações térmicas do sistema de vórtices. Outros parâmetros supercondutores estimados para este composto são apresentados na Tabela 2.5.

A superfície de Fermi do  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  é similar a dos outros ferro-pnictídeos supercondutores (Figura 2.5). Porém, esta parece ter um caráter mais tridimensional que as demais estruturas. Outra característica importante da superfície de Fermi deste composto é que os cilindros dos pontos  $\Gamma$  e  $M$

---

<sup>†</sup>Uma discussão sobre a linha de irreversibilidade e efeitos de pinning é apresentada no início do capítulo 4

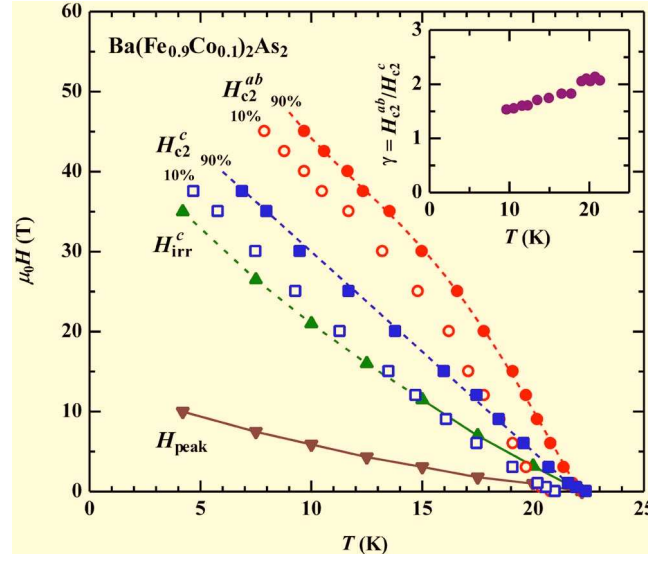


Figura 2.8: Diagrama de fases magnético do  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$  nas duas orientações de aplicação do campo: paralelamente aos planos  $ab$  ( $H_{c2}^{ab}$ ) e paralelamente ao eixo  $c$  ( $H_{c2}^c$ ). Os símbolos cheios e abertos representam a dispersão do 90% e o 10% dos pontos experimentais, respectivamente e  $H_{peak}$  corresponde aos campos máximos atingidos por curvas isotermas de histerese magnética. Inseto: Variação do parâmetro de anisotropia com a temperatura [19].

Tabela 2.5: Parâmetros supercondutores estimados para o composto  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ . Os parâmetros  $\lambda_{ab}$  e  $\lambda_c$  correspondem ao comprimento de penetração de London no plano  $ab$  e no eixo  $c$ , respectivamente;  $H_{c1}^{ab}(0)$  é o campo crítico inferior em temperatura nula com o campo aplicado paralelo aos planos  $ab$ ;  $H_{c2}$  é o campo crítico superior e  $\xi_{ab}$  e  $\xi_c$  são os comprimentos de coerência nos planos  $ab$  e no eixo  $c$ , respectivamente.

$\kappa$	$\lambda_{ab}$	$\lambda_c$	$H_{c1}^{ab}(0)$	$H_{c2}$	$\xi_{ab}$	$\xi_c$
$\sim 65$	160 nm	320 nm	$\sim 15$ mT	$> 50$ T	2,44 nm	1,22 nm

são quase “nested”, o que pode levar a flutuações de spin fortes o suficiente para provocar ondas de densidade de spin (SDW) ordenadas. A dopagem tende a reduzir o grau de “nesting” da superfície de Fermi [18]. O Co afeta mais fortemente os estados que conformam as secções de buracos, tornando-as mais dispersas. A robustez da supercondutividade em presença de forte dispersão das bandas leva à conclusão que o estado supercondutor tem simetria  $s$  [22] com pareamento singlete [18].

Como a supercondutividade nos compostos de FeAs coincide com a transição magnética e a supressão da SDW, as flutuações do momento magnético do Fe podem ser importantes para o

desenvolvimento da supercondutividade no estado base [24]. Por outro lado, estudos do efeito de isótopo tem revelado que a interação elétron-fônon também tem um papel relevante na supercondutividade dos ferro-pnictídeos [25]. Entretanto, tem-se argumentado que a supercondutividade dos ferro-pnictídeos é não convencional e é mediada por flutuações de spin antiferromagnéticas. O estado de pareamento proposto é uma extensão de um pareamento tipo  $s$  com inversão de sinal do parâmetro de ordem entre diferentes camadas da superfície de Fermi [26].

## Capítulo 3

# Métodos experimentais

Neste capítulo são descritas as técnicas experimentais implementadas para a produção e caracterização das amostras estudadas nesta dissertação. Tais técnicas são: o método de reação em estado sólido para a preparação de duas amostras policristalinas de Sm123; o método de auto-fluxo para o crescimento de monocristais de Bi2212; e fluxo de In para o crescimento de um monocristal de BaFeCoAs. Com relação à caracterização, é explicado o princípio de funcionamento do magnetômetro SQUID utilizado para a obtenção das medidas de magnetização. Também é apresentada uma breve descrição dos tipos de medidas que foram feitas neste equipamento, as quais permitem obter a magnetização e, assim, a energia cinética cujo estudo é o objetivo do presente trabalho.

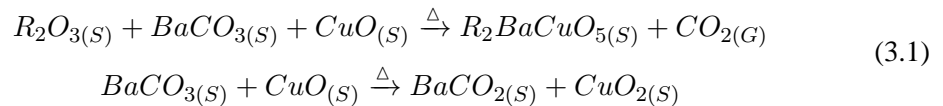
### 3.1 Técnicas de produção

#### 3.1.1 Reação em estado sólido

O método de reação em estado sólido é uma técnica para a preparação de amostras sólidas policristalinas a partir de precursores sólidos, geralmente em pó. Cada um dos precursores é secado e pesado de acordo com cálculos estequiométricos feitos segundo a quantidade de material que se pretende produzir. O método consiste em induzir uma série de reações físico-químicas para lograr uma determinada configuração do produto. Os processos básicos para a produção de amostras por este método são descritos a seguir:

- **Mistura e maceração.** Os precursores são colocados juntos num almofariz e macerados de duas a três horas para se obter uma mistura homogênea com tamanho de grão uniforme. É comum que o pó obtido seja depois prensado com o objetivo de favorecer alguma das orientações de alinhamento dos grãos ou, simplesmente, para facilitar a manipulação da amostra.
- **Descarbonação.** Esta reação é induzida pelo aumento de temperatura e consiste na liberação dos átomos de carbono contidos na amostra à atmosfera. A reação é endotérmica e é controlada por fluxos de massa e calor [27]. O tempo e a temperatura nos que se realiza este processo dependem do tipo de amostra a produzir.

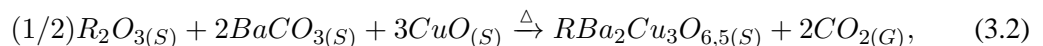
Como um exemplo das reações involucradas neste processo, na continuação são apresentadas as equações químicas da preparação de amostras do tipo R123 (onde R é uma terra-rara), a partir dos precursores  $R_2O_3$ ,  $BaCO_3$  e Cu [28]:



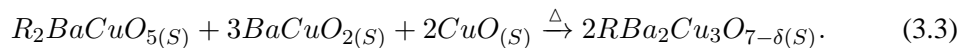
onde  $(G)$  e  $(S)$  correspondem aos estados gasoso e sólido, respectivamente.

- **Calcinação.** É um processo térmico realizado a uma temperatura e em um tempo maiores aos utilizados durante o processo de descarbonação. Neste processo de induzem as reações químicas que formam a estrutura com a estequiometria desejada.

Continuando com o exemplo, na preparação de amostras do tipo R123 os íons constituintes de R, Ba, Cu e O se difundem através das fronteiras de grão dos precursores para formar o composto  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . As reações que se produzem durante o processo de descarbonação são apresentadas a seguir. Abaixo de 890 °C, essas reações são [28]:



entre os 890 °C e os 900 °C se dá a seguinte reação com a qual a fase desejada é obtida:



- **Sinterização.** Este processo térmico ocorre numa temperatura um pouco maior que o processo de calcinação. A temperatura é incrementada para aumentar a velocidade de reação e induzir novas fronteiras de grão [27].

A sinterização é um processo em que pequenas partículas de um material (grãos) unem-se entre si por difusão em estado sólido como consequência do aumento de energia térmica. O incremento da mobilidade atômica permite que a tensão superficial consolide os grãos e reduza a porosidade [29].

Na etapa de sinterização são feitas duas cristalizações. No processo primário, os grãos livres de tensão crescem reduzindo a quantidade total destes. Na cristalização secundária, ou crescimento descontínuo, os poucos grãos grandes são aumentados a partir do material contido nos grãos menores. Este crescimento ocorre pela diferença de energia entre grãos de diferentes tamanhos e se faz para diminuir a área total de contorno dos grãos e, assim, a energia total de contorno [29].

Durante o processo de sinterização, o material migra para uma região conhecida como gargalo que é o limite entre grãos adjacentes. Isto provoca mudanças na forma e tamanho dos grãos e uma redução da porosidade. Este processo é modelado com a lei de difusão de Fick ( $J = -D\nabla c$ ), segundo a qual o fluxo atômico  $J$  (átomos/  $\text{cm}^3 \text{ s}$ ) varia proporcionalmente com ao gradiente de concentração,  $\nabla c$ , da espécie. O coeficiente de proporcionalidade é o coeficiente de difusão  $D$  que depende da natureza do soluto, da estrutura e da temperatura.

O processo de sinterização é muito importante porque nele se faz a compactação dos grãos e poros da estrutura final. Estes são fatores que influenciam fortemente o comportamento das propriedades supercondutoras.

Finalmente, o método de reação em estado sólido pode incluir um processo de oxigenação ou desoxigenação, dependendo do tipo de amostra a produzir.

Na continuação é apresentada a implementação do método de reação em estado sólido para a preparação das duas amostras de Sm123 estudadas na presente dissertação. Estas serão desde agora nomeadas como Sm123-I e Sm123-II.

### Amostras do sistema Sm123

A amostra Sm123-I foi preparada por mim nas instalações e com a colaboração do “Grupo de Física de Materiales” da Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia em Tunja, Colômbia. A amostra de Sm123-II foi preparada pelo professor Alfredo Gonçalves Cunha, do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo em Vitória, Brasil.

#### Amostra Sm123-I

Os precursores utilizados para a preparação da amostra Sm123-I estão listados na Tabela 3.1. Estes foram secados a 200 °C por 20 min antes de serem pesados.

Tabela 3.1: Precursores para a preparação das amostras de Sm123

Precursor	Pureza (%)
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,990
BaCO <sub>3</sub>	99,800
CuO	99,995

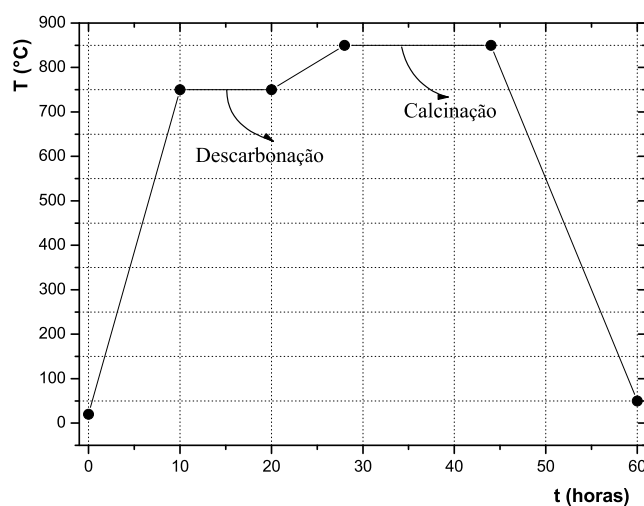


Figura 3.1: Rampa dos processos de descarbonação e calcinação utilizados na preparação da amostra Sm123-I

Depois da pesagem, os precursores foram misturados e macerados em almofariz de ágata por duas horas e prensados a 3 Ton obtendo uma amostra cilíndrica de 0,6 cm de diâmetro e 0,3 cm



de altura. O processo de descarbonação foi feito em 750 °C e o de calcinação em 850 °C, como é mostrado na Figura 3.1. Esta amostra foi macerada mais duas vezes entre dois processos de sinterização, os quais foram efetuados a 870 °C e 890 °C, cada um por 45 h. Finalmente, a amostra foi oxigenada seguindo o processo apresentado na Figura 3.2.

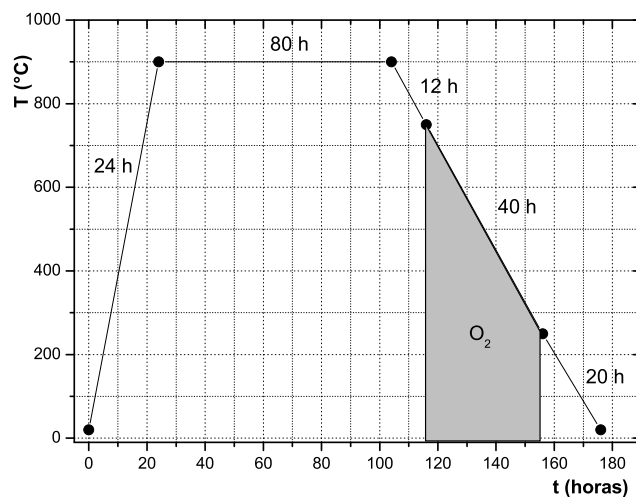


Figura 3.2: Rampa de oxigenação da amostra Sm123-I. A região cinza indica que a descida da temperatura desde 770 °C até 250 °C, com uma taxa constante de -13 K/h, foi feita em atmosfera de oxigênio.

### Amostra Sm123-II

A amostra Sm123-II foi produzida a partir dos mesmos compostos e seguindo os mesmos procedimentos de maceração e prensado efetuados para a produção da amostra Sm123-I. Neste caso a prensa utilizada foi diferente e a amostra obtida apresentou um formato cúbico de aproximadamente 0,5 cm de lado. O processo de calcinação desta amostra foi feito a 850 °C durante 48 h. A amostra de Sm123-II foi sinterizada subindo sua temperatura até 900 °C a uma taxa de 150 °C/h e mantida nesta temperatura por 6 min. Depois, ela foi levada até 1040 °C a 60 °C/h e mantida nessa temperatura por 24 h. Finalmente, a amostra foi resfriada até 900 °C, temperatura na qual permaneceu por 6 min. Logo depois, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente a uma taxa de 150 °C/h. No processo de oxigenação, a amostra Sm123-II foi levada a 500 °C e mantida nesta

temperatura por 6 min. Depois, a amostra foi resfriada até 350 °C e deixada nessa temperatura por 3 dias. Posteriormente, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente.

### 3.1.2 Amostras do sistema Bi2212

As amostras do sistema Bi2212 foram preparadas pelo doutor Robson da Silva do Instituto de Física Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil. Estas amostras foram preparadas com o método de auto-fluxo (o qual é também um método em reação de estado sólido) para o crescimento de cristais de cupratos supercondutores. Os pós utilizados como precursores foram  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{CuO}$ , todos com uma pureza superior a 99,99%. Entre estes, os três últimos foram previamente calcinados a 1000 °C por 30 horas na estequiometria 2-1-2, respectivamente. O pó de óxido de bismuto foi adicionado após o processo de calcinação. A mistura final foi homogeneizada num almofariz durante duas horas, obtendo-se amostras de massa entre 6 g e 100 g, as quais foram colocadas sem comprimir em cadinhos de alumina de alta pureza no formato de barcas. A estequiometria das amostras foi mantida em 2-2-1-2 para Bi-Sr-Ca-Cu, respectivamente. Nestas condições, foram realizadas 10 tentativas variando-se somente a posição e a quantidade de amostras dentro do forno.

Para o ciclo térmico, utilizou-se um forno tipo mufla de 1500 °C com controlador de temperatura programável. Foi aproveitado o gradiente de temperatura entre a placa da base do forno e a parede lateral ( $\sim 5^\circ\text{C}/\text{cm}$ ) para favorecer a nucleação e o crescimento de cristais nessa direção preferencial (para aumentar o gradiente de temperatura, os cadinhos foram dispostos com uma de suas extremidades em contato com a parede lateral). As amostras foram aquecidas em atmosfera de ar a uma taxa de 100 °C/h até 800 °C e mantidas nesta temperatura por 6 horas. Depois, foram aquecidas a 300 °C/h até 1020 °C e mantidas em equilíbrio nessa temperatura por 6 horas, sendo rapidamente resfriadas a uma taxa de 300 °C/h até 920 °C e em seguida resfriadas a 5 °C/h até 890 °C e mantidas nesta temperatura por 6 horas. A partir de então foram lentamente resfriadas a 1 °C/h até 830 °C para forçar a nucleação e crescimento dos cristais. Finalmente as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente a 100 °C/h. Os cristais obtidos apresentaram forma de mica (lamelas sobrepostas). Os monocristais foram extraídos e selecionados de acordo com sua forma, tamanho, qualidade das superfícies e ausência de fluxo remanescente.

Entre estes monocristais, dois foram escolhidos como amostras para serem estudadas na presente dissertação. A seguir, estas amostras serão nomeadas como Bi2212-I e Bi2212-II. A diferença entre as duas é que a amostra Bi2212-II foi submetida a um último processo de desoxigenação. Esta amostra foi aquecida até 450 °C e deixada nessa temperatura por 6 h, logo após, foi resfriada até temperatura ambiente.

### 3.1.3 Amostras do sistema $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$

A amostra de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$  estudada neste trabalho faz parte de um grupo de amostras deste sistema preparadas por Cris Adriano, Eduardo Bittar e Thales Garitezi, todos do Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas.

Os monocristais do sistema  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  foram crescidos por fluxo de In. Este método de crescimento de monocristais por fluxo de metais produz materiais mais puros e com menos defeitos. Nesse método, o fluxo é o elemento que é colocado em excesso e que propicia o meio de difusão dos elementos e de nucleação para a formação dos cristais [30].

No método de fluxo de metais, os reativos (elementos constituintes do produto final) são estequiometricamente pesados e colocados dentro de um cadinho de alumina; o fluxo é deixado acima dos elementos com pontos de fusão maiores. O cadinho é colocado em um tubo de quartzo com lã de quartzo embaixo \*. Outra porção de lã de quartzo é colocada em cima do cadinho para servir como filtro no momento da remoção do excesso de fluxo. O tubo de quartzo é fechado em vácuo (ou atmosfera inerte) e levado ao forno para tratamento térmico. Após o crescimento do cristal (ainda em temperaturas acima do ponto de fusão do fluxo), o tubo é rapidamente retirado do forno e colocado em uma centrífuga. No processo de centrifugação, o excesso de fluxo, ainda líquido, sai através da lã de quartzo, deixando o cristal no cadinho do outro lado [31].

No caso específico da amostra de  $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$  usada neste trabalho, os elementos de alta pureza Ba, Fe, Co e As foram adicionados a um fluxo de In na razão 1( $\text{BaFe}_{2-x}\text{Co}_x\text{As}_2$ ):25(In). Estes reagentes foram colocados num cadinho de alumina, cobertos com lã de quartzo e selados em vácuo em um tubo de quartzo. O tubo foi colocado no forno, aquecido até 900 °C e deixado nessa

---

\*Isto se faz para evitar que o tubo quebre durante o aquecimento devido à diferença entre os coeficientes de expansão térmica do quartzo e da alumina

temperatura por 1 h. Logo após, o tubo foi resfriado até 400 °C a uma taxa de 2 °C/h. Nesta temperatura, o tubo foi retirado do forno e levado a uma centrífuga usada para separar os cristais do fluxo de In [32].

Foram obtidos cristais em forma de placas finas com superfície brilhante de diferentes tamanhos e composições. A amostra escolhida para estudo nesta dissertação corresponde a um espécime de massa 0,16 mg e estequiometria  $\text{BaFe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{As}_2$ , o qual, a partir de agora é nomeada como amostra BaFeCoAs.

Nas Tabelas 3.2 e 3.3 se apresenta um resumo dos processos de preparação<sup>†</sup> das amostras estudadas neste trabalho e algumas características particulares de cada uma.

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados nos processos térmicos de preparação das amostras. \*A amostra Bi2212-II foi desoxigenada.

Amostra	Precursores	Calcinação	Sinterização	Oxigenação
Sm123-I	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	850 °C 15 h	890 °C 45 h	770-250 °C 40 h
Sm123-II	$\text{BaCO}_3$ CuO	900 °C 6 min	1040 °C 24 h	500-350 °C 3 dias
Bi2212-I	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	1000 °C 30 h	800 °C 6 h	450 °C 6 h*
Bi2212-II	$\text{CaCO}_3$ $\text{SrCO}_3$ CuO		1020 °C 6 h 890 °C 6 h	
BaFeCoAs	Ba, As $\text{Fe}_{2-x}, \text{Co}_x$ 25 In		900 °C 1 h 400 °C centr.	

Tabela 3.3: Algumas características físicas das amostras produzidas.\*Este valor corresponde à densidade da cela unitária ideal.

Amostra	Tipo	Formato	Densidade* ( $\text{g/cm}^3$ )	Masa (mg)	$T_c(\text{H}\sim\mathbf{0})$ (K)
Sm123-I	Policristal	Cilíndrico	6,906	1,60	92,7
Sm123-II	Policristal	Cúbico	6,906	21,0	86,7
Bi2212-I	Monocristal	Lámina	7,633	0,78	86,0
Bi2212-II	Monocristal	Lámina	7,633	0,20	84,0
BaFeCoAs	Monocristal	Lámina	3,253	0,16	15,0

<sup>†</sup>Uma descrição mais detalhada se encontra no texto das seções 3.1.1 a 3.1.3.

## 3.2 Técnicas de caracterização

### 3.2.1 Magnetômetro SQUID

Um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) é um instrumento muito preciso para a medição de sinais magnéticos. O elemento central de um magnetômetro SQUID é um anel supercondutor com uma ou duas junções Josephson, o qual se utiliza para medir variações de fluxo magnético. O funcionamento deste dispositivo, está baseado no princípio de interferência quântica devida à coerência das ondas associadas com os pares eletrônicos supercondutores no processo de tunelamento Josephson e à quantização do fluxo magnético [8, 9, 33, 34].

O estado macroscópico do condensado de pares supercondutores é descrito pela função de onda efetiva [35]:

$$\psi(r) = \sqrt{\rho(r)}e^{i\theta(r)}, \quad (3.4)$$

onde  $\rho(r) = \psi^*(r) \cdot \psi(r)$  representa a densidade de pares e  $\theta(r)$  a fase, a qual possui a condução de contorno  $\theta(0) = \theta(2\pi)$  e cujo gradiente está associado ao potencial vetor  $\mathbf{A}$  e à densidade de corrente  $\mathbf{J}$  na forma:

$$\nabla\theta = \frac{m}{2e\hbar\rho}\mathbf{J} + \frac{2e}{\hbar}\mathbf{A}. \quad (3.5)$$

A relação para a quantização do fluxo pode ser encontrada por integração direta da equação 3.5. A quantização requer que o fluxo magnético encerrado por uma espira supercondutora seja dado em unidades de  $\Phi_0$ , sendo  $\Phi_0 \equiv h/2e \approx 2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$  [35].

**Efeito Josephson.** Pares de Cooper em coerência de fase podem experimentar efeito túnel através de uma barreira isolante ou de uma junção fraca entre dois supercondutores. Este efeito é conhecido como efeito Josephson. O sistema supercondutor-isolante-supercondutor, é conhecido como junção Josephson. Numa junção Josephson, a coerência de fase se prolonga através da barreira isolante produzindo uma supercorrente  $I$ , a qual pode passar sem gerar uma diferença de potencial (em ausência de flutuações térmicas) e com uma diferença de fase constante  $\delta$  entre os dois eletrodos supercondutores (efeito Josephson dc). Quando o valor de corrente crítica  $I_0$  é excedido, uma

voltagem  $V$  é produzida e a diferença de fase entre os dois supercondutores já não é constante: esta muda no tempo com uma razão  $\frac{d\delta}{dt} = \frac{2e}{\hbar}V$  (efeito Josephson ac) [35]. A relação entre a supercorrente que passa pela junção e sua corrente crítica é:

$$I = I_0 \sin \delta, \quad (3.6)$$

onde  $\delta = \theta_1 - \theta_2$  é a diferença entre as fases do parâmetro de ordem de um lado e outro da barreira. Estas junções Josephson são usadas nos dispositivos denominados de SQUID (Superconductor Quantum Interference Device).

Existem dois tipos de SQUID, o dc e o rf. O dc-SQUID é o tipo mais sensível de detector; este contém duas junções Josephson conectadas em paralelo a uma espira supercondutora (Figura 3.3). O dispositivo é operado no estado de tensão com uma corrente de polarização. Quando o fluxo na espira é aumentado, a voltagem oscila fazendo possível detectar uma mudança no fluxo [34].

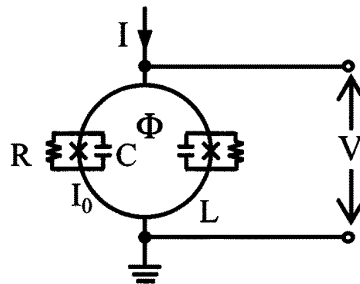


Figura 3.3: Esquema de um SQUID dc

O rf-SQUID é formado por uma espira supercondutora que possui uma única junção Josephson. Esta espira é submetida à ação de um fluxo magnético externo produzido pela indutância  $L_T$  de um circuito LC ressonante. A espira reage produzindo uma corrente de blindagem para manter o fluxo constante. Assim, a espira e o circuito LC estão acoplados via uma indutância mútua  $M$  (Figura 3.4(a)). O circuito LC é alimentado por uma corrente,  $I_1$ , cuja frequência é de 20 a 30 Mhz tipicamente. A perda de corrente rf no circuito LC, devida a seu acoplamento com a espira, depende periodicamente do fluxo magnético encerrado no SQUID. Esse fluxo modulado, modula também a voltagem rf resultante que é periódica com relação ao fluxo magnético aplicado com período  $\Phi_0$

(Figura 3.4(b)). Assim, a o sinal de saída corresponde à medida da voltagem rf ao longo do circuito [8, 9, 34].

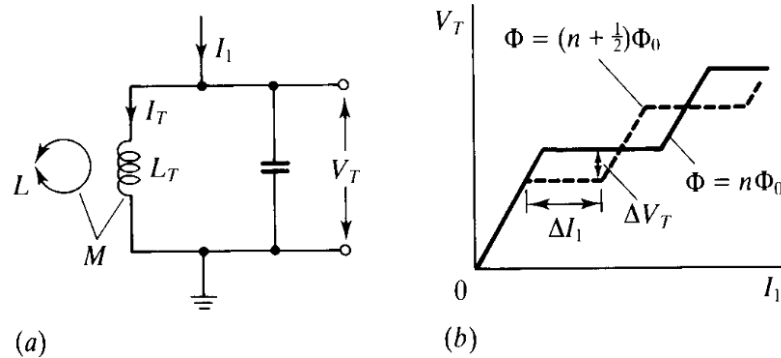


Figura 3.4: (a) Esquema de um SQUID rf acoplado indutivamente ao circuito LC. (b) Voltagem no circuito LC vs. corrente para dois diferentes valores de  $\Phi$  [8].

O sensor do magnetômetro utilizado para medidas nas amostras estudadas na presente dissertação é do tipo rf-SQUID.

### 3.2.2 Equipamento

As medidas de magnetização foram feitas em um magnetômetro comercial com sensor SQUID modelo MPMS-5S fabricado pela Quantum Design, Inc. Este equipamento mede propriedades magnéticas de pequenas amostras, operando em largas faixas de temperatura (entre 1,8 K e 400 K) e campo magnético (de 0 Oe a  $\pm 50$  KOe).

O magnetômetro de MPMS é composto basicamente por um criostato (dewar) e um módulo de controle. O criostato é resfriado com 56 litros de hélio líquido e é isolado térmicamente com nitrogênio líquido. No dewar, estão contidas as bobinas de detecção, o sensor SQUID e um sistema de controle de temperatura. Sobre o módulo de controle de temperatura encontra-se o mecanismo de suporte da amostra. O módulo de controle contém um controlador MPMS-1822, uma ponte R/G de corrente elétrica para a bobina supercondutora e um motor de passos que controla o transporte da amostra. Um computador proporciona o controle automático do equipamento e o registro dos dados mediante o programa MultiVu MPMS.

O sistema de detecção é formado por um conjunto de anéis detetores (bobina) unidos a um sensor SQUID mediante conexões supercondutoras. Entre a bobina de detecção e o SQUID,

encontram-se um transformador de isolamento para a diminuição do ruído e uma bobina de entrada de sinal. Com isso, a corrente dos anéis se acopla indutivamente ao sensor SQUID (Figura 3.5). Na sequência, uma bobina registra o sinal de radiofrequência de saída do sensor SQUID e o transmite a um amplificador. Este sinal é convertido em uma voltagem analógica ajustada proporcionalmente à intensidade de corrente que circula na bobina de entrada do SQUID. O momento magnético da amostra é medido ao excursioná-la através das bobinas de detecção dentro de uma certa distância. Isto produz uma voltagem na saída do detector que é ajustado a um algoritmo apropriado que fornece como um de seus parâmetros de ajuste o momento magnético do material [36].

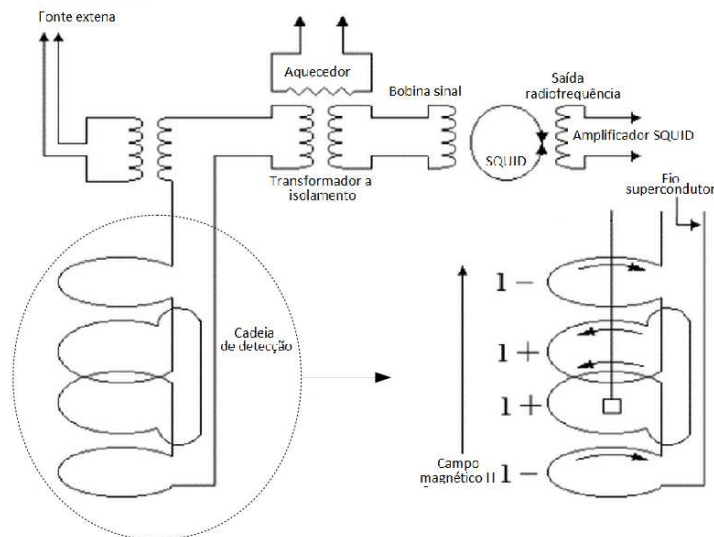


Figura 3.5: Estrutura de detecção do sistema SQUID. Abaixo à direita é apresentada uma ampliação do sistema de detecção. Estão indicados o sentido da corrente nas espiras, a direção do campo magnético e a posição da amostra.

### 3.2.3 Procedimento de medida

No processo de medida, a amostra é sustentada por uma haste comprida e rígida. Um canudo plástico não magnético, que serve como porta-amostra, é colocado na extremidade da haste. A haste está presa a um motor que é usado para deslocar a amostra através da bobina de detecção numa série de passos discretos. Uma mudança na posição da amostra varia o fluxo dentro da bobina de detecção mudando a corrente no circuito supercondutor. Durante a medida, a amostra avança ao longo de certo número de posições dentro de um intervalo especificado de comprimentos. Em cada



avanço, um certo número de leituras na voltagem SQUID são tomadas e mediadas. Para obter uma boa medida é preciso que o tamanho da amostra seja muito menor que o da bobina detetora e que esteja uniformemente magnetizada [37].

As medições realizadas neste trabalho foram do tipo ZFC-FC<sup>‡</sup>. Neste procedimento a amostra é resfriada até uma certa temperatura abaixo de  $T_c$  em campo magnético nulo; uma vez estabilizada a temperatura aplica-se um campo magnético que se mantém constante durante a medida. A curva ZFC é obtida registrando o momento magnético da amostra como função da temperatura entando esta soube até acima de  $T_c$ . Na continuação, mantendo o campo ligado, a curva FC é obtida registrando o sinal magnético da amostra entando se deixa descer novamente a temperatura até abaixo de  $T_c$ . A comparação entre as medidas ZFC e FC é muito útil para determinar o intervalo de temperaturas no qual um sistema é magneticamente reversível [37].

Neste trabalho, a magnetização foi obtida a partir medidas de momento magnético levando em conta a densidade volumétrica nominal e a massa de cada amostra. O campo efetivo aplicado foi corrigido levando em conta o fator desmagnetizante obtido segundo Osborn [38] aproximando-se as amostras a elipsoides perfeitos.

Nas amostras do sistema Sm123, foram feitas medidas ZFC-FC em campos magnéticos fixos de 1 mT até 5 T. O intervalo de temperatura em que as amostras foram medidas é de de 50 K a 110 K com uma taxa constante de 0,5 K/min a 1 K/min.

As amostras do sistema Bi2212 foram medidas pelos procedimentos ZFC-FC num intervalo de campos magnéticos fixos de 2 mT a 0,1 T, no intervalo de temperaturas entre 15 K e 110 K a uma taxa de 0,5 K/min a 1 K/min.

As medidas na amostra BaFeCoAs também foram do tipo ZFC-FC. Esta amostra foi medida com campos aplicados entre 0,5 mT e 0,1 T em intervalos de temperatura de 4 K a 20 K com uma taxa de 0,5 K/min.

---

<sup>‡</sup>Resfriamento em ausência de campo - Resfriamento em presença de campo

## Capítulo 4

# Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos das medidas realizadas nas amostras dos sistemas  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$  e  $\text{BaFe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{As}_2$  estudadas neste trabalho. Aqui é feito um estudo da linha de irreversibilidade de cada uma dessas amostras e é analisado o comportamento da energia cinética e suas respectivas contribuições em cada um dos sistemas escolhidos, os quais são comparados entre si e com outros reportados na literatura.

### 4.1 Sistema Sm123

#### 4.1.1 Magnetização reversível e linha de irreversibilidade

Levando em conta que o estudo da energia cinética é realizado na região de equilíbrio, acima da linha de irreversibilidade, em primeiro lugar vai descrever-se o comportamento desta linha para cada uma das amostras investigadas.

Nos supercondutores do tipo II, em presença de campo magnético aplicado, o fenômeno de aprisionamento dos vórtices por defeitos no material faz com que, em muitas circunstâncias, as propriedades termodinâmicas medidas em amostras macroscópicas correspondam a estados fora do equilíbrio. Em outros termos, em razão do aprisionamento (pinning), pode ocorrer que o número de vórtices presentes na amostra, numa certa temperatura e num dado valor de campo magnético, seja diferente do previsto pelo equilíbrio termodinâmico.

Por exemplo, numa medida de magnetização pelo procedimento ZFC a entrada de vórtices na amostra é impedida pelo “pinning” superficial. Por outro lado, numa experiência FC, o “pinning” no volume impede a saída dos vórtices. O resultado, em geral, é que as magnetizações medidas segundo as duas técnicas são muito diferentes: a magnetização ZFC é fortemente diamagnética e se aproxima daquela produzida pelo efeito de blindagem, enquanto que o valor absoluto da magnetização FC é pequeno e aproxima-se de zero no caso de pinning forte. Porém, os efeitos de flutuações térmicas, em certas circunstâncias, tornam o aprisionamento dos vórtices ineficiente em temperaturas superiores a um certo valor característico, inferior a  $T_c$ . A esta temperatura característica, que depende do campo aplicado, se dá o nome de temperatura de irreversibilidade,  $T_{irr}$ . A temperatura de irreversibilidade recebe esse nome porque, em temperaturas inferiores a ela, as propriedades termodinâmicas dos supercondutores do tipo II passam a mostrar os efeitos do “pinning” e a depender da história magnética das amostras. A temperatura de irreversibilidade é, também, a temperatura abaixo da qual uma corrente elétrica macroscópica diferente de zero pode fluir sem resistência elétrica pois, impedindo a ação da força de Lorentz, o pinning impede a deriva dos vórtices [39].

Nos diagramas ZFC-FC,  $T_{irr}$  é a temperatura onde as duas curvas se separam. Assim, medidas de magnetização feitas segundo os procedimentos ZFC e FC são ideais para a determinação de  $T_{irr}(H)$ . Desta forma, segundo o critério definido na referência [39],  $T_{irr}$  é determinada como a temperatura na qual a diferença das magnetizações FC e ZFC ( $M_{FC} - M_{ZFC}$ ) desvia do zero. Na Figura 4.1.1 são indicados exemplos da determinação de  $T_{irr}(H)$  para a amostra Sm123-I no painel a) e para a amostra Sm123-II no painel b).

O inset do painel a) da Figura 4.1.1 mostra o critério usado para a determinação de  $T_c(H)$ . A temperatura crítica é determinada pela intersecção da extrapolação linear das magnetizações das fases normal e supercondutora.

O estudo da energia cinética induzida pela presença de campo realizado nesta dissertação não leva em conta os efeitos irreversíveis decorrentes do aprisionamento de vórtices. Assim, é fundamental a determinação prévia do intervalo de temperaturas, nas vizinhanças de  $T_c$ , em que os sistemas comportam-se de modo termodinamicamente reversível. Este intervalo estende-se entre  $T_{irr}$  e  $T_c$  e está delimitado pela nomeada linha de irreversibilidade, a qual é uma representação da temperatura de irreversibilidade,  $T_{irr}$ , como função do campo magnético aplicado  $H$ . A região

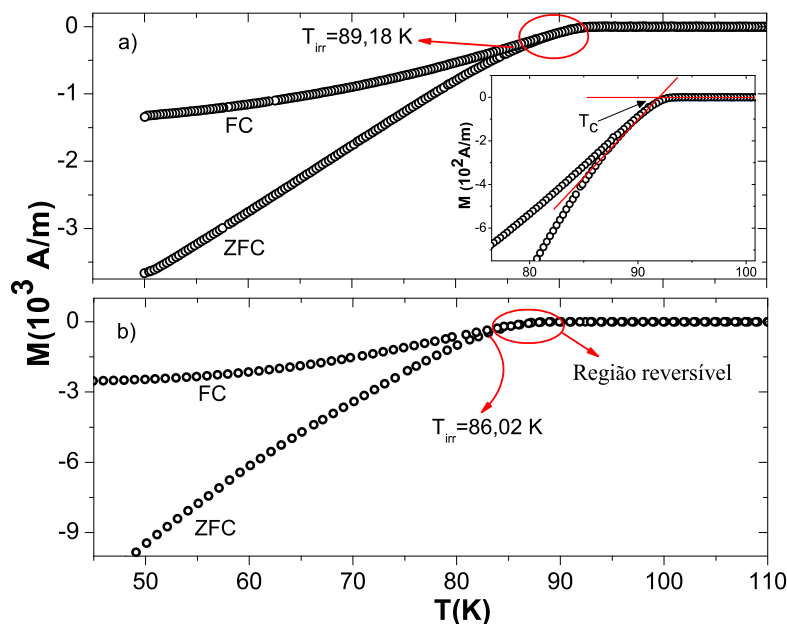


Figura 4.1: Magnetizações FC e ZFC medidas com um campo aplicado de  $\mu_0\mathbf{H} = 0,05$  T para as amostras a) Sm123-I e b) Sm123-II.

compreendida entre as curvas  $T_{irr}(H)$  e  $T_c(H)$  é conhecida como região reversível. As regiões reversíveis das amostras Sm123-I e Sm123-II são apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente.

Na Figura 4.2 observa-se uma mudança de comportamento na linha de irreversibilidade nas proximidades de  $\mu_0\mathbf{H} = 1$  T para a amostra Sm123-I. Para campos baixos e altas temperaturas,  $T_{irr}$  varia como função do campo aplicado segundo a linha de Almeida-Thouless (AT) [40], em analogia com sistemas do tipo vidro de spin Ising, isto é,  $[T_{irr}(0) - T_{irr}(H)] \sim H^{2/3}$ . Por outro lado, para campos mais elevados, a dependência de  $T_{irr}$  com o campo é ajustada pela linha de Gabay-Toulouse (GT) [41], onde  $[T_{irr}(0) - T_{irr}(H)] \sim H^2$ . Esta forma da linha de irreversibilidade na região de baixos campos, onde a dinâmica de fluxo de Josephson é dominante, é uma assinatura de efeitos de granularidade [39]. A presença das duas leis de potência, AT e GT, indica que a amostra Sm123-I é um agregado granular frustrado [39]. Os autores na referência [42] atribuem a linha de irreversibilidade a uma transição induzida por uma quebra de ergodicidade, na qual a desordem e a frustração são ingredientes básicos.

Na linha de irreversibilidade da amostra Sm123-II (Figura 4.3) não se observa o “crossover” entre os comportamentos AT e GT, como ocorre na linha da amostra Sm123-I. Verifica-se, por outro

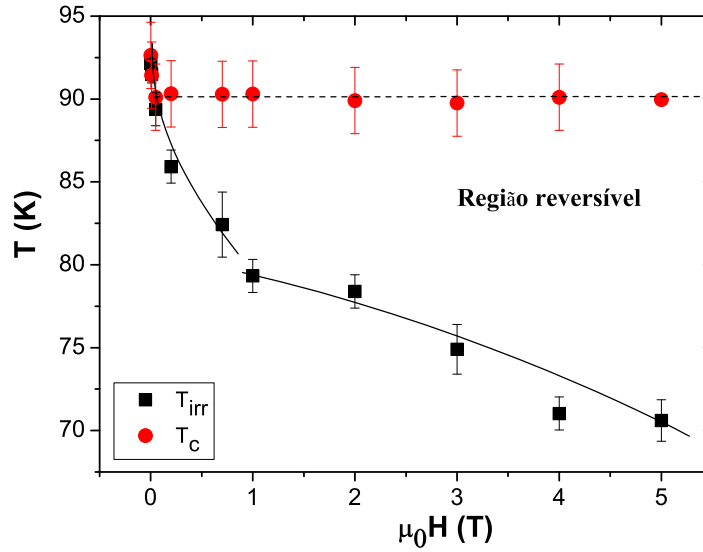


Figura 4.2: Linha de irreversibilidade (contínua) e temperatura crítica  $T_c(H)$  (tracejada) para a amostra Sm123-I. Observa-se um “crossover” no comportamento da linha de irreversibilidade em  $\mu_0 H \sim 0,5 a 1 T$ . (As linhas contínua e tracejada são apenas guias para os olhos).

lado, que as temperaturas de irreversibilidade na amostra Sm123-II são comparativamente mais altas em campos mais elevados. Estes fatos são indicativos de que a amostra Sm123-I é mais granular do que a Sm123-II.

As linhas de irreversibilidade obtidas nas amostras de Sm123, estão qualitativamente de acordo com as reportadas para outras amostras policristalinas pertencentes ao sistema  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [39, 42]. Quantitativamente, as temperaturas  $T_{irr}(H)$  para nossas amostras são um pouco menores. De acordo com a referência [42], o conteúdo de oxigênio para a amostra Sm123-I pode corresponder a  $\delta \simeq 0,15$ . Para a amostra Sm123-II estima-se  $\delta \simeq 0,09$ .

Por outro lado, ainda que a linha de irreversibilidade encontrada na amostra Sm123-I, reproduza qualitativamente o comportamento esperado para um HTSC granular, note-se que o campo no qual ocorre a mudança no comportamento da  $T_{irr}$  reportado na referência [42] para o YBCO ( $\mu_0 H \sim 0,1 T$ ) é significativamente menor que o encontrado na nossa amostra, na qual este campo é  $\mu_0 H \sim 0,5-1 T$ . Porém, nosso resultado é similar ao reportado para um monocristal de  $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0,3$ ) na referência [43].

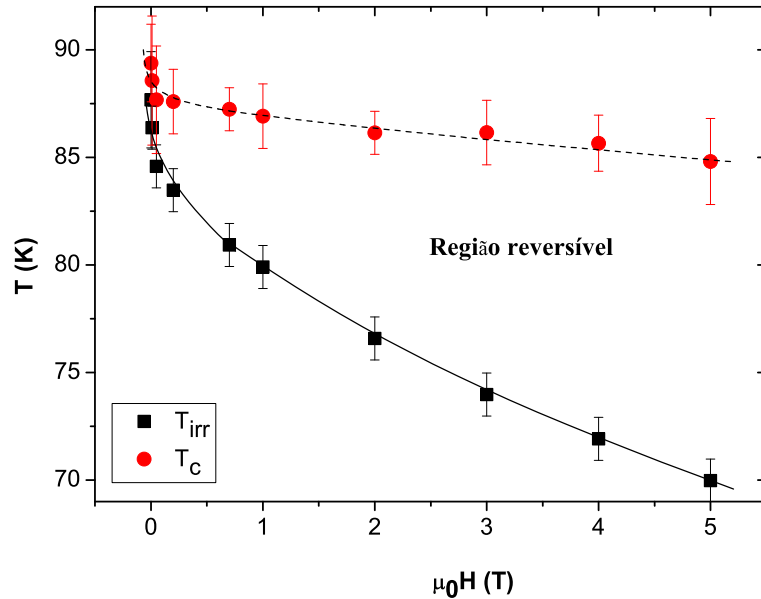


Figura 4.3: Linha de irreversibilidade (contínua) e  $T_c(H)$  (tracejada) para a amostra Sm123-II

Na referência [43], a lei de potências verificada para a temperatura de irreversibilidade no  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  monocristalino é do tipo  $[T_{irr}(0) - T_{irr}(H)]^\alpha \sim H$ . Para o regime de baixos campos e altas temperaturas foi encontrado  $\alpha = 1,5$  corroborando um comportamento do tipo AT. Para os campos mais altos, o expoente  $\alpha$  encontrado foi  $\alpha = (3,2 \text{ a } 4,8)$  (esse intervalo corresponde a diferentes valores de  $\delta$ ), não sendo verificado um comportamento do tipo GT (onde  $\alpha < 1$ ). Os autores atribuíram o aumento do expoente  $\alpha$  para campos maiores a um incremento da bidimensionalidade do sistema a baixas temperaturas.

#### 4.1.2 Energia cinética no sistema Sm123

Na região reversível, nas proximidades de  $T_c$ , consideramos que a magnetização das nossas amostras pode ser descrita adequadamente pela teoria de Ginzburg-Landau. Isto torna possível a aplicação da formulação proposta por Doria *et. al.* [1, 11] para a obtenção da densidade de energia cinética do condensado através da equação 1.21 ( $E_k = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ ). A densidade de energia cinética na região reversível é representada em função da temperatura na Figura 4.4(a) para a amostra Sm123-I, e na Figura 4.4(b) para a amostra Sm123-II.

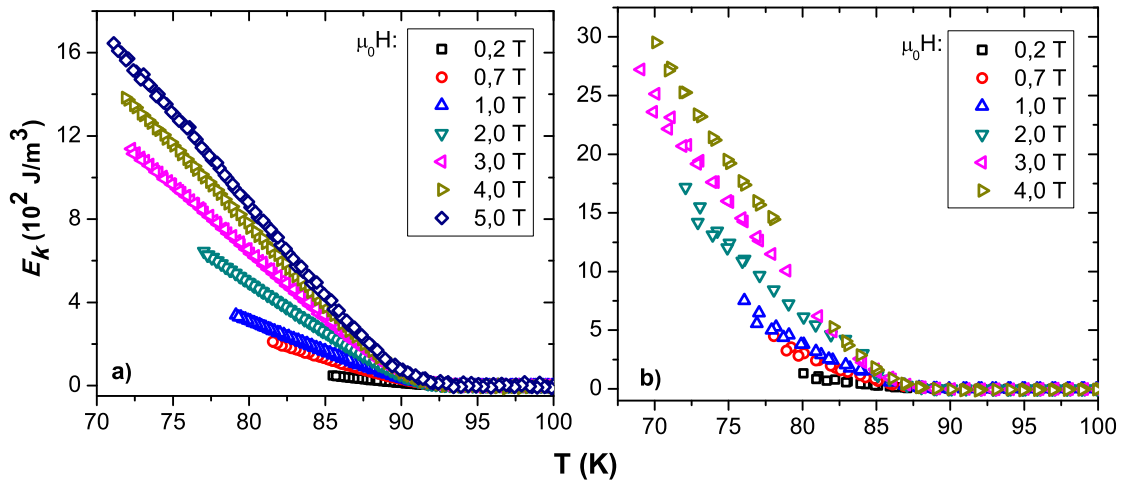


Figura 4.4: Densidade de energia cinética em função da temperatura calculada segundo a equação 1.21 para as amostras a) Sm123-I e b) Sm123-II, com diferentes valores de campo aplicado.

Tanto para a amostra Sm123-I quanto para a amostra Sm123-II, em temperatura fixa  $E_k$  cresce continuamente com o aumento do campo aplicado no intervalo de campos estudado. Observa-se que, para os mesmos valores de campo e temperatura,  $E_k$  é maior na amostra Sm123-II do que na Sm123-I. Já que o comportamento magnético nos HTSC é dependente da granularidade, a dissimilaridade entre as energias cinéticas de nossas amostras deve ser atribuída às diferenças na microestrutura provocadas pelos processos de preparação. Provavelmente, tais processos levaram à formação de morfologias granulares diferentes.

Na Figura 4.4, observa-se que a densidade de energia cinética aproxima-se de zero nas imediações da temperatura de transição  $T_c(H)$  a qual, segundo as Figuras 4.2 e 4.3, tende a diminuir com o aumento do campo  $\mu_0 H$ . Em nenhuma das amostras Sm123-I ou Sm123-II foram observadas contribuições importantes à densidade de energia cinética em temperaturas acima da temperatura crítica. Neste aspecto específico, os resultados encontrados em nossas amostras de Sm123 contrastam com os reportados para amostras dos sistemas  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  na referência [2] e para o  $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$  na referência [44]. Nesses casos, os autores reportam que  $E_k(T)$  extrapola a zero numa temperatura  $T^e(H)$  superior a  $T_c$  cuja magnitude é tanto maior quanto maior for o campo magnético aplicado. A temperatura  $T^e(H)$  é reportada como sendo até 6 K maior do que  $T_c$  o que mostra uma extensão considerável dos efeitos de supercondutividade acima

da temperatura crítica. Esse resultado, segundo os autores das referências [2] e [44], faz pensar na existência de um condensado supercondutor estendido acima de  $T_c$  nestes HTSC, tal como proposto por uma das interpretações do fenômeno do pseudo-gap [2].

### Energia cinética na aproximação de Abrikosov

Para estudar o comportamento da densidade de energia cinética ( $E_k$ ) com a variação do campo magnético ( $H$ ), em primeira instância, vai ser aplicada a teoria de vórtices no limite de Abrikosov. De acordo com esta teoria, nas proximidades do campo crítico superior,  $E_k$  depende do campo como [11]:

$$E_k = \frac{\mu_0}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} (H_{c2} - H) \left( H - \frac{H_{c2} - H}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} \right), \quad (4.1)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo,  $\kappa$  é o parâmetro GL,  $H_{c2}$  é o campo crítico superior e  $\beta_A$  é um parâmetro determinado pela simetria da rede de vórtices.

Os HTSC são supercondutores do tipo II com  $\kappa \gg 1$ . Para uma rede de vórtices triangular  $\beta_A \approx 1$ . Nestas condições, a densidade de energia cinética dada na equação 4.1, pode ser escrita aproximadamente como:

$$E_k \simeq \frac{\mu_0}{2\kappa^2} H (H_{c2} - H). \quad (4.2)$$

Segundo a equação 4.2, um gráfico  $E_k/(\mu_0 H)$  vs.  $H$  corresponde a uma reta com inclinação negativa e cuja interseção com o eixo vertical é proporcional ao campo crítico superior  $H_{c2}$ . Este gráfico é mostrado na Figura 4.5 (a) para a amostra Sm123-I e na Figura 4.5 (b) para a amostra Sm123-II. Nesta figura observa-se que os pontos experimentais só podem ser ajustados por uma reta nos valores mais altos do campo aplicado. Desvios ao comportamento linear são observados quando  $\mu_0 H \lesssim 2$  T. A extrapolação deste comportamento linear para campo nulo permite obter, para cada isoterma a quantidade  $H_{c2}/2\kappa^2$ . Os valores obtidos para esta quantidade estão representados em função da temperatura nos painéis inseridos nas Figuras 4.5 (a) e (b).

Num sistema granular, o comprimento de penetração é aumentado com relação ao valor intrínseco de London. Assim, é de se esperar que o parâmetro efetivo de GL,  $\kappa_{eff}$ , obtido de medidas de magnetização em sistemas granulares, seja tanto maior quanto mais granular for o sistema, ou



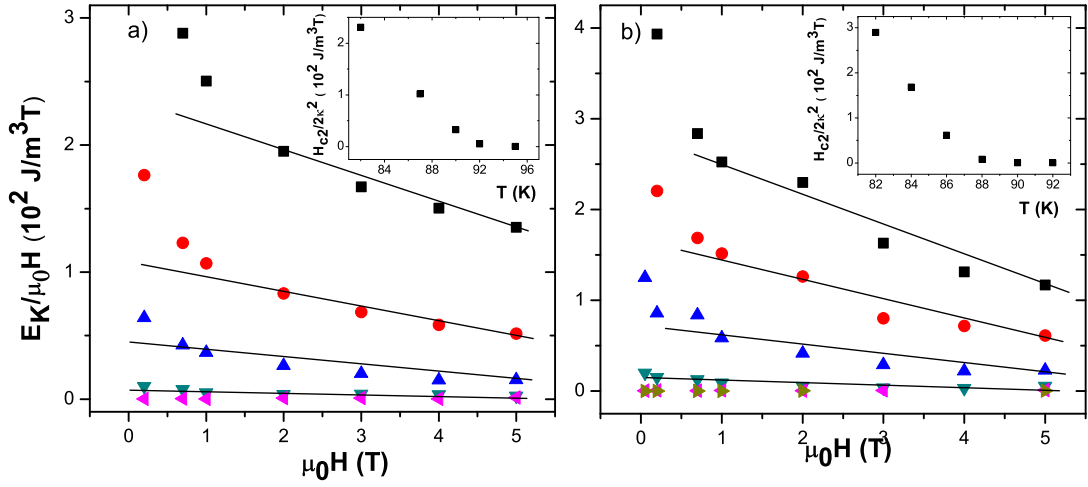


Figura 4.5: Energia cinética normalizada como função do campo aplicado nas amostras a) Sm123-I e b) Sm123-II. Nos dois casos, os insertos mostram a interseção das retas ajustadas para os campos mais altos com o eixo vertical em função da temperatura, isto é,  $H_{c2}(T)/2\kappa_{eff}^2$ . Pode-se inferir que  $H_{c2}(T)$  se aproxima continuamente a zero em  $T=T_c$ .

seja, experimentalmente espera-se obter  $\kappa_{eff} > \kappa$ . De acordo com a referência [45], para o YBCO granular  $\mu_0 H_{c2}(T) = A(T_c - T)$ , onde  $A = 1,9 \text{ T/K}$ . Usando os dados dos “inset” das Figuras 4.5(a) e (b) obtém-se  $\kappa_{eff} \approx 207$  e  $\kappa_{eff} \approx 150$  para as amostras Sm123-I e Sm123-II respectivamente. Estes valores são significativamente maiores que o valor intrínseco  $\kappa \approx 100$  reportado para o YBCO monocristalino na orientação paralela aos planos de Cu-O<sub>2</sub> [46], porém estão qualitativamente de acordo com o esperado para amostras granulares. Os resultados mostram que os efeitos de granularidade são importantes mesmo na região de magnetização reversível em altas temperaturas.

### Energia cinética na aproximação de campos intermediários

Os resultados da Figura 4.5 mostram que a energia cinética das amostras Sm123-I e Sm123-II, na região de baixos campos, não é ajustada adequadamente se for considerado que esta é devida ao estabelecimento de uma rede triangular de vórtices descrita pela teoria de Abrikosov. Esta teoria é válida no limite em que os campos aplicados são próximos ao campo crítico superior  $H_{c2}$ . A seguir investiga-se a possibilidade de que os resultados da Figura 4.5 possam ser melhor descritos supondo-se que o regime de campos aplicado corresponda ao chamado intervalo de campos intermediários, onde  $\frac{\phi_0}{\lambda^2} \leq \mu_0 H \ll \frac{\phi_0}{\xi^2}$ , ou seja,  $H_{c1} < H \ll H_{c2}$ .

Nos HTSC, a distância média entre os centros dos vórtices, em presença de campos magnéticos fracos, é muito maior que o comprimento de coerência ( $d \gg \xi$ ) e pode ser considerado que a sobreposição entre os vórtices é fraca [47]. Neste regime, a densidade de pares de Cooper é aproximadamente uniforme através da amostra. Nestas condições, é possível a aplicação da aproximação de London para descrever a magnetização dos HTSC [8, 10, 47]. Nesta aproximação, é suposto que a energia livre pode ser estimada com o modelo de London. Isto é, o parâmetro de ordem é suposto uniforme em todo o volume da amostra exceto na posição dos vórtices, onde é descrito por uma função delta. Porém, quando o campo aplicado é tal que  $\mu_0 H \gg \phi_0/\lambda^2$ , a sobreposição entre vórtices pode ser considerável e a aproximação de London tem que ser corrigida para levar em conta a variação do parâmetro de ordem no espaço [47, 48, 49]. Outras correções ao modelo de London correspondem a efeitos de não localidade na relação microscópica corrente-campo [50].

Considerando o intervalo de campos e temperatura em que nossas amostras de Sm123 foram estudadas,  $\mu_0 H = (0, 2a5, 0)$  T, e que estes sistemas são HTSC com  $\kappa \gg 1$ , podemos esperar que o comportamento da magnetização nestas amostras possa ser razoavelmente descrito na aproximação de London.

A magnetização calculada a partir do funcional de energia livre na aproximação de London, que será chamada simplesmente como magnetização de London, (em unidades do SI) é dada por \*:

$$M(H) = -\frac{\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\beta_L H c_2}{H}\right), \quad (4.3)$$

onde  $\phi_0$  é o quantum de fluxo magnético,  $\beta_L$  é uma constante de ordem unitária e  $\lambda$  é o comprimento de penetração. Dada a natureza cerâmica das amostras Sm123, os valores para  $\lambda$  e  $H_{c2}$  devem ser considerados como médias entre as componentes paralela e perpendicular aos planos de Cu-O<sub>2</sub>. Substituindo a equação 4.3, na equação 1.21, obtém-se (para os detalhes do cálculo, ver Apêndice A):

$$\frac{E_{kL}(\mu_0 H)}{\mu_0 H} = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2\mu_0} \ln\frac{\beta_L\mu_0 H c_2}{\mu_0 H} - \left(\frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2}\right)^2 \frac{1}{\mu_0^2 H} \left(\ln\frac{\beta_L\mu_0 H c_2}{\mu_0 H}\right)^2, \quad (4.4)$$

---

\*O desenvolvimento de esta equação é apresentado no apêndice A

onde  $E_{kL}$  faz referência ao fato de que a energia cinética foi obtida utilizando a aproximação de London.

O ajuste dos dados experimentais das amostras Sm123-I e Sm123-II à equação 4.4 são apresentados na figura 4.6. Este ajuste foi feito para uma equação do tipo<sup>†</sup>:

$$\frac{E_{kL}(x)}{x} = m_0 \ln \frac{b}{x} - m_0^2 \mu_0 \left( \ln \frac{b}{x} \right)^2, \quad (4.5)$$

onde  $x = \mu_0 H$ ,  $m_0 = \frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2}$  e  $b = \mu_0 H_{c2}$ .

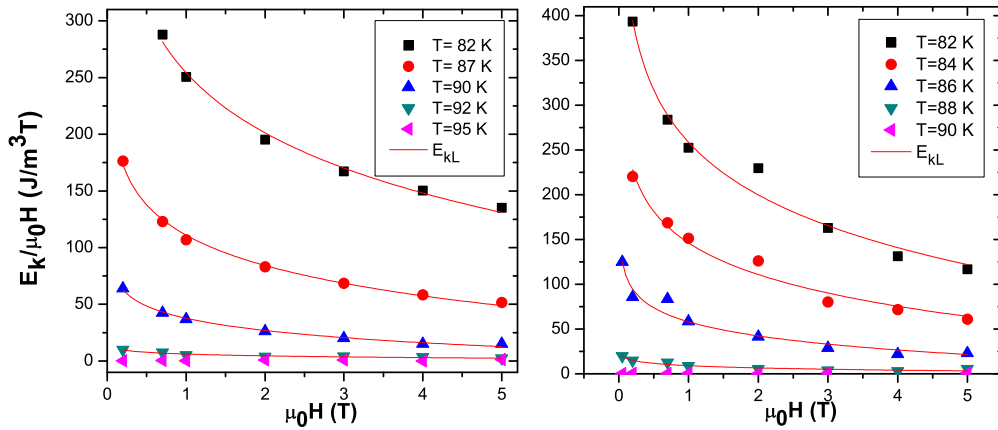


Figura 4.6: Energia cinética normalizada como função do campo aplicado nas amostras Sm123-I (esquerda) e Sm123-II (direita). As linhas sólidas são obtidas do ajuste dos pontos experimentais à energia cinética calculada na aproximação de London segundo a equação 4.4).

O ajuste dos dados experimentais na Figura 4.6 à equação 4.5, para cada uma das temperaturas e campos estudados, leva à determinação do comprimento de penetração  $\lambda(T)$  e do campo crítico superior  $\mu_0 H_{c2}(T)$ . Os valores obtidos para estes parâmetros são apresentados na Tabela 4.1. Estes valores estão corrigidos segundo o modelo de Hao-Clem [49]<sup>‡</sup>, que leva em conta a contribuição de energia dos centros dos vórtices na derivação da expressão da magnetização no regime de campos  $\mu_0 H > \phi_0/\lambda^2$ . Neste modelo, a energia cinética da equação 4.5 toma a forma:

$$\frac{E_{kL}(x)}{x} = \alpha_{HC} m_0 \ln \frac{\beta_{HC} b}{x} - m_0^2 \mu_0 \left( \ln \frac{\beta_{HC} b}{x} \right)^2, \quad (4.6)$$

<sup>†</sup>Os parâmetros de ajuste, o erro e a qualidade do ajuste são apresentados no apêndice B

<sup>‡</sup>Os parâmetros originais obtidos sem correções ao modelo de London estão apresentados no apêndice B.

onde  $\alpha_{HC} = 0,77$  e  $\beta_{HC} = 1,44$  são calculados para o regime de campos aplicados em nossas amostras ( $0,02 \lesssim h \leq 0,3$  com  $h = H/H_{c2}$ ) [49].

Tabela 4.1: Comprimentos de penetração e campos críticos superiores obtidos do ajuste da energia cinética calculada na aproximação de London para as amostras Sm123-I e Sm123-II, incluindo as correções de Hao e Clem (ver texto).

Amostra	T (K)	$\lambda(T)$ Å	$\mu_0 H_{c2}(T)$ T
Sm123-I	82	8526,95	24,14
	87	12017,12	15,03
	90	18952,96	9,13
	92	47249,37	10,40
Sm123-II	82	7699,44	14,58
	84	9937,60	12,20
	86	14903,98	8,98
	88	37076,01	8,43

Os valores quantitativos e a dependência com a temperatura do comprimento de penetração listados na tabela 4.1 estão de acordo com o esperado. De acordo com a teoria de campo médio, a dependência de  $\lambda$  com a temperatura segue o comportamento<sup>§</sup>:

$$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_0 t^{-1/2}, \quad (4.7)$$

onde  $\lambda_0$  é o comprimento de penetração em temperatura zero e  $t = \frac{T_c - T}{T_c}$  é a temperatura reduzida. Aqui consideramos  $T_c \approx 92$  K para a amostra Sm123-I e  $T_c \approx 88$  K para a amostra Sm123-II. Os comprimentos de penetração da tabela 4.1 são representados como uma função do inverso da raiz quadrada da temperatura reduzida na figura 4.7.

Os dados das duas amostras se ajustam bem a linhas retas. De acordo com a equação 4.7, as inclinações dessas retas fornecem  $\lambda_0 = 5155 \pm 118$  Å para a amostra Sm123-I e  $\lambda_0 = 3631 \pm 7$  Å para a amostra Sm123-II. Estes valores estão em bom acordo com determinações prévias do comprimento de penetração médio, em temperatura nula, para amostras do tipo R123. Porém, deve ser levado em conta que, no regime de campos estudado, a aproximação de London é insuficiente para obter uma determinação precisa dos parâmetros supercondutores em razão da

<sup>§</sup>Estamos considerando o limite “limpo” onde o caminho livre médio  $l_e$  é muito maior que o comprimento de coerência  $\xi$ . Em amostras do tipo YBCO,  $l_e \approx 10\xi$  [10]

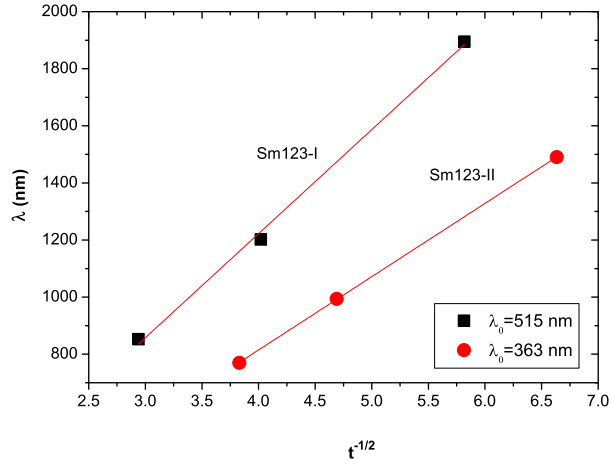


Figura 4.7: Comprimentos de penetração para as amostras Sm123-I e Sm123-II em função de  $1/\sqrt{t}$ . Os valores obtidos para  $\lambda_0$  (em nm) estão mostrados para ambas das amostras.

descrição simplificada da supressão do parâmetro de ordem no centro dos vórtices [51]. Assim, os valores obtidos para  $\lambda(T)$  podem ainda ser corrigidos se levar em conta efeitos da anisotropia cristalina, sobreposição de vórtices e outros.

Na teoria de campo médio, a dependência com a temperatura para o campo crítico superior,  $\mu_0 H_{c2} = B_{c2}$ , é [10]:

$$B_{c2}(T) = 1,83B_{c2}(0)t, \quad (4.8)$$

onde  $t = \frac{T_c - T}{T_c}$  é, como anteriormente, a temperatura reduzida. Os campos críticos superiores corrigidos pelo modelo de Hao-Clem estão representados como função de  $t$  na Figura 4.8. Mais uma vez, observa-se que os resultados extraídos dos dados experimentais se ajustam razoavelmente bem às predições da teoria de campo médio na aproximação de London. O ajuste dos dados para as duas amostras a uma única reta leva ao valor de  $B_{c2}(0) = 130(\pm 5)$  T, que está em boa concordância com os valores reportados na literatura para o campo crítico superior neste tipo de amostra.

A discussão acima sugere que a interpretação da energia cinética nas amostras granulares de Sm123, torna-se mais consistente se admitirmos que o regime de campos estudado corresponde a um intervalo de campos intermediários, para os quais  $\frac{\phi_0}{\lambda^2} \leq \mu_0 H \ll \frac{\phi_0}{\xi^2}$ , ainda que o regime de temperaturas estudadas corresponda ao intervalo reversível, que ocorre nas vizinhanças de  $T_c$ .

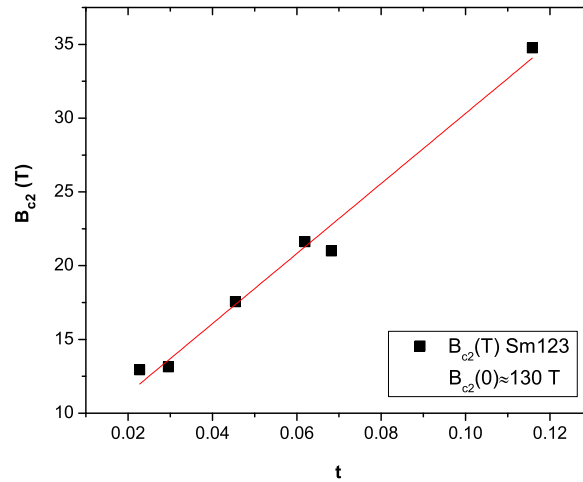


Figura 4.8: Campo crítico superior (obtido do ajuste dos resultados de energia cinética à expressão 4.6) para as amostras Sm123-I e Sm123-II como função da temperatura reduzida.

Supondo que  $\xi_0 \sim 15 \text{ \AA}$  [10] para o Sm123, os comprimentos de penetração para temperatura zero, encontrados do ajuste dos dados na Figura 4.7, fornecem como parâmetros de Ginzburg-Landau efetivos ( $\kappa_{eff} = \lambda/\xi$ ),  $\kappa_{eff} \approx 344$  e  $\kappa_{eff} \approx 242$  para as amostras Sm123-I e Sm123-II, respectivamente. Estes valores são maiores que os obtidos com a utilização da teoria de Abrikosov. Porém, deve se levar em conta que os valores obtidos para  $\lambda$  através do ajuste dos dados à equação 4.6 representam médias com relação às duas orientações cristalográficas. Supondo que  $\lambda = \frac{2}{3}\lambda_{ab} + \frac{1}{3}\lambda_c$  e que  $\lambda_c > \lambda_{ab}$ , é possível obter valores próximos a 100 para  $\kappa_{eff} = \lambda_{ab}/\lambda_c$ .

Ademais, deve-se lembrar que nossas amostras são bastante desordenadas, portanto, correções à análise aqui feita podem advir de contribuições devidas a vórtices topológicos [52] envolvendo tunelamento entre grãos supercondutores. Os efeitos de granularidade evidenciados nas curvas de irreversibilidade das amostras de Sm123 sugerem que contribuições adicionais à energia cinética podem estar relacionadas com um comportamento do tipo vidro-supercondutor [53]. Ademais, efeitos de anisotropia planar, essencialmente descritos pela teoria de Lawrence-Doniach [10], podem levar a correções da análise simplificada da energia cinética das amostras Sm123, efetuada com base na aproximação de campos intermediários.

Por fim, dado que a aproximação de Abrikosov fornece uma descrição razoável dos dados no limite de campos altos, conforme a discussão da seção anterior, não se pode ignorar que o limite de aplicação da aproximação de London,  $H \ll H_{c2}$ , possivelmente, não é estritamente observado.

## 4.2 Sistema Bi2212

### 4.2.1 Magnetização reversível e linhas de irreversibilidade

Na Figura 4.9 são mostradas curvas de magnetização FC-ZFC para as amostras Bi2212-I e Bi2212-II com o campo aplicado paralelamente ao eixo  $c$  (painéis esquerdos) e aos planos  $ab$  (painéis direitos).

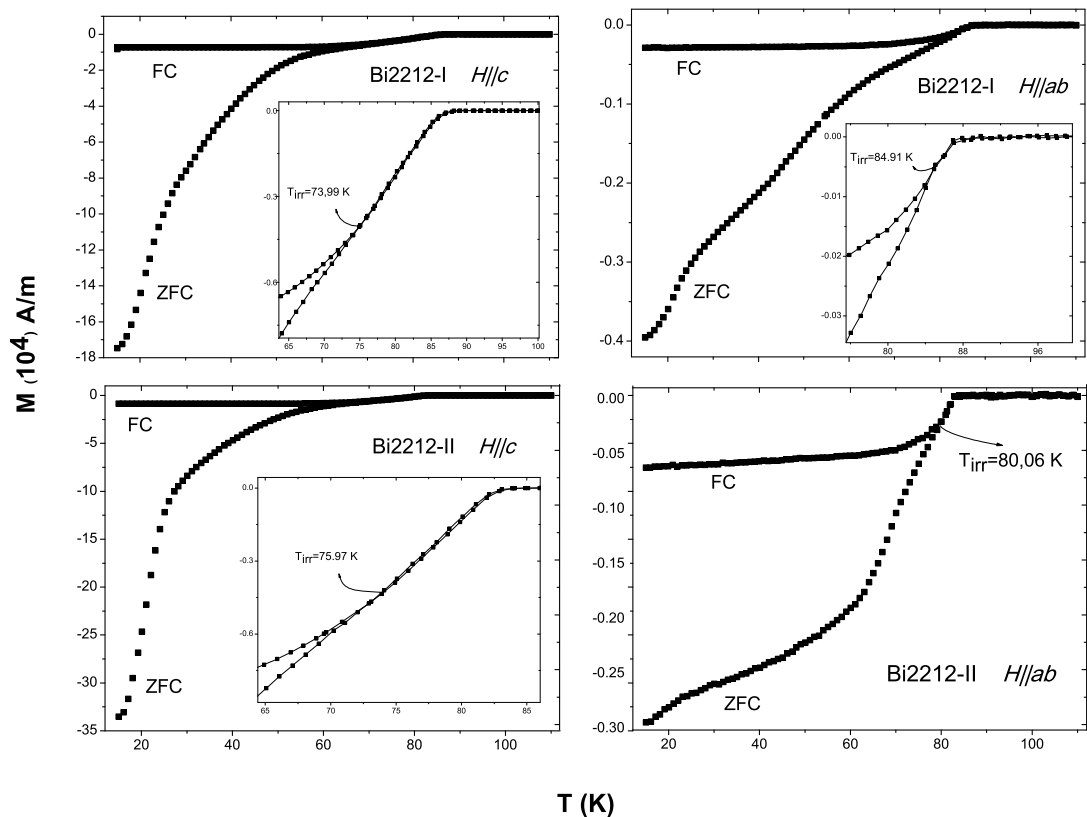


Figura 4.9: Magnetização FC-ZFC para o campo  $\mu_0 H = 0,01$  T aplicado nas amostras Bi2212 paralelamente ao eixo  $c$  (acima à esquerda para a amostra Bi2212-I e abaixo à esquerda para a Bi2212-II) e paralelamente aos planos  $ab$  (acima à direita para a amostra Bi2212-I e abaixo à direita para a Bi2212-II). Os “inset” são uma ampliação da região reversível onde se indica  $T_{irr}$  para cada caso.

O valor absoluto do sinal diamagnético em  $T \approx 25$  K, nas duas amostras, é bem maior quando o campo foi aplicado paralelamente ao eixo  $c$  do que quando foi aplicado paralelamente aos planos  $ab$ . Este fato, evidencia o caráter fortemente anisotrópico destas amostras.

Em geral, quando o campo foi aplicado paralelamente ao eixo  $c$ , a magnetização ZFC da amostra Bi2212-II mostrou ser maior que a da amostra Bi2212-I. Quando o campo foi aplicado paralelamente aos planos  $ab$ , a magnetização da amostra Bi2212-II mostrou ser maior só se o campo aplicado superava o valor  $\mu_0 H \gtrsim 0,05$  T.

Na Figura 4.10 são mostradas as linhas de irreversibilidade e  $T_c(H)$  para as duas amostras de Bi2212 estudadas. Os resultados evidenciam a anisotropia de  $T_{irr}(H)$  em relação à orientação cristalina. No caso da amostra Bi2212-I, para um mesmo valor de campo aplicado,  $T_{irr}$  é significativamente mais alta quando o campo é aplicado na orientação paralela aos planos  $ab$  do que quando este é orientado na direção do eixo  $c$ . Este resultado indica que o pinning intrínseco (aprisionamento das linhas de fluxo nas camadas atômicas entre os planos de  $\text{CuO}_2$ ) é bastante eficaz neste sistema. O efeito de pinning intrínseco é menos pronunciado na amostra Bi2212-II, na qual a anisotropia da linha de irreversibilidade é diminuída. A anisotropia reduzida na amostra Bi2212-II pode ser devida a um desalinhamento do eixo  $c$  induzido pela variação no conteúdo total de oxigênio [39].

Estas linhas de irreversibilidade estão de acordo com as reportadas para outras amostras do mesmo sistema [54, 55].

Segundo a Figura 4.10, as linhas de irreversibilidade das amostras Bi2212-I e Bi2212-II não diferem muito quando o campo é aplicado paralelamente ao eixo  $c$ . Já com o campo aplicado paralelamente aos planos  $ab$ , a região reversível da amostra Bi2212-II é um pouco maior que o da Bi2212-I. Este fato sugere que o conteúdo de oxigênio é menor na amostra Bi2212-II já que, em amostras bem oxigenadas, a força de pinning é aumentada pelo fortalecimento do acoplamento entre planos. Assim, a linha de irreversibilidade se desloca para temperaturas maiores quanto maior seja a quantidade de oxigênio presente na amostra [54].

O provável desalinhamento do eixo  $c$  na amostra Bi2212-II é consistente com o aumento da região reversível neste caso. Acredita-se que este tipo de desordem dificulta a entrada do fluxo de vórtices de Abrikosov na orientação paralela aos planos  $ab$ , o que resulta numa perda do pinning intrínseco nesta direção. Comparando as duas amostras, pode-se concluir que o maior conteúdo de



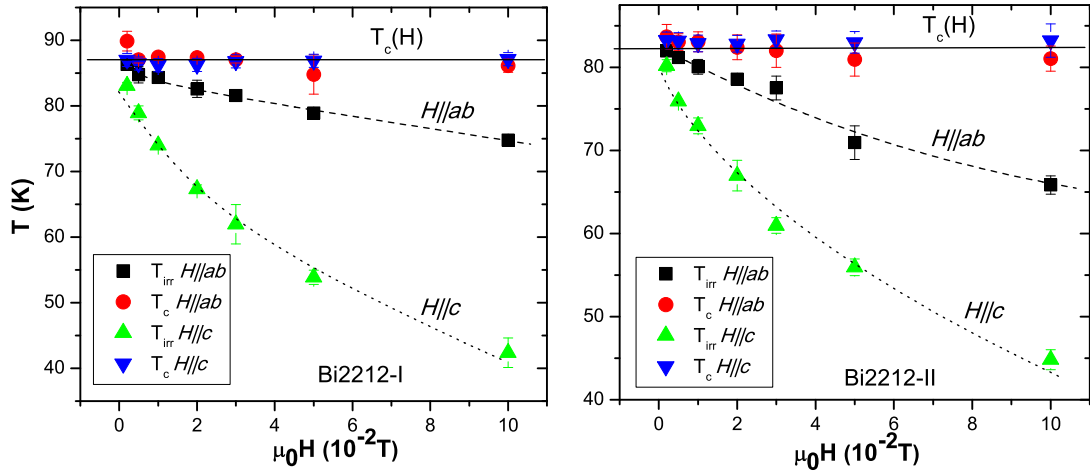


Figura 4.10: Linhas de irreversibilidade e  $T_c(H)$  para as amostras Bi2212-I (esquerda) e Bi2212-II (direita). Nos dois gráficos, a área compreendida entre a linha sólida e a linha tracejada corresponde à região reversível para  $H \parallel ab$ . A área entre a linha sólida e a linha pontilhada corresponde à região reversível para  $H \parallel c$ .

oxigênio na amostra Bi2212-I é um fator que pode induzir anisotropia e favorecer o pinning levando à diminuição da região reversível quando  $H \parallel ab$ .

A Figura 4.11 mostra a magnetização,  $\Delta M$ , para vários valores de campo aplicado em função da temperatura na região reversível para as duas amostras do sistema Bi2212.  $\Delta M$  é definido como a diferença entre a magnetização do estado supercondutor e o estado normal  $\Delta M(T, H) \equiv M_s(T, H) - M_n(T, H)$  [56]. Experimentalmente,  $M_s(T, H)$  corresponde à magnetização da amostra em todo o intervalo de temperatura estudado e  $M_n(T, H)$  corresponde à extrapolação linear do gráfico  $M$  vs.  $T$  na região acima da temperatura crítica ao estado supercondutor.

Na Figura 4.11, observa-se o cruzamento das curvas  $\Delta M$  nas temperaturas  $T^* = 86,16$  K para a amostra Bi2212-I e  $T^* = 82,07$  K para a amostra Bi2212-II. A existência da temperatura de cruzamento  $T^*$ , onde a magnetização é independente do campo aplicado, foi predita por Bulaevskii et. al. [57] em materiais laminares com acoplamento Josephson fraco entre as camadas supercondutoras.

A temperatura  $T^*$  é considerada como um ponto crítico onde ocorre uma transição de fase na qual as linhas de vórtices (líquido de vórtices) evoluem para um “gás de vórtices 2D” mediante a aplicação de um campo magnético perpendicular às camadas supercondutoras. Esta “evaporação”

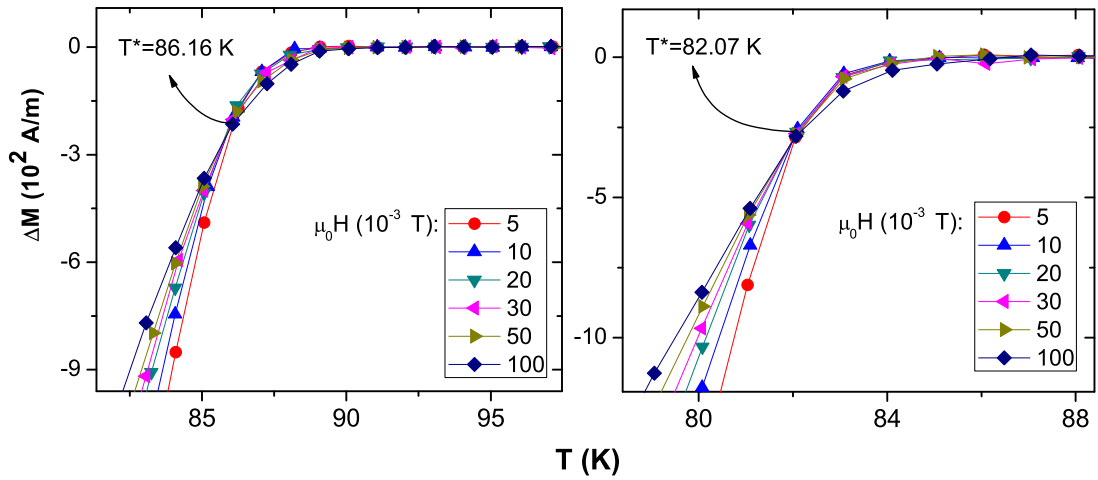


Figura 4.11: Temperatura de cruzamento  $T^*$  para as amostras Bi2212-I (esquerda) e Bi2212-II (direita). A magnetização é a correspondente ao campo aplicado paralelo ao eixo  $c$ .

do líquido de vórtices é atribuída às flutuações térmicas, as quais são particularmente importantes em sistemas fortemente anisotrópicos, onde as linhas de vórtices podem ser descritas como empilhamentos de vórtices 2D fracamente correlacionados [56]. Em supercondutores planares,  $T^*$  coincide com a temperatura de transição de Kosterlitz-Thouless [57].

A temperatura  $T^*$  está relacionada estreitamente com a anisotropia ( $\gamma = (m_c/m_{ab})^{1/2}$ ) [58], sendo o seu aparecimento restrito a materiais efetivamente bidimensionais onde  $\gamma \gtrsim 10$ . Esta condição é satisfeita pelos compostos baseados em Bi e Tl ( $\gamma > 50$ ), mas não pelos compostos do sistema R123 ( $\gamma \approx 8$ ).

O valor de  $T^*$  obtido para nossas amostras Bi2212-I e Bi2212-II, está de acordo com o reportado para outras amostras deste sistema [56]. A existência de  $T^*$  nos permite catalogar nossas amostras como sendo supercondutores 2D. Segundo Bulaevski *et. al.* nestes sistemas anisotrópicos, o ponto de cruzamento é dado por<sup>¶</sup> [57, 59]:

$$-\Delta M^* = \frac{k_B T^*}{\phi_0 s}, \quad (4.9)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzman,  $\phi_0$  o quantum de fluxo magnético e  $s$  é a separação periódica entre os planos de  $\text{CuO}_2$ . Para o Bi2212, segundo dados estruturais,  $s = 1,54$  nm.

<sup>¶</sup>Note-se que  $\Delta M^*$  não é uma função do campo aplicado

Para a amostra Bi2212-I, as coordenadas do ponto de cruzamento são  $T^* = 86,16$  K e  $\Delta M^* = -201,31$  A/m. Porém, substituindo estes valores na equação (4.9) obtém-se um parâmetro efetivo de separação entre os planos,  $s_{ef} = 2,8$  nm, o qual é significativamente maior que a distância entre os planos de  $\text{CuO}_2$  numa amostra de Bi2212 perfeita. No caso da amostra Bi2212-II, na qual as coordenadas do cruzamento são  $\Delta M^* = -268,69$  A/m e  $T^* = 82,07$  K, obtém-se  $s_{ef} = 2,0$  nm, que é mais próximo do valor encontrado numa amostra perfeita. O fato de que o valor deste parâmetro efetivo,  $s_{ef}$ , supere o valor teoricamente esperado, indica forte influência da desordem atômica no comportamento magnético, gerando  $s_{ideal} < s_{experimental}$ .

Deve-se considerar que a interpretação de Bulaevskii et al. [59], para a existência de  $T^*$  é válida quando o campo magnético aplicado é bem maior que um campo de crossover,  $B_{cr}$ , dado por:

$$B_{cr} = \frac{\phi_0}{\pi \lambda_J^2} \ln \frac{\lambda_J / \xi_{ab}}{4 \sqrt{\ln(\lambda_J / \xi_{ab})}}, \quad (4.10)$$

onde  $\lambda_J = s\gamma$ , é o comprimento de penetração de Josephson na orientação perpendicular aos planos de  $\text{CuO}_2$  e  $\xi_{ab}$  é o comprimento de coerência na orientação planar. Segundo os autores da referência [59], acima deste campo, os vórtices comportam-se como entidades efetivamente bidimensionais. Para o sistema Bi2212 com parâmetro de anisotropia  $\gamma \approx 55$ , o campo de crossover tem sido estimado como sendo  $B_{cr} \approx 0,1$  T [59]. Este valor corresponde ao limite superior de campo aplicado no presente estudo. Porém, os resultados da Figura 4.11 mostram claramente a ocorrência de  $T^*$  para campos aplicados muito inferiores a  $B_{cr} \approx 0,1$  T. Este fato indica que o campo de crossover em nossas amostras é muito inferior ao das amostras estudadas na referência [59]. Assim, possivelmente, efeitos de desordem devem ser considerados na interpretação dos resultados da Figura 4.11.

#### 4.2.2 Energia cinética no sistema Bi2212

Os estudos existentes da densidade de energia cinética em amostras monocristalinas de cupratos supercondutores de alta temperatura crítica têm considerado apenas a geometria em que o

campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo  $c$  [1, 2, 7]. Assim, até agora, efeitos da anisotropia na energia cinética não tem sido reportados nestes materiais. Aqui serão apresentados resultados para  $E_k$  obtidos de medidas de magnetização com o campo aplicado paralelamente ao eixo  $c$  e aos planos  $ab$ .

### Energia cinética na geometria de campo paralelo ao eixo $c$

A Figura 4.12 mostra  $E_k$  em função da temperatura, para vários campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo  $c$ , para as amostras Bi2212-I no painel a) e Bi2212-II no painel b). A densidade de energia cinética foi calculada segundo a equação 1.21.

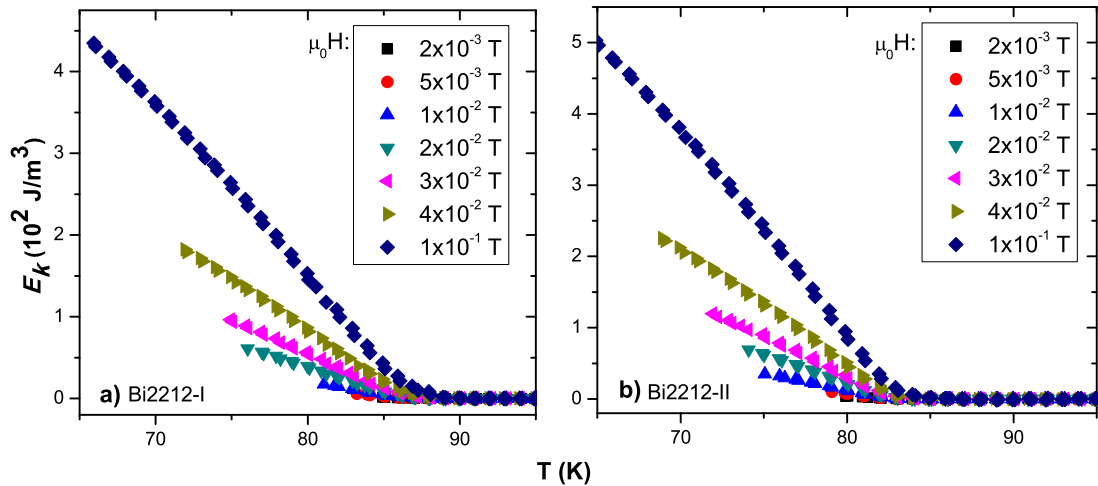


Figura 4.12:  $E_k$  vs.  $T$  para as amostras a) Bi2212-I e b) Bi2212-II, ambas com o campo aplicado na orientação do eixo  $c$ .

As curvas da Figura 4.12 são qualitativamente muito similares às encontradas para as amostras de Sm123 e a sua extrapolação para o eixo das temperaturas também ocorre em  $T_c$ . Os resultados das experiências realizadas não permitem a observação de efeitos de flutuações térmicas ou de pseudo-gap em temperaturas superiores a  $T_c$ .

Na Figura 4.13 são apresentadas as curvas de densidade de energia cinética em função do campo aplicado para as amostras Bi2212-I e Bi2212-II em diferentes temperaturas. Observa-se que, para ambas as amostras,  $E_k$  cresce linearmente com o campo magnético nos intervalos de campos e temperaturas estudados. Porém, nota-se que a extrapolação para o eixo vertical das retas

da Figura 4.13 sugere uma contribuição à energia cinética em campo zero. Esta contribuição não tem significado físico pois, na ausência de campo,  $E_k$  deve ser nula. Assim, nas proximidades de  $\mu_0 H = 0$  a densidade de energia cinética deve tender para zero.

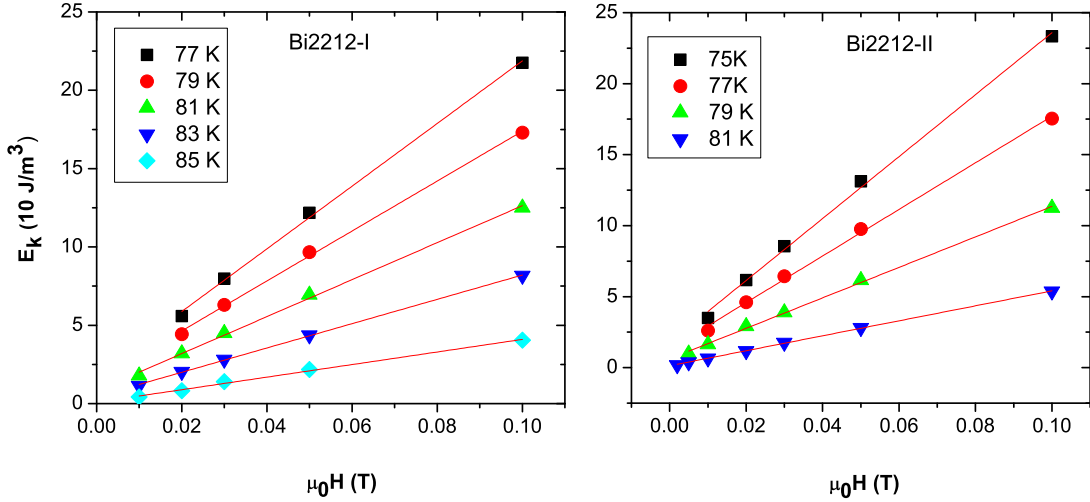


Figura 4.13: Densidade de energia cinética como função do campo aplicado ( $H \parallel c$ ) para as amostras Bi2212-I (esquerda) e Bi2212-II (direita).

O comportamento linear da densidade de energia cinética com o campo magnético faz pensar que os campos aplicados a nossas amostras, mesmo sendo pequenos, estão muito acima do campo crítico inferior. Assim, a densidade de energia cinética nestas amostras pode ser interpretada na teoria de Abrikosov. Embora as magnitudes de campo aplicado sejam pequenas, é neste limite que a aproximação de Abrikosov pode ser adequada, pois é em campos baixos que o sistema é efetivamente tridimensional, tal como supõe a aproximação de Abrikosov à teoria de Ginzburg-Landau. Em razão da forte anisotropia planar, característica do sistema Bi2212, campos magnéticos de intensidade moderada e forte promovem o desacoplamento dos planos supercondutores de  $\text{CuO}_2$  tornando o sistema efetivamente bidimensional.

A expressão para  $E_k$  na teoria de Abrikosov (equação 4.2) prediz, em primeira ordem, uma variação linear de  $E_k$  com o campo. Desprezando o termo proporcional a  $H^2$  na equação 4.2 tem-se:

$$E_k \simeq \frac{\mu_0 H c^2}{2\kappa^2} H. \quad (4.11)$$

Isto pode ser feito pois, devido ao pequeno valor dos campo aplicados em nossas amostras, o termo  $H^2$  é muito menor que o produto  $HH_{c2}$ . De acordo com a equação 4.11, a inclinação das retas da Figura 4.13 está relacionada com o campo crítico superior  $B_{c2} = \mu_0 H_{c2}$ .

O campo crítico superior extraído das inclinações das retas da Figura 4.13, considerando  $\kappa = 100$  [10] na equação 4.11, está representado como função da temperatura na Figura 4.14 (círculos). Para ambas das amostras o campo crítico decresce linearmente com a temperatura (de acordo com o previsto na teoria de campo médio) e extrapola a zero aproximadamente na temperatura crítica.

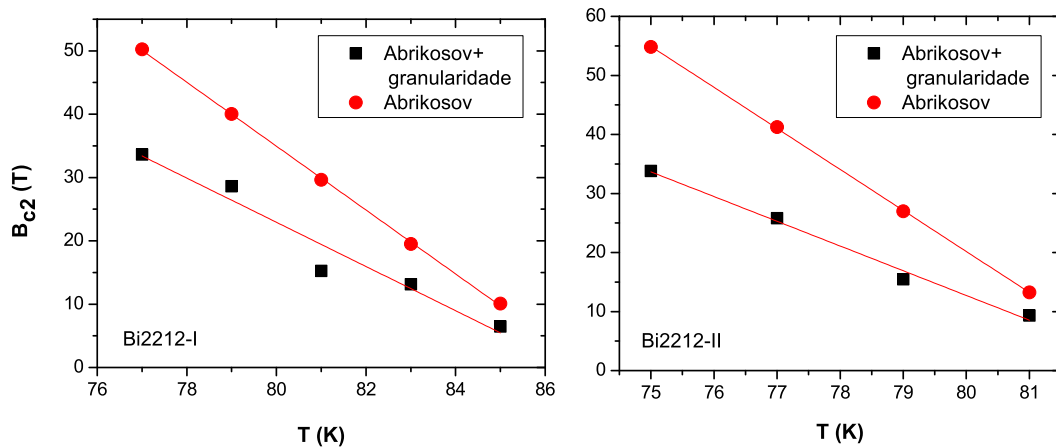


Figura 4.14: Campo crítico superior em função da temperatura para as amostras de Bi2212-I (esquerda) e Bi2212-II (direita). Os círculos cheios correspondem aos valores calculados com base na teoria de Abrikosov (equação 4.11) e os símbolos quadrados representam os campos calculados incluindo o efeito da granularidade (equação 4.12).

### Contribuição da granularidade

Os resultados da Figura 4.13 sugerem que, na região de muito baixos campos, uma contribuição adicional à energia cinética deve ser levada em conta. Esta contribuição, possivelmente, está associada à granularidade intrínseca do sistema Bi2212 que se manifesta em amostras monocristalinas [60].

A representação dos dados na forma da razão entre  $E_k$  e o campo aplicado em função de  $\mu_0 H$ , tal como mostra a Figura 4.15, demonstra que um termo adicional à contribuição de Abrikosov (4.11) deve ser considerado na descrição dos dados.

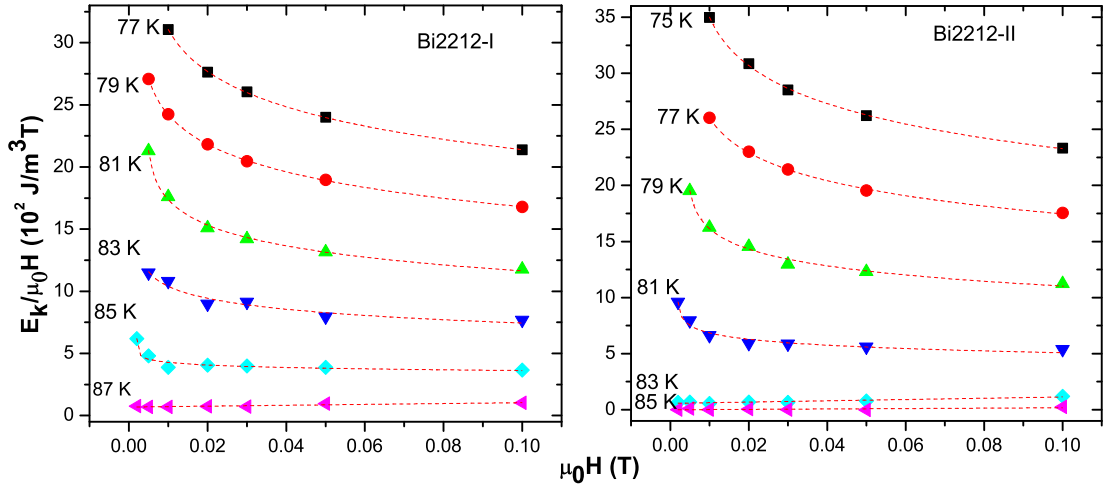


Figura 4.15: Densidade de energia cinética por unidade de campo magnético em função do campo aplicado ( $H \parallel c$ ) para as amostras Bi2212-I (esquerda) e Bi2212-II (direita). As linhas tracejadas são guias para os olhos.

A contribuição da granularidade à energia cinética está relacionada com as correntes de Josephson através de anéis de grãos (vórtices topológicos), característicos de supercondutores com desordem granular. Uma expressão analítica para a magnetização gerada pelas correntes de Josephson é extraída da referência [61] e a derivação de sua contribuição a  $E_k$  é apresentada no Apêndice C. Inserindo-se esta contribuição junto ao termo de Abrikosov, na equação 4.11, obtém-se:

$$\frac{E_k}{\mu_0 H} \simeq \frac{H_{c2}}{2\kappa^2} + \frac{Z}{\sqrt[3]{\mu_0 H}}, \quad (4.12)$$

onde  $Z$  é um parâmetro fenomenológico dependente da temperatura que tende a zero em  $T=T_c$  (ver Apêndice C).

De acordo com a equação 4.12, o gráfico da densidade de energia cinética por unidade de campo em função do inverso da raiz cúbica do campo é uma reta de inclinação  $Z$  e interseção proporcional ao campo crítico superior. Este gráfico é mostrado na Figura 4.16 para as duas amostras de Bi2212. Observa-se que, nesta representação, os pontos experimentais alinham-se razoavelmente

bem a uma reta. Da interseção das retas da Figura 4.16 com o eixo vertical estima-se, para cada temperatura, o campo crítico superior  $B_{c2}(T) = \mu_0 H_{c2}(T)$ . Estes dados, estimados considerando  $\kappa = 100$  [10] estão representados pelos símbolos quadrados na Figura 4.14. Observa-se que os valores calculados para  $B_{c2}(T)$ , levando-se em conta a granularidade (Figura 4.16, equação 4.12) são inferiores aos calculados considerando apenas a aproximação de Abrikosov (Figura 4.13, equação 4.11) e são mais próximos da expectativa experimental. A dependência linear de  $B_{c2}$ , calculado da equação 4.11, com a temperatura é mantida igual a sua extrapolação para zero em  $T \approx T_c$ .

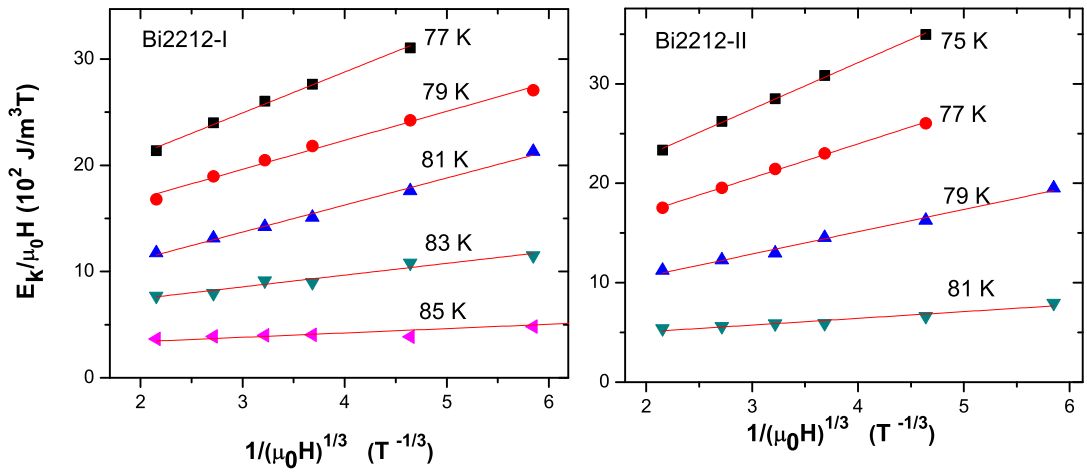


Figura 4.16: Densidade de energia cinética por unidade de campo em função do inverso da raiz cúbica do campo para as amostras Bi2212-I (esquerda) e Bi2212-II (direita), em diversas temperaturas.

### Energia cinética na geometria de campo paralelo aos planos $ab$

A equação 1.21 também foi utilizada para obter os resultados mostrados nas Figuras 4.17 e 4.18, que correspondem às densidades de energia cinética em função da temperatura quando o campo foi aplicado paralelamente aos planos  $ab$ . As diferenças entre as curvas da energia cinética com o campo aplicado paralelamente ao eixo  $c$  (Figura 4.12) e aos planos  $ab$  (Figuras 4.17 e 4.18) são devidas à anisotropia intrínseca. A anisotropia de pinning é irrelevante neste caso, pois as amostras foram estudadas na região de magnetização reversível.

Nas Figuras 4.17 e 4.18, observa-se que, para o caso  $H \parallel ab$ , nas duas amostras ocorre uma descontinuidade na densidade de energia cinética numa temperatura um pouco inferior a  $T_c$ . Este



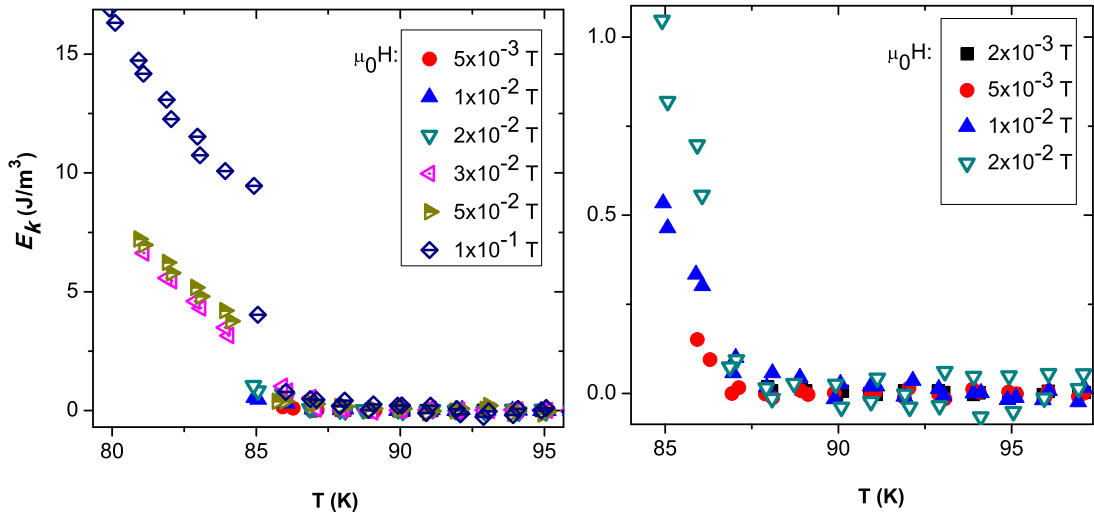


Figura 4.17:  $E_k$  vs.  $T$  para a amostra Bi2212-I com o campo aplicado paralelamente aos planos  $ab$ . O painel direito é uma ampliação para os campos baixos e mostra uma descontinuidade de  $E_k$  também em campos de  $\mu_0 H = 2 \times 10^{-2}$  T e  $\mu_0 H = 1 \times 10^{-2}$  (nos campos maiores essa descontinuidade é evidente no painel esquerdo).

fato faz pensar na ocorrência de uma transição de primeira ordem envolvendo o sistema de vórtices. Conforme o mostrado nas figuras, a temperatura onde ocorre a descontinuidade em  $E_k$  varia muito fracamente com o aumento do campo. Porém, observa-se que o salto na energia cinética ocorre para qualquer valor de campo aplicado.

Uma descontinuidade da energia cinética é o reflexo de um salto na magnetização. Nos cupratos supercondutores, as camadas de  $\text{CuO}_2$  estão acopladas por correntes de Josephson. Este acoplamento é uma contribuição importante no comportamento da magnetização e de fato, a resposta magnética ao campo aplicado paralelamente às camadas supercondutoras é determinada pelas propriedades dos vórtices de Josephson [62, 63]. Nestes materiais, uma descontinuidade na magnetização tem sido associada ao desacoplamento magnético dos planos de  $\text{CuO}_2$ . O campo no qual ocorre essa descontinuidade,  $H_J$ , é considerado como um campo crítico [51] que equivale à “evaporação” do líquido de vórtices que se estabelece em  $T_{irr}$ , ou seja, em  $H_J$  as linhas de fluxo subdividem-se em vórtices bidimensionais que não guardam correlação entre diferentes planos supercondutores. O desacoplamento das camadas supercondutoras tem sido atribuído à penetração de

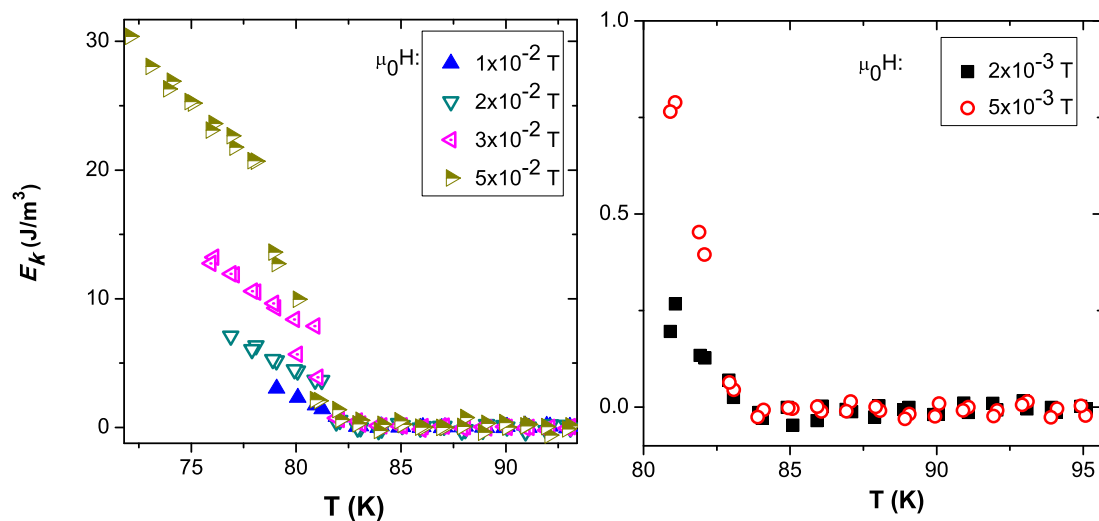


Figura 4.18:  $E_k$  vs.  $T$  para a amostra Bi2212-II com o campo aplicado paralelamente aos planos  $ab$ . O painel direito é uma ampliação do painel esquerdo nos campos baixos:  $\mu_0 H = 2 \times 10^{-3}$  T e  $\mu_0 H = 5 \times 10^{-3}$  T. Observe-se a diferença na escala e o comportamento de  $E_k$  para os campos menores.

fluxo no espaço que as separa, o que resulta num crossover de um regime 3D para 2D acima do campo  $H_J$  [62].

Nota-se que a temperatura na qual ocorre a descontinuidade na energia cinética encontra-se nas proximidades da temperatura  $T^*$  (Figura 4.11) encontrada na magnetização para  $H \parallel c$ . Assim, o fenômeno em  $T^*$  e a descontinuidade observada na energia cinética das Figuras 4.17 e 4.18 podem ter a mesma origem: ambas resultam do desacoplamento das linhas de vórtices em “panquecas” bidimensionais não-correlacionadas.

## 4.3 Sistema BaFeCoAs

### 4.3.1 Linha de irreversibilidade e histerese magnética

Na Figura 4.19 são mostradas curvas da magnetização medidas segundo os procedimentos FC e ZFC para a amostra nomeada como BaFeCoAs que corresponde à estequiometria  $\text{BaFe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{As}_2$ . As orientações de campo aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo  $c$  são estudadas. Comparando os dois gráficos, observa-se que a magnitude da magnetização é aproximadamente vinte vezes

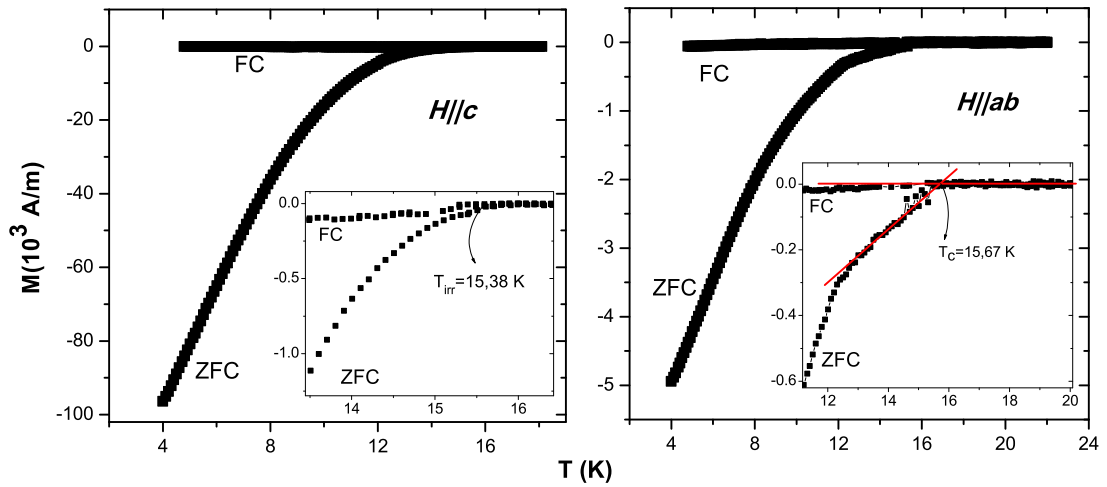


Figura 4.19: Magnetização FC-ZFC na amostra de BaFeCoAs para um campo  $\mu_0 H = 0,02$  T, aplicado nas orientações paralela (esquerda) e perpendicular (direita) ao eixo  $c$ . O “inset” da esquerda mostra uma ampliação da região onde ocorre a temperatura de irreversibilidade e o da direita mostra um exemplo do método de obtenção da temperatura crítica  $T_c(H)$ .

maior quando o campo é aplicado na orientação perpendicular aos planos supercondutores do que quando este é aplicado paralelamente aos mesmos. Este fato evidencia a forte anisotropia que caracteriza este sistema. Outra característica notável é a pequena extensão da região reversível (0,5 K no máximo) para todos os valores de campo aplicado ( $5 \times 10^{-4} \leq \mu_0 H \leq 0,1$  T). A largura reduzida da região reversível é parcialmente atribuída a um forte efeito de pinning causado pela substituição não uniforme dos átomos de Fe por átomos de Co nos planos atômicos condutores do material [19, 22]. Também deve ser considerado que a energia térmica disponível para mover a rede de vórtices é consideravelmente menor do que no caso dos cupratos anteriormente estudados em razão da temperatura crítica relativamente baixa.

As linhas de irreversibilidade e as linhas  $T_c(H)$  para a amostra BaFeCoAs são apresentadas na Figura 4.20. As temperaturas  $T_c(H)$  são determinadas com o mesmo critério anteriormente usado no caso das amostras dos cupratos supercondutores. Os valores encontrados para  $T_{irr}(H)$  são quantitativamente similares aos reportados na referência [19] para os campos em que é possível fazer a comparação.

A Figura 4.21 mostra uma curva de histerese magnética para a amostra BaFeCoAs realizada a uma temperatura de 4 K. Nesta medida o campo foi aplicado paralelamente aos planos  $ab$ . Sua

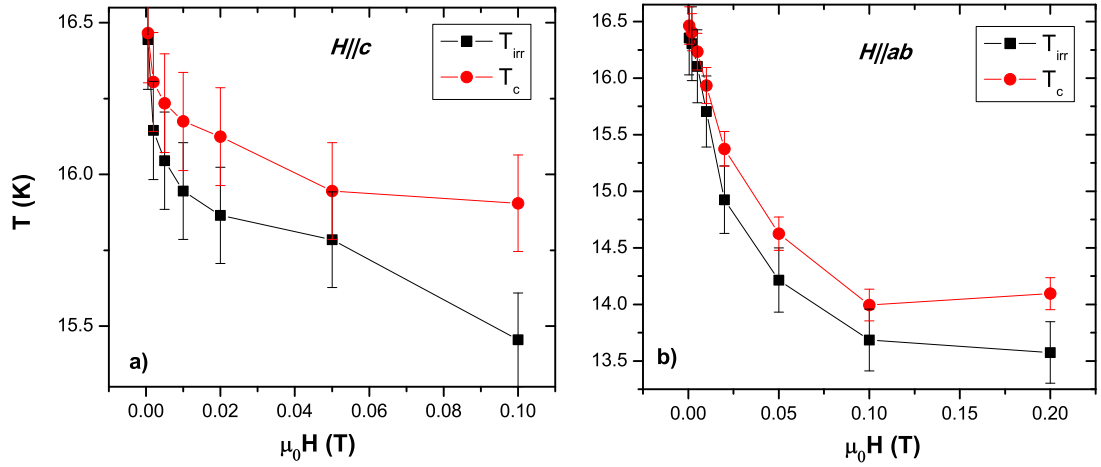


Figura 4.20: Linhas de irreversibilidade para a amostra de BaFeCoAs para campos aplicados paralelamente ao eixo  $c$  (a) e aos planos  $ab$  (b) (As linhas sólidas são guias para os olhos).

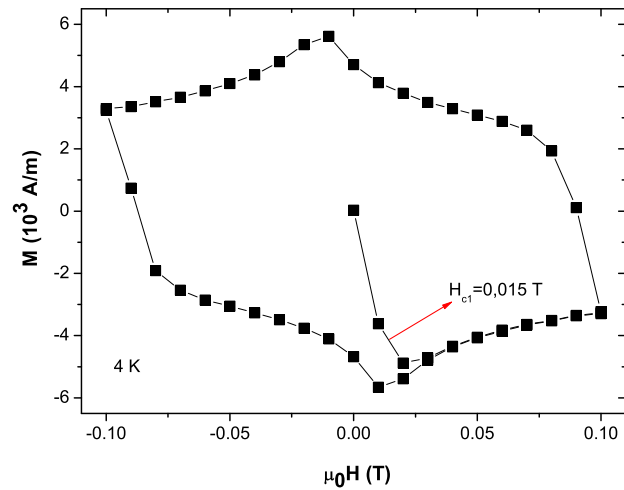


Figura 4.21: Curva de histerese para o BaFe<sub>1.84</sub>Co<sub>0.16</sub>As<sub>2</sub> em uma temperatura de 4 K com  $H \parallel ab$ . A flecha indica a localização estimada do campo crítico inferior  $B_{c1}(T) \sim 0,015$  T.

intensidade foi variada no intervalo no que foram feitas as medidas FC-ZFC, isto é, entre  $|\mu_0 H| = 5 \times 10^{-4}$  T e  $|\mu_0 H| = 0,1$  T. Estima-se que a perda do regime linear da magnetização na curva virgem ocorre aproximadamente no campo  $\mu_0 H \sim 0,015$  T. Este valor é associado ao campo crítico inferior  $B_{c1}(T)$ . Nosso resultado está em boa concordância com o reportado na referência [22] para uma amostra deste mesmo sistema.

### 4.3.2 Energia cinética no sistema BaFeCoAs

Na Figura 4.22, mostra-se a energia cinética calculada segundo a equação 1.21 para a amostra BaFeCoAs no caso  $H \parallel c$  <sup>†</sup>. Observa-se que, abaixo de  $T_c$ , a energia cinética  $E_k$  mostra um pequeno aumento para campos aplicados até  $\mu_0 H = 0,02$  T e cai para valores superiores a este. Este campo está um pouco acima do valor identificado como o campo crítico inferior ( $\mu_0 H \sim 0,015$  T) para esta amostra. Na Figura 4.23 é apresentada a variação de  $E_k$  em função do campo aplicado em  $T = 15,55$  K e  $T = 15,65$  K. Em ambas as temperaturas,  $E_k$  passa por um máximo em  $\mu_0 H^* = 0,02$  T. Segundo a referência [11], um máximo na magnetização está associado com o campo crítico superior na forma  $H^* \approx 0,37H_{c2}$ . Substituindo o valor de  $H^*$  encontrado, resulta um campo crítico superior de  $\mu_0 H_{c2} \approx 0,06$  T, que é uma estimativa demasiado baixa, mesmo que o regime de temperaturas estudado esteja muito próximo de  $T_c$ . Medidas de magnetização numa amostra de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_2\text{As}_2$ , com  $T_c = 22$  K, indicam que o campo crítico superior deste composto é aproximadamente  $\mu_0 H_{c2} \approx 10$  T em 15 K [19]. Assim, o valor de  $\mu_0 H^* = 0,02$  T corresponde a um máximo local cuja origem não está clara.

A Figura 4.22 mostra que a diferença do comportamento encontrado nas amostras dos sistemas Sm123 e Bi2212, no caso do BaFeCoAs observa-se um cruzamento nas curvas de densidade de energia cinética em função da temperatura. Este tipo de cruzamento também foi observado em curvas de  $E_k(T)$  para a amostra de Nb estudada por Salem-Sugui *et. al.* [2]. Devido à interseção das curvas de energia cinética numa certa temperatura, é possível ocorrer, para esta temperatura, vários valores de campo associados com a mesma energia cinética dos portadores. Este fato sugere uma diminuição linear da temperatura crítica com o campo [1]. O cruzamento nas curvas

<sup>†</sup>A grande dispersão dos dados experimentais não permitiu fazer um estudo confiável da energia cinética para a orientação  $H \parallel ab$ .

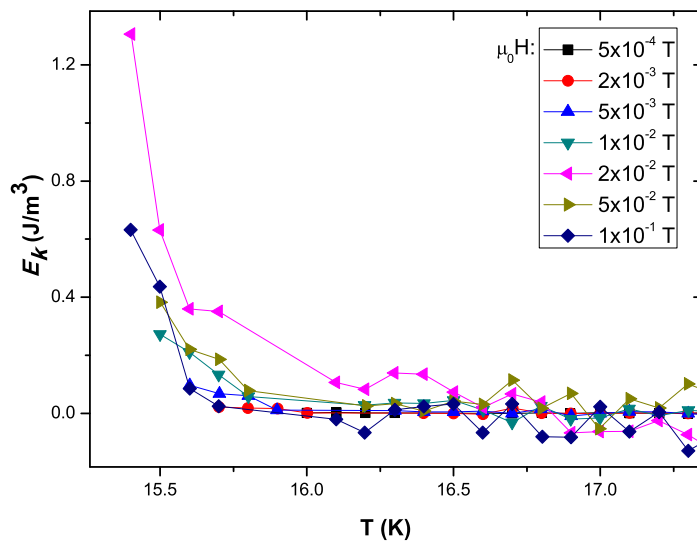


Figura 4.22: Densidade de energia cinética na amostra BaFeCoAs como função da temperatura para  $H \parallel c$ .

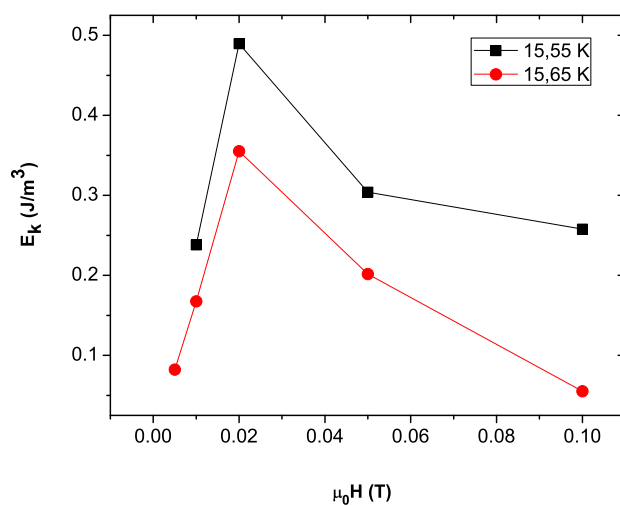


Figura 4.23: Densidade de energia cinética na amostra BaFeCoAs em função do campo aplicado para duas temperaturas fixas.

$E_k(T)$  e a existência de máximos locais nas curvas  $E_k(H)$  implicam que a energia cinética neste sistema está associada a diferentes efeitos que são dominantes, cada um, em valores específicos de campo magnético e que podem causar flutuações locais de  $H_{c2}$ . Efeitos causadores destes fenômenos podem estar relacionados com inhomogeneidades resultantes de variações locais da composição e depressões do parâmetro de ordem nas vizinhanças de defeitos estruturais [19].

## Capítulo 5

# Conclusões

A expressão  $E_k = -MB$ , proposta por M. Doria e colaboradores [1, 2], foi utilizada para encontrar, experimentalmente, a densidade de energia cinética induzida por campo magnético em dois policristais do sistema  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Sm123), dois monocristais do sistema  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi2212) e um monocristal do ferro-pnictídeo  $\text{BaFe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{As}_2$ . O comportamento da densidade de energia cinética em função da temperatura e do campo magnético, na região de magnetização reversível, foi estudado em cada uma das amostras.

As amostras do sistema Sm123 mostraram um comportamento magnético típico do regime de campos intermediários descrito pela aproximação de London, isto é, o parâmetro de ordem é suposto uniforme em todo o volume da amostra exceto nas posições dos vórtices, onde é descrito por funções delta. A descrição de  $E_k$  com a aproximação de London permitiu estimar o campo crítico superior e o comprimento de penetração na região de temperaturas próximas a  $T_c$ , obtendo-se valores razoavelmente próximos aos esperados teoricamente. Para os campos mais elevados, aproximadamente acima de dois Tesla, mostrou-se que o comportamento da energia cinética no sistema Sm123 pode ser razoavelmente descrito com a aproximação de Abrikosov à teoria de Ginzburg-Landau.

Efeitos de anisotropia foram estudados na densidade de energia cinética nas amostras do sistema Bi2212 observando-se diferenças significativas quando o campo foi aplicado paralela ou perpendicularmente ao eixo de simetria  $c$ . Na configuração em que  $H \parallel c$ , o crescimento linear da energia cinética com o campo magnético fez possível o uso da aproximação de Abrikosov (vórtices



intragranulares) para a interpretação dos resultados. No limite de campo muito baixos, evidenciou-se uma contribuição da granularidade intrínseca que leva à formação de vórtices topológicos com circulação de correntes intergranulares. Na configuração em que  $H \perp c$ , a uma temperatura definida, observou-se uma descontinuidade de  $E_k$  associada ao desacoplamento dos planos supercondutores. Esta transição, equivalente à evaporação da rede de vórtices, traduz a perda de coerência longitudinal das linhas de fluxo magnético que subdividem-se em estruturas bidimensionais descorrelacionadas. Os resultados obtidos para  $E_k$  no sistema Bi2212 evidenciam a natureza topologicamente complexa do parâmetro de ordem neste cuprato supercondutor. As fortes modulações do parâmetro de ordem com a posição, neste sistema, são descritas em termos de uma granularidade intrínseca que se manifesta sobretudo em temperaturas próximas à transição.

Todas as amostras de cupratos supercondutores estudadas nesta dissertação mostraram que, como era esperado, a densidade de energia cinética diminui com a temperatura e aumenta com o campo magnético. Comparando os resultados obtidos em amostras dos sistemas Sm123 e Bi2212, podemos concluir que a densidade de energia cinética é menor no primeiro sistema nas regiões de campo e temperatura onde é possível a comparação. Em geral, foi observado que a densidade de energia cinética é menor nas amostras mais granulares. Isto mostra que a policristalinidade nas amostras do sistema Sm123 e a granularidade intrínseca nas amostras do sistema Bi2212 produzem um forte efeito de supressão das supercorrentes induzidas por campo. Ou seja, a densidade de energia cinética se vê reduzida pela presença de ligações fracas no material supercondutor.

A densidade de energia cinética como função do campo aplicado na amostra  $\text{BaFe}_{1,84}\text{Co}_{0,16}\text{As}_2$ , na configuração de campo  $H \parallel c$ , mostrou um máximo local em  $H = 200$  Oe cuja origem não possui uma explicação simples. Nesta amostra, o forte efeito de pinning faz com que a região reversível tenha uma pequena extensão. Assim, o estudo detalhado da densidade de energia cinética torna-se difícil neste sistema.

A obtenção da energia cinética pelo método proposto por M. Doria e colaboradores nas referências [1, 2], que é utilizado neste trabalho, permite a obtenção de informações detalhadas e quantitativamente precisas do comportamento magnético de supercondutores de tipo II na região de

magnetização reversível. Esta é uma ferramenta útil para apreciar efeitos de anisotropia e características do diagrama de fases em HTSC na presença de um campo magnético aplicado, obtendo informações menos ambíguas do que aquelas obtidas diretamente de resultados de magnetização.

A densidade de energia cinética permite obter informações sobre a dinâmica dos vórtices e identificar os tipos de contribuições que podem dar lugar a seu comportamento frente à variação do campo aplicado e/ou da temperatura. O estudo da densidade de energia cinética é útil para evidenciar a presença de efeitos de granularidade nas amostras e para estimar os intervalos de campo e temperatura em que cada tipo de vórtice é dominante, isto é, se os vórtices são majoritariamente do tipo Abrikosov ou do tipo Josephson, e ainda, permite estimar se as interações presentes correspondem a interações intra ou intergranulares.

O presente estudo sugere que investigações sistemáticas sobre a energia cinética induzida por campo em variados sistemas supercondutores de tipo II podem ser importantes para descrever as propriedades magnéticas de equilíbrio nestes sistemas.

## Apêndice A

# Energia cinética no limite de campos intermediários

O teorema do virial para a supercondutividade pode ser aplicado para a obtenção de uma expressão simples para a densidade de energia cinética de um supercondutor do tipo II na presença de um campo magnético externo [7]. Segundo M. Doria e colaboradores [7], a densidade de energia cinética induzida pelo campo é dada por  $E_k = -MB$ , onde  $M$  é a magnetização e  $B$  é a indução magnética. Esta expressão é derivada da teoria de Ginzburg-Landau (GL). De acordo com isto, para conhecer a dependência explícita da densidade de energia cinética com o campo aplicado é preciso conhecer a forma da magnetização.

Assim, a magnetização deve ser calculada a partir da energia livre de Ginzburg-Landau. Na região de campos intermediários ( $H_{c1} \ll H \ll H_{c2}$ ), a energia livre de GL pode ser aproximadamente descrita pela calculada na aproximação de London, que consiste em supor que a magnitude do parâmetro de ordem é uniforme em todo o volume da amostra, exceto nas posições dos vórtices, que são descritas por funções delta. O cálculo da magnetização, que será chamada simplesmente “magnetização de London”, se desenvolve na continuação.

A magnetização de London é obtida a partir da energia livre no estado supercondutor no regime  $\frac{1}{\lambda^2} \ll n_L \ll \frac{1}{\xi^2}$ , sendo  $n_L$  o número de vórtices por unidade de superfície. Este parâmetro está relacionado com a indução magnética na forma:  $B = n_L \phi_0$ , onde  $\phi_0 = h/2e = 2,067 \times 10^{-15}$  Wb é o quantum de fluxo magnético.

A densidade de energia livre para o estado supercondutor na aproximação de London, tem a forma [64]:

$$F = F_m + \sum_{i,j} U_{ij}, \quad (\text{A.1})$$

onde  $F_m$  é a energia magnética associada às correntes supercondutoras e  $U_{ij}$  é a energia de interação entre vórtices. No limite de campos intermediários, este termo (calculado na referência [64]) tem a

mesma ordem de grandeza do campo crítico inferior,  $B_{c1}$ , dado que [64]:

$$U_{ij} \propto BB_{c1} \frac{\ln(\beta d/\xi)}{\ln(\lambda/\xi)}, \quad (\text{A.2})$$

onde  $\beta$  é uma constante numérica de ordem unitária,  $d$  é a separação média entre os vórtices e  $\lambda$  e  $\xi$  são os comprimentos de penetração e de coerência, respectivamente.

O primeiro campo crítico é  $B_{c1} = \mu_0 H_{c1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln(\lambda/\xi)$  [10]. De acordo com as eq. A.1 e A.2, a densidade de energia livre, no sistema internacional de unidades (SI), é dada por:

$$F = \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} B_{c1} \frac{\ln(\beta d/\xi)}{\ln(\lambda/\xi)}, \quad (\text{A.3})$$

onde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  Tm/A, é a permeabilidade magnética do vácuo. Substituindo a expressão para  $B_{c1}$ , a eq. anterior fica:

$$\begin{aligned} F &= \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln(\lambda/\xi) \frac{\ln(\beta d/\xi)}{\ln(\lambda/\xi)} \\ &= \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln(\beta d/\xi) \\ &= \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \frac{1}{2} \ln(\beta^2 d^2/\xi^2). \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Sabendo que  $\xi^2 = \phi_0/(2\pi\mu_0 H_{c2})$  e  $d^2 = \phi_0/B$  [10, 64], a energia livre pode ser escrita como:

$$F = \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln(\beta^2 2\pi H_{c2}/H), \quad (\text{A.5})$$

onde foi substituído  $B$  por  $H$  no argumento do logaritmo. Isso pode ser feito porque o coeficiente do logaritmo (que é da ordem de  $H_{c1}$ ) é pequeno comparado com  $H$  e com  $B$  [65].

A derivada da energia livre com relação a  $B$  proporciona a expressão para o campo  $H$ . Isto é:

$$H = \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{B}{\mu_0} + \frac{\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln(\beta^2 2\pi H_{c2}/H). \quad (\text{A.6})$$

No sistema internacional, escreve-se  $B = \mu_0(H + M)$ . Utilizando esta expressão e a eq. A.6, a magnetização fica:

$$-\mu_0 M = \mu_0 H - B = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \ln(\beta^2 2\pi H_{c2}/H).$$

Daí:

$$M = -\frac{\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln(\beta_L H_{c2}/H), \quad (\text{A.7})$$

onde  $\beta_L = \beta^2 2\pi = 0,91$ . A expressão proposta por Doria et al. para a densidade de energia cinética induzida pelo campo fica [1, 2]:

$$\begin{aligned}
E_k &= -MB = -M[\mu_0(H + M)] = -\mu_0MH - \mu_0M^2 \\
&= \frac{\phi_0 H}{8\pi\lambda^2} \ln \frac{\beta_L H c_2}{H} - \mu_0 \left( -\frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2} \ln \frac{\beta_L H c_2}{H} \right)^2 \\
&= \frac{\phi_0 H}{8\pi\lambda^2} \ln \frac{\beta_L H c_2}{H} - \left( \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \right)^2 \frac{1}{\mu_0} \left( \ln \frac{\beta_L H c_2}{H} \right)^2
\end{aligned} \tag{A.8}$$

Por praticidade, na apresentação dos gráficos e para conservar a coerência nas unidades utilizadas até aqui, no primeiro termo da equação anterior se multiplica por  $\mu_0/\mu_0$  dentro e fora do logaritmo. No segundo termo desta mesma equação, se multiplica por  $\mu_0/\mu_0$  dentro do logaritmo e por  $\mu_0 H/\mu_0 H$  fora do logaritmo. Assim, a densidade de energia cinética por unidade de campo aplicado é escrita como:

$$\frac{E_k}{\mu_0 H} = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2\mu_0} \ln \frac{\beta_L \mu_0 H c_2}{\mu_0 H} - \left( \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \right)^2 \frac{1}{\mu_0^2 H} \left( \ln \frac{\beta_L \mu_0 H c_2}{\mu_0 H} \right)^2 \tag{A.9}$$

## Apêndice B

# Parâmetros de ajuste da densidade de energia cinética das amostras de Sm123 como função do campo aplicado

Neste apêndice são apresentados os parâmetros de ajuste das curvas da densidade de energia cinética como função do campo aplicado para as amostras Sm123-I e Sm123-II. Tais parâmetros são denotados por  $m_0$  e  $b$  na eq. 4.5. Aqui, o coeficiente de determinação,  $R^2 = 1$  é tomado como indicador para medir a qualidade do ajuste.

De acordo com as equações 4.4 e 4.5, os valores aqui apresentados para  $b$ , em cada temperatura, correspondem aos campos críticos superiores  $\mu_0 H_{c2}(T)$ . Os valores obtidos para o comprimento de penetração ( $\lambda$ ), relacionados com  $m_0$  na forma  $\lambda = \sqrt{\frac{\phi_0}{8\pi\mu_0 m_0}}$  também são mostrados. Valores corrigidos para estes parâmetros segundo o modelo de Hao e Clem são apresentados no texto.

### Amostra Sm123-I

T (K)	$m_0 \pm \sigma$	$\lambda(T)$ Å	$b \pm \sigma$	$R^2$
82	$69 \pm 3$	$6871 \pm 149$	$35 \pm 3$	0,991
87	$34,9 \pm 0,8$	$9685 \pm 108$	$21,6 \pm 0,9$	0,996
90	$14 \pm 2$	$15272 \pm 1090$	$13 \pm 2$	0,993
92	$2,6 \pm 0,3$	$35615 \pm 2054$	$15 \pm 4$	0,932

Tabela B.1: Parâmetros de ajuste da energia cinética de London para a amostra Sm123-I.

**Amostra Sm123-II**

<b>T (K)</b>	$m_0 \pm \sigma$	$\lambda(T) \text{ \AA}$	$b \pm \sigma$	$R^2$
82	$85 \pm 5$	$6204 \pm 182$	$21 \pm 4$	0,977
84	$51 \pm 3$	$8008 \pm 235$	$18 \pm 3$	0,973
86	$23 \pm 2$	$12012 \pm 522$	$13 \pm 3$	0,948
88	$3,7 \pm 0,4$	$29902 \pm 1616$	$12 \pm 4$	0,933

Tabela B.2: Parâmetros de ajuste da energia cinética de London para a amostra Sm123-II.

## Apêndice C

# Contribuição granular à energia cinética

Nos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica, o parâmetro de ordem possui uma topologia complexa que se manifesta, principalmente, nas vizinhanças de  $T_c$ . Regiões de tamanho entre nano e mesoscópico, onde a amplitude do parâmetro de ordem é grande e aproximadamente constante abaixo do campo crítico inferior, são denominadas genericamente como grãos. Os grãos estão rodeados de regiões onde o parâmetro de ordem é fortemente reduzido. Estas variações do parâmetro de ordem dão lugar a efeitos de granularidade. Em amostras monocristalinas, as razões pelas quais o parâmetro de ordem apresenta este tipo de comportamento granular são ainda controversas. Nos monocristais, acredita-se que flutuações locais na concentração de oxigênio e outros defeitos estruturais, ou a competição com uma fase eletrônica de pseudogap, geram esta complexidade que é, por vezes, nomeada como granularidade intrínseca [60, 66].

O modelo mais simples para se tratar a granularidade em supercondutores consiste em considerar o material como um aglomerado de grãos supercondutores separados por uma matriz não supercondutora que só permite um acoplamento de tipo Josephson entre grãos vizinhos [66]. Assim, na teoria, uma generalização do Hamiltoniano de tunelamento de pares leva em conta um termo da forma [61]:

$$\mathcal{H} = - \sum_{i,j} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}), \quad (\text{C.1})$$

onde  $J_{ij}$  representa a energia de acoplamento entre grãos vizinhos  $i, j$ . Este termo é proporcional à corrente de tunelamento através da ligação entre grãos. Na expressão C.1, a soma se restringe à interação entre primeiros vizinhos. Os parâmetros  $\theta_i$  e  $\theta_j$  representam a fase do parâmetro de ordem nos grãos  $i$  e  $j$ , respectivamente.  $A_{ij}$  é uma variável de acoplamento associada com o potencial vetor  $\mathbf{A}$ , e é dada pela integral de linha calculada entre os grãos  $i$  e  $j$ , assim [61]:

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (\text{C.2})$$

onde  $\phi_0$  é o quantum de fluxo magnético.



A principal dificuldade para o tratamento do Hamiltoniano C.1, é a desordem que se manifesta tanto nos acoplamentos  $J_{ij}$  quanto nos fatores de fase  $A_{ij}$ . Uma abordagem analítica simples deste problema é apresentada na referência [61], onde se apresenta uma extensão do modelo de Abrikosov a supercondutores do tipo II inhomogêneos. Nesta referência, os autores consideram o acoplamento  $J_{ij}$  como sendo uma constante. A partir dessa consideração, a magnetização de um arranjo de grãos supercondutores fracamente acoplados, na presença de um campo magnético, e localizados sobre os pontos de uma rede hipercúbica com parâmetro de rede  $a$  é calculada. O desordem e a frustração são introduzidos através dos fatores de fase  $A_{ij}$ . A expressão obtida para a magnetização é dada por:

$$M = \frac{1}{4} \frac{k_B T}{a \phi_0} \frac{T}{T_c} \left( \frac{dT_c}{df} \right) \langle |z|^2 \rangle, \quad (\text{C.3})$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $f = \frac{Ha^2}{\phi_0}$  e  $\langle |z|^2 \rangle = c^2 \langle |\psi|^2 \rangle$ ;  $c^2$  é um parâmetro cuja magnitude é inferior à unidade. Em primeira aproximação,  $\langle |z|^2 \rangle \sim (T_c - T)/T_c$ .

Supondo que  $T_c$  varia com o campo segundo a linha de Almeida-Thouless, característica da linha de irreversibilidade em supercondutores granulares<sup>1</sup>, se tem

$$T_c(0) - T_c(f) \sim f^{2/3}. \quad (\text{C.4})$$

Substituindo a forma de  $f$  e derivando, a magnetização fica dada, mais explicitamente, por:

$$M = -\frac{1}{6} \frac{T^2}{T_c} \frac{\langle |z|^2 \rangle}{\phi_0^{2/3} a^{5/3}} \frac{1}{\sqrt[3]{H}}. \quad (\text{C.5})$$

Definindo-se a função  $A = \frac{1}{6} \frac{T^2}{T_c} \frac{\langle |z|^2 \rangle}{\phi_0^{2/3} a^{5/3}}$ , e substituindo a magnetização na eq. 1.21, se obtém a contribuição da granularidade à densidade de energia cinética, ou seja:

$$E_k = -MB = -\mu_0 M^2 - \mu_0 M H \quad (\text{C.6})$$

$$= -\frac{\mu_0 A^2}{H^{2/3}} + \mu_0 A H^{2/3}. \quad (\text{C.7})$$

Portanto:

$$\frac{E_k}{\mu_0 H} = -\frac{\mu_0^{5/3} A^2}{(\mu_0 H)^{5/3}} + \frac{\mu_0^{1/3} A}{(\mu_0 H)^{1/3}}. \quad (\text{C.8})$$

Agora, como  $\langle |z|^2 \rangle$  é considerado muito pequeno, a magnitude de  $A$  é muito menor que a unidade. Assim, o primeiro termo da eq.C8 pode ser desprezado e obtém-se:

---

<sup>1</sup>Para arranjos supercondutores granulares,  $T_c(H) = T_{irr}(H)$

$$\frac{E_k}{\mu_0 H} \simeq \frac{Z}{\sqrt[3]{\mu_0 H}}, \quad (\text{C.9})$$

onde  $Z = \mu_0^{1/3} A \simeq \frac{T_c^2}{T_c} \langle |z|^2 \rangle \sim (1 - T/T_c)$ , que tende linearmente a zero em  $T = T_c$ , tal como o coeficiente do termo proporcional a  $\psi^2$  no funcional de energia livre de Ginzburg-Landau.

Se os grãos supercondutores forem suficientemente grandes, a contribuição da granularidade, eq. C.9, pode ser somada com o termo usual da teoria de Abrikosov, eq. 4.11, no limite em que o supercondutor é considerado efetivamente tridimensional. Assim, na discussão da seção 4.2.2, a energia cinética por unidade de campo magnético pode ser escrita como:

$$\frac{E_k}{\mu_0 H} \simeq \frac{H_{c2}}{2\kappa^2} + \frac{Z}{\sqrt[3]{\mu_0 H}}, \quad (\text{C.10})$$

onde o primeiro termo corresponde à contribuição dos vórtices de Abrikosov.

A figura 4.16 mostra que existe uma dependência linear do coeficiente  $Z$  com a temperatura. Esta variação, no caso das amostras Bi2212 estudadas nesta dissertação, é mostrada na Figura C.1, onde se observa que  $Z(T)$  extrapola aproximadamente para zero na temperatura crítica.

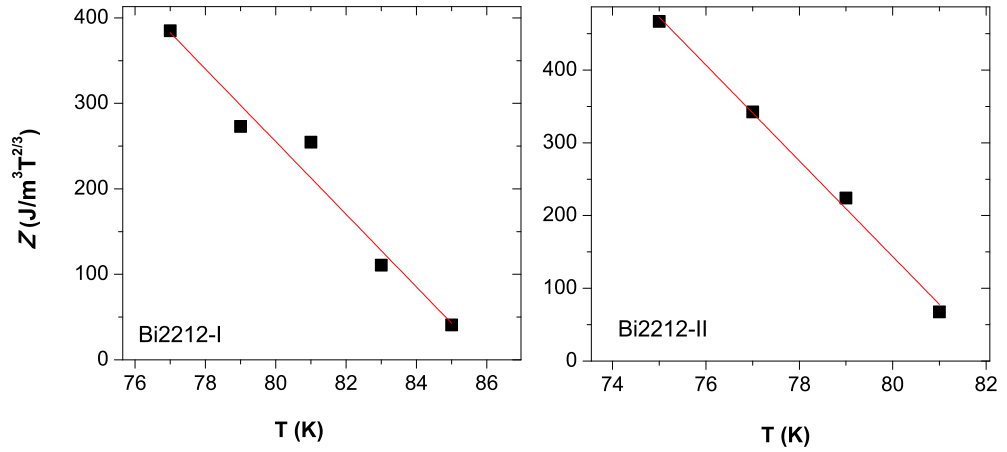


Figura C.1: Coeficiente  $Z$  da eq. 4.12 em função da temperatura para as amostras Bi2212-I (esquerda) e Bi2212-II (direita)

# Referências Bibliográficas

- [1] M. M. Doria. The kinetic energy of the condensate in the presence of an external applied. *J Supercond Nov Mag*, 22:235–238, 2009.
- [2] S. Salem-Sugui, M. M. Doria, A. D. Alvarenga, V. N. Vieira, P. F. Farinas, and J. P. Sinnecker. Average kinetic energy density of cooper pairs above  $T_c$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , and Nb. *Phys. Rev. B*, 76(13):132502, Oct 2007.
- [3] V. J. Emery and G. Reiter. Mechanism for high-temperature superconductivity. *Phys. Rev. B*, 38(7):4547–4556, Sep 1988.
- [4] J. E. Hirsch. Superconductors that change color when they become superconducting. *Physica C*, 201:347–361, Aug 1992.
- [5] H. J. Molegraf, C. Presura, D. van der Marel, P. H. Kes, and M. Li. Superconductivity-induced transfer of in-plane spectral weight in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . *Science*, 295:2239–2241, Mar 2002.
- [6] G. Deutscher, A. F. Santander-Syro, and N. Bontemps. Kinetic energy change with doping upon superfluid condensation in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 72(9):092504, Sep 2005.
- [7] M. M. Doria, J. E. Gubernatis, and D. Rainer. Virial theorem for ginzburg-landau theories with potential applications to numerical studies of type-II superconductors. *Phys. Rev. B*, 39(13):9573–9575, May 1989.
- [8] Michael Tinkham. *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill, Inc, 1996.
- [9] Charles Poole, Horacio Farach, Richard Creswick, and Ruslan Prozorov. *Superconductivity*. Academic Press Publications, 2007.
- [10] Michael Cyrot and Davor Pavuna. *Introduction to superconductivity and high  $T_c$  materials*. World Scientific Publications Co.Pte.Ltd, 1992.
- [11] M. M. Doria, S. Salem-Sugui, I. G. de Oliveira, L. Ghivelder, and E. H. Brandt. Average kinetic energy of the superconducting state. *Phys. Rev. B*, 65(14):144509, Mar 2002.

- [12] U. Klein and B. Pöttinger. Virial theorem and Abrikosov's solution of the Ginzburg-Landau equations. *Phys. Rev. B*, 44:7704–7707, Oct 1991.
- [13] A. A. Abrikosov. On the magnetic properties of superconductors on the second group. *Sov. Phys. JETP*, Dec 1957.
- [14] Anthony Santoro. *High temperature superconductivity*. Springer-Verlag, 1990.
- [15] R. M. Hazen. Perovskites. *Scientific American*, 258(6):52–61, Jun 1988.
- [16] P. A. Sterne and C. S. Wang. Higher  $T_c$  through metallic inter-layer coupling in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ . *J. Phys. C*, 21(L949):949–955, Jul 1988.
- [17] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x=0.05-0.12$ ) with  $T_c=26$  K. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(11):3296–3297, Feb 2008.
- [18] K. Ishida, Y. Nakai, and H. Hosono. To what extent iron-pnictides new superconductors have been clarified: a progress report. *J. Phy. Soc. Jpn.*, 78(6):062001, Jun 2009.
- [19] A. Yamamoto, J. Jaroszynski, C. Tarantini, L. Balicas, J. Jiang, and Guerevich A. Small anisotropy, weak thermal fluctuations and high field superconductivity in Co-doped iron pnictide  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . *App. Phy. Lett.*, 94(062511), Feb 2009.
- [20] C. Day. Iron based superconductors. *Physics today*, pages 36–40, Aug 2009.
- [21] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt. Superconductivity at 38 K in the iron arsenide  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . arXiv:0805.4630, Jul 2008.
- [22] A. S. Sefat, R. Jin, A. mcGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus. Superconductivity at 22 K in Co-doped  $\text{BaFe}_2\text{As}_2$  crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 101(117004), Sep 2008.
- [23] F. Ning, K. Ahilan, Imai T., and A. S. Sefat. Co and As NMR investigation of electron doped high  $T_c$  superconductor  $\text{BaFe}_{1.8}\text{Co}_{0.2}\text{As}_2$  ( $T_c=22$  K). *J. Phy. Soc. Jpn.*, 77(10):103705, Oct 2008.
- [24] K. Haule, J. H. Shim, and G. Kotliar. Correlated electronic structure of  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 100:226402, Jun 2008.
- [25] R. H. Liu, T. Wu, G. Wu, and H. Chen. A large iron isotope effect in  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Nature*, 459:64–67, May 2009.
- [26] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . *Phys. Rev. Lett.*, 101:057003, Jul 2008.

- [27] William D. Callister. *Materials science and engineering: an introduction 5 ed.* John Wiley and Sons. Inc., 1999.
- [28] D. Soh and Z. Fan. Study on ybbacuo superconductor of  $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-BaCO}_3\text{-CuO}$  system. *Physica C*, 337(1-4):292–296, Jul 2000.
- [29] Camila María Lapa. *Produção e desenvolvimento de cerâmicas Tungstão perovskitas complexas para componentes cerâmicos de sensores de temperatura de poços de petróleo.* 2004.
- [30] Eduardo Matzenbacher Bittar. *Estudo das propriedades magnéticas dos novos compostos intermetálicos de terras raras.* 2006.
- [31] Cris Adriano. *Efeitos da substituição química nos diagramas de fases dos férmions pesados  $\text{Ce}_2\text{MIn}_8$  ( $M=\text{Rh}$  e  $\text{Ir}$ ).* 2009.
- [32] Thales Macedo Garitezi. *Magnetismo e supercondutividade em novos compostos intermetálicos a base de  $\text{FeAs}$ .* 2011.
- [33] S. Maguire and Barron A. Theory of a superconductor quantum interference device. *Conexions module m22750*, 1.3, 2009.
- [34] R. Kleiner, D. Koelle, F. Ludwing, and J. Clarke. Superconducting quantum interference devices: state of art and applications. *Proceedings of the IEEE*, 92(10):1534–1548, Oct 2004.
- [35] M. G. Castellano. Macroscopic quantum behavior of superconducting quantum interference devices. *Fortschr. Phys.*, 51(4-5):288–294, Apr 2003.
- [36] Instituto de ciencia de materiales de Madrid. Magnetómetro tipo SQUID, <http://www.icmm.csic.es/pomt/squid.htm>, 2001.
- [37] Mike McElfresh. *Fundamentals of magnetism and magnetic measurements.* Purdue University, 1994.
- [38] J. A. Osborn. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Phys. Rev.*, 67(11,12):351–357, Jun 1945.
- [39] F. T. Dias, V. N. Vieira, P. Rodrigues Jr., X. Obradors, P. Pureur, and J. Schaf. Correlation between the magnetic irreversibility limit and the zero resistance point in different granular  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors. *Phys. Rev. B*, 77(134503), Apr 2008.
- [40] J. R. de Almeida and D. J. Thouless. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. *J. Phys. A.*, 11(5):983–990, Dec 1978.
- [41] M. Gabay and G. Toulouse. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. *Phys. Rev. Lett.*, 47(3):201–204, Jul 1981.

- [42] P. Rodrigues Jr., J. Schaf, and P. Pureur. Field and oxygen dependence of the magnetic irreversibility line in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Phys. Rev. B*, 49(15292):292–298, Jun 1993.
- [43] A. Kortyka, R. Puzniak, A. Wisniewski, H. W. Weber, C.Y. Tang, X. Yao, and K. Conder. Irreversibility line and anisotropy of  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  with varying oxygen content. *Physica C*, 470:217–218, 2010.
- [44] M. M. Doria and S. Salem Sogui Jr. Fluctuations above  $T_c$  and the kinetic energy of Cooper pairs in  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  and  $\text{Pb}_{0.55}\text{In}_{0.45}$ . *Phys. Rev. B*, 78, 2008.
- [45] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, and J. Z. Liu. Magnetic measurements of the upper critical field of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 62:1908–1911, Apr 1989.
- [46] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur. Vortices in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 66:1125–1388, Oct 1994.
- [47] B. Kalta, A. Pattanaik, P. Nayac, and K. K. Nanda. A note on magnetization of high temperature superconductors (YBCO, BSCCO) in mixed state. *Physica C*, 471:1664–1668, Sep 2011.
- [48] K. K. Nanda. Field dependence of specific heat in the mixed state of YBCO. *Physica C*, 245:341–346, Sep 1995.
- [49] Z. Hao and J. R. Clem. Limitations of the London model for the reversible magnetization of type-II superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 67:2371–2374, Oct 1991.
- [50] V. G. Kogan, A. Gurevich, J. H. Cho, D. C. Johnston, M. Xu, J. R. Thompson, and A. Martynovich. Nonlocal electrodynamics and low-temperature magnetization of clean high- $\kappa$  superconductors. *Phys. Rev. B*, 54:12386–12396, Nov 1996.
- [51] F. Zuo, S. Khizroev, Xiuguang Jiang, J. L. Peng, and R. L. Greene. Josephson decoupling in single crystal  $\text{NdCeCuO}$  superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1746–1749, Mar 1994.
- [52] V. N. Vieira and Schaf J. Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals: Bose-glass and vortex-glass features. *Phys. Rev. B*, 65, 2002.
- [53] K. A. Müller, M. Takashige, and J. G. Bednorz. Flux trapping and superconductive glass state in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}\text{Ba}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 58:1143–1146, Mar 1987.
- [54] K. Inoue, S. Kawamata, and K. Okuda. Magnetic anisotropy of high- $T_c$  superconductors Bi-2201 and Bi-2212 with various interlayer coupling. *Bulletin of Osaka Prefecture university*, 45:17–20, 1996.

- [55] Y. Yeshurun, A. P. Malozemoff, and T. K. Worthington. Magnetic properties of YBCO and BSCCO crystals: a comparative study of flux creep and irreversibility. *Cryogenics*, 29:258–262, Mar 1989.
- [56] J. Mosqueira, E.G. Miramontes, C. Torrón, J. A. Campá, I. Rasines, and F. Vidal. Thermal fluctuation effects on the magnetization above and below the superconducting transition in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  crystals in the weak magnetic field limit. *Phys. Rev. B*, 53:15272–15280, Jun 1996.
- [57] L. N. Bulaevskii, S. V. Meshkov, and D. Feinberg. Evaporation of a single vortex line in a weakly coupled multilayered superconductor. *Phys. Rev. B*, 43:3728–3731, Feb 1991.
- [58] A. Junod, J. Geenoud, G. Triscone, and T. Schneider. Crossing point of the magnetisation in high-temperature superconductors. *Physica C*, 294:115–121, 1998.
- [59] L. N. Bulaevskii, M. Ledvij, and V. G. Kogan. Fluctuations of vortices in layered high- $T_c$  superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 68:3773–3776, Jun 1992.
- [60] K. M. Lang, V. Madhavan, J. E. Hoffman, E. W. Hudson, H. Eisaki, S. Ushida, and J.C. Davis. Imaging the granular structure of high  $t_c$  superconductivity in underdoped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . *Nature*, 415:412–416, Jan 2002.
- [61] T. Schneider, D. Würtz, and R. Hetzel. Magnetic properties of weakly coupled superconducting grains. *Z. Phys. B*, 72:1–6, Mar 1988.
- [62] N. Nakamura, G. D. Gu, and N. Koshizuka. Field induced 3d to 2d crossover of shielding current path in  $\text{bi}2212$ . *Phys. Rev. Lett.*, 71:915–918, Aug 1993.
- [63] N. Chikumoto, M. Konczykowski, N. Motohira, and A. P. Malozemoff. Flux-creep crossover and relaxation over surface barriers in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 69:1260–1263, Aug 1992.
- [64] P. G. de Gennes. *Superconductivity of metals and alloys*. Addison Wesley Publishing Co., Inc, 1989.
- [65] V. G. Kogan, M. M. Fang, and Sreeparna Mitra. Reversible magnetization of high- $T_c$  materials in intermediate fields. *Phys. Rev. B*, 38:11958–11961, Dec 1988.
- [66] J. R. Clem. Granular and superconducting-glass properties of the high temperature superconductors. *Physica C*, 153-155:50–55, 1988.