



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

BR 92 29141

INIS-BR-2925

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ESTUDO DAS
PROPRIEDADES ELÉTRICAS, MAGNÉTICAS E
TÉRMICAS DO SUPERCONDUTOR DE ALTO T_c
POLICRISTALINO $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$**

MARCOS TADEU D'AZEREDO ORLANDO

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientador: Dr. Laercio Gomes

São Paulo

1991

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS,
MAGNÉTICAS E TÉRMICAS DO SUPERCONDUTOR
DE ALTO T_c POLICRISTALINO $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_{7-x}$**

MARCOS TADEU D'AZEREDO ORLANDO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau de
Mestre na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear.**

ORIENTADOR : DR. LAERCIO GOMES

**SÃO PAULO
1991**

*Dedico este trabalho a :
meus pais e a família Sawaya
(Marilda, Rubens e Nelson).*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas e instituições que proporcionaram os meios para que este trabalho pudesse ser realizado e de modo especial:

ao Dr. Laércio Gomes por sua orientação e apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho;

à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão e manutenção da bolsa durante o desenvolvimento deste trabalho;

ao Dr. Reginaldo Muccillo pelo fornecimento das amostras de BiSrCaCuO.

ao Eng. Gessé Eduardo Calvo Nogueira pelo projeto dos amplificadores necessários para se conseguir resolução suficiente na aquisição dos dados pelo computador e pelo apoio geral na parte instrumental.

ao colega Edison Puig Maldonado pelas seções de discussão e pelo desenvolvimento dos programas de computador que auxiliaram os cálculos e gráficos deste trabalho;

à pesquisadora Tânia Grigoletto pelas determinações das quantidades de oxigênio das amostras.

ao pesquisador Luis Galego Martinez pelos difratogramas de raio-x.

a todos os colegas, funcionários e professores do IPEN, do IFUSP, do IFQSC-USP, da UNICAMP e do IFT (UNESP) que colaboraram com o desenvolvimento deste trabalho;

ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo oferecimento de suas instalações para o desenvolvimento deste trabalho, na pessoa do Sr. Superintendente Dr. Spero Penha Morato.

à FINEP pelo apoio financeiro.

**" The consensus is that there is absolutely no consensus
on the theory of high-Tc superconductivity. "**

**Philip W. Anderson
Physics Today, June 1991**

**CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
ELETRICAS, MAGNETICAS E TERMICAS DO SUPERCONDUTOR
DE ALTO T_c POLICRISTALINO $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$**

Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando

RESUMO

Foram construídos e calibrados quatro sistemas de caracterização física de supercondutores de alto T_c, com coleta de dados automatizada, com os quais foi possível reproduzir resultados recentes da literatura sobre a susceptibilidade AC, resistividade (AC), calor específico e difusividade térmica para o composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \cong 0,15$) na forma de cerâmica (ou policristalina). Nosso estudo mostrou que essas cerâmicas apresentam uma orientação preferencial dos grãos na qual o eixo "c" do composto alinha-se paralelamente à direção de compactação do pó (antes da sinterização). A correlação entre os resultados oriundos das quatro técnicas, para pastilhas que apresentavam mesma densidade e estequiometria de oxigênio, mostrou uma forte influência da região intergrãos no comportamento magnético da amostra. Essa influência pode ser descrita pelo modelo de J.R.Clem e pela proposição de Malozemoff para o comportamento coletivo dos fluxóides.

PHYSICAL CHARACTERIZATION AND STUDY OF THE ELECTRICAL
MAGNETIC AND THERMAL PROPERTIES OF THE CERAMIC
HIGH T_c SUPERCONDUCTOR $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando

ABSTRACT

It was built four systems for physical characterization of high T_c superconductors, with data acquisition by computer, and recent results on AC susceptibility, AC resistivity, specific heat and thermal diffusivity of the $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x \cong 0.15$) compound, in a ceramic form, could be reproduced. Our study pointed that those ceramics exhibit a preferential orientation of the grains, being the "c" axis of the compound parallel to the compression direction. The study of this material in the four different technics, for samples with same density and oxygen stoichimetry, has pointed also that its magnetic behavior is strongly influenced by the intergrain region. This influence can be described by the Clem model for the intergrain region and by the Malozemoff proposition for the fluxoids collective behavior.

INDICE

página

Capítulo 1

Introdução.....	1
-----------------	---

Capítulo 2

2. Teoria

2.1 Uma breve história até os óxidos supercondutores.....	5
2.2 Teorias fenomenológicas da supercondutividade.....	9
2.3 Os fundamentos da teoria microscópica da supercondutividade.....	18

Capítulo 3

3. Características das amostras

3.1 Escolha do composto.....	24
3.2 Características do composto de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$	24
3.3 Técnica de produção.....	26
3.4 Características de uma pastilha sinterizada.....	27
3.5 Caracterização estrutural (raio - X).....	28
3.6 A estequiometria do Oxigênio.....	33

Capítulo 4

4 Caracterização física dos supercondutores tipo $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

4.1 Resistividade AC

4.1.1 Conceitos iniciais.....	36
4.1.2 Arranjo experimental.....	37
4.1.3 Calibração do sistema.....	40
4.1.4 Resultados obtidos.....	41
4.1.5 Observações sobre a resistividade.....	43
4.1.6 Correlação com a teoria BCS.....	46
4.1.7 Considerações sobre o efeito Hall.....	47
4.1.8 Cálculo dos parâmetros do supercondutor $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$	49
4.1.9 Comentários sobre as características do composto.....	50

4.2	Susceptibilidade AC	
4.2.1	Conceitos iniciais.....	52
4.2.2	Arranjo experimental.....	54
4.2.3	Dados obtidos.....	57
4.2.4	A correlação entre X e ρ	71
4.3	Calor específico	
4.3.1	Conceitos iniciais.....	75
4.3.2	Arranjo experimental.....	77
4.3.3	Procedimento para efetuar a medida.....	79
4.3.4	Resultados obtidos.....	81
4.3.5	Resultados da literatura sobre o calor específico....	83
4.4	Difusividade	
4.4.1	Conceitos iniciais.....	86
4.4.2	Descrição do método.....	88
4.4.3	Arranjo experimental.....	90
4.4.4	Resultados obtidos.....	92
4.4.5	Correlação entre $\alpha(T)$, $\rho(T)$, $X''(T)$ e $X'(T)$	94

Capítulo 5

5. Comentários, análises e sugestões

5.1 Sobre a implementação das técnicas

5.1.1	Calor específico.....	101
5.1.2	Difusividade térmica.....	101
5.1.3	Resistividade AC.....	102
5.1.4	Susceptibilidade AC.....	102

5.2 Sobre as propriedades físicas

5.2.1	Os novos supercondutores de alto T_c	103
5.2.2	O composto $Y_{1-x}Ba_xCu_9O_{7-x}$	104

6.	Bibliografia.....	107
-----------	--------------------------	------------

1 Introdução

Muitos especialistas acreditam que a descoberta das novas cerâmicas supercondutoras pode ser comparada à descoberta dos lasers. O significado dessa descoberta foi enfatizado através da concessão do prêmio Nobel aos pesquisadores K. Müller e J. Bednorz.

Supercondutores podem ser utilizados na construção de solenóides capazes de produzir campos da ordem de 10 T. Além disso, esses supercondutores podem revolucionar a tecnologia de confecção de microcircuitos. Já existe um projeto da NASA que prevê a utilização desses novos compostos em laboratórios orbitais que mantenham um de seus lados permanentemente não iluminado pelo sol.

Sabe-se hoje que uma das maiores aplicações práticas da supercondutividade foi o desenvolvimento de aparelhos de ressonância magnética nuclear (RMN). Tais aparelhos geram imagens que possibilitam a formulação de diagnósticos das mais variadas doenças. Esse tipo de diagnóstico é feito de forma não ofensiva ao organismo humano [1].

A era da supercondutividade de alto T_c foi iniciada em 17 de abril de 1986 com um pequeno artigo intitulado "Possible High T_c Superconductivity in Ba - La - Cu - O System" escrito por J.G. Bednorz e K.A. Müller [2]. Esse artigo foi publicado no Jornal de Física da Alemanha Ocidental (Zeitschrift für Physik) mencionando o aumento da temperatura crítica para 35 K. Considerando os 10 anos passados de esforços concentrados, que elevaram a temperatura crítica de 18.1 à 23.2 K, fica fácil compreender a existência de certa desconfiança na veracidade do artigo publicado por Bednorz. No final de 1986 essa desconfiança desapareceu, sendo substituída por uma euforia com os primeiros resultados obtidos por Cava et al [3] em sistemas de La Sr Cu que apresentavam temperaturas críticas próximas de 40 K.

Em 18 de março de 1987, durante o encontro anual promovido pela American Physical Society (APS) em New York, foi realizada uma sessão de discussão especial sobre a supercondutividade de alto T_c . Essa reunião iniciou-se às 19:30 h e terminou às 3:15 h do dia seguinte. Havia 3000 participantes nessa reunião, sendo que 1200 estavam dentro do auditório e as demais assistiam através de monitores de televisão instalados em outras dependências do hotel. Havia tanto entusiasmo que muitos cientistas denominaram a esse encontro como o "Woodstock da Física" [4].

A mais importante observação obtida sobre os sistemas de $(La,Ba)_2CuO_4$ foi feita por Chu e Wu [5]. Esses pesquisadores perceberam que a relação dT_c/dP (variação de T_c com a pressão) era muito grande e significativa. Este fato sugeria a possibilidade do aumento da temperatura crítica através do aumento da pressão interna. Um incremento de pressão interna poderia ser introduzido no sistema através do aumento da diferença de tamanho entre os átomos A-B no composto $A B Cu O$. Essas especulações foram confirmadas com a descoberta de composto $Y_1 Ba_2 Cu_3 O_7$ [6] ($T_c \approx 90 K$).

Uma nova família de óxidos supercondutores $(Sr_{1-x} Bi_x)_2 Cu_2 O_{7+x}$ com $T_c \approx 22 K$ foi obtida na metade de 1987 [7]. Os autores sugeriram que essa nova estrutura envolvida poderia ser relacionada a de uma perovskita. Baseados nessa descoberta Maeda et al [8] sinterizaram um novo composto denominado $BiSrCaCuO$, com $T_c \approx 110 K$, no começo de 1988. Durante esse mesmo ano vários centros de pesquisa (entre eles o IPEN) já produziam as primeiras pastilhas sinterizadas de $BiSrCaCuO$ [9].

Continuando a escalada de temperaturas, em 1989 Z.Z.Sheng & A.M.Hermann obtiveram um $T_c \approx 125 K$ para o composto $TlBaCaCuO$ [10].

Pode-se avaliar a evolução ocorrida na supercondutividade, observando a figura 1 (página 3). A taxa de variação da temperatura crítica com o tempo apontava a chegada em temperaturas como 90 K apenas em 2130 D.C. .

Exceto para a difusividade térmica, todas as demais técnicas de caracterização estão limitadas em intervalos de temperatura de 77 K até 300 K. Tais técnicas acham-se especificadas abaixo:

- 1 - Medidas da susceptibilidade magnética ac utilizando baixas intensidades de campo magnético (0,05 A/m até 50,0 A/m).
- 2 - Medidas de resistividade ac utilizando baixas correntes (5 μ A até 10 mA).
- 3 - Medidas de difusividade térmica através da técnica Flash [12].
- 4 - Medidas de calor específico utilizando um criostato e uma chave térmica.

Para facilitar a inteligência do leitor, o estudo foi dividido de tal forma que, a cada técnica utilizada associa-se a discussão sobre propriedade física correspondente. Cada item relacionado a uma determinada propriedade possui conclusões parciais sobre o comportamento físico desses novos supercondutores cerâmicos.

As características construtivas de cada aparato desenvolvido acham-se descritas no item relacionado à propriedade física estudada.

Os difratogramas de raio-X usados neste estudo foram feitos pelo pesquisador Luiz Galego Martinez (IPEN). A análise da estequiometria do oxigênio nos compostos foi efetuada pela pesquisadora Tânia Gricoletto (IPEN).

As amostras utilizadas foram fornecidas pelo Dr. Reginaldo Muccillo da Divisão de Cerâmicas do IPEN.

2 Teoria

2.1 Uma breve história até os óxidos supercondutores.

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto em 1911 por Kamerlingh Onnes no primeiro laboratório de criogenia do mundo. Onnes verificou que a resistência elétrica do mercúrio desaparecia, quando a amostra era resfriada abaixo de $T = 4,3$ K. A esse fenômeno deu-se o nome de supercondutividade [13].

Alguns experimentos realizados nessa época mostravam que a supercondutividade em metais desaparecia, quando a amostra era aquecida além de uma determinada temperatura. Tal temperatura variava de material para material. A essa temperatura deu-se o nome de temperatura crítica (T_c).

Após vários anos de pesquisa, montou-se uma tabela na qual eram encontrados vários elementos e suas temperaturas críticas. Nessa tabela notava-se que as maiores temperaturas encontradas para elementos puros achava-se em torno de $T_c \approx 10$ K.

A quase totalidade dos elementos que apresentam o estado supercondutor fazem parte de várias séries dos elementos de transição [14]. Matthias [15] relacionou em seu trabalho a dependência de T_c (temperatura crítica) com o número de elétrons de valência (N_v), encontrando dois picos em $N_v = 5$ e $N_v = 7$.

Com o objetivo de aumentar a temperatura crítica, iniciou-se a busca de novos compostos sólidos combinando elementos de transição com outros elementos da tabela periódica. Matthias e seus colaboradores [16] conseguiram elevar o T_c para ≈ 13 K, utilizando uma solução sólida de Nb_3Al e Nb_3Se . Cabe aqui lembrar que uma solução sólida é um arranjo randômico de átomos em um sítio da rede cristalina.

Estudos sistemáticos foram feitos no sentido de mapear esses novos compostos. As investigações atingiam desde soluções sólidas até a criação de polímeros. A conclusão que se obtinha até a década de 70 era que a temperatura crítica aumentava de acordo com o aumento do número de elétrons de valência (N_v).

A temperatura crítica mais alta encontrada até então fora obtida em compostos denominados intermetálicos A-15 (A_3B). Um re-

presentante típico desses compostos é o Nb_3Ge .

A célula unitária de uma estrutura A-15 contém dois átomos do tipo B e seis átomos do tipo A. Para facilitar sua visualização desenhou-se na figura 2 uma representação esquemática dessa célula unitária.

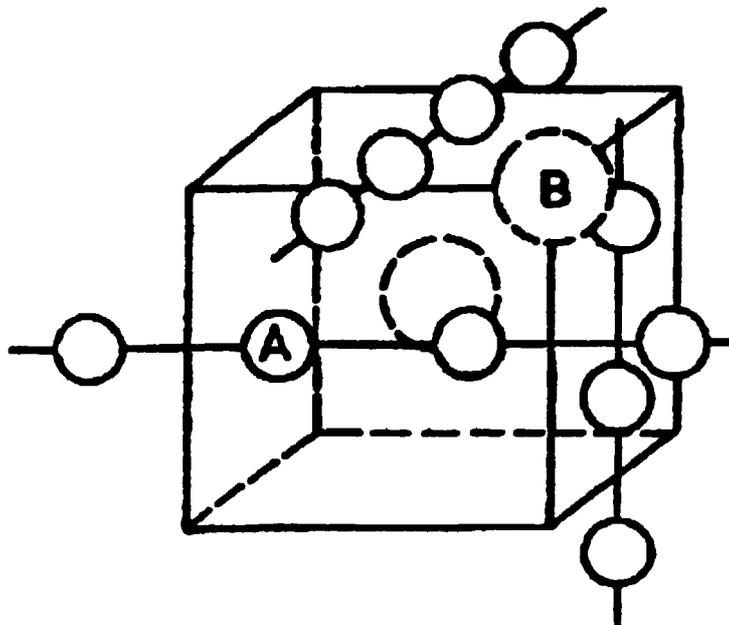


Fig.2- Representação esquemática de uma célula do composto A-15 (A_3B) [16].

O átomo A é sempre um elemento de transição, sendo em alguns casos o átomo B também um elemento da família do átomo A.

Pode-se descrever a estrutura A-15 como sendo uma rede cúbica de corpo centrado formada pelo átomo B na qual pares de átomos A ocupam as faces da referida rede. Esses átomos A arranjam-se de maneira linear e paralela aos eixos x,y e z. Tal disposição forma uma cadeia de átomos A. Esses compostos são denominados binários ou pseudo-binários. A principal característica desses compostos é que eles não apresentam o efeito isotópico, ou seja, quando A ou B são substituídos por um de seus isótopos não ocorre variação da temperatura crítica.

Após sessenta e um anos de intensas pesquisas levando a temperatura crítica de 4 K para 23,2 K, muitos pesquisadores acreditavam ser impossível a existência de supercondutividade acima de 30 K. Matthias, um proeminente pesquisador na área de síntese de novos compostos, morreu acreditando nessa

constatação.

Em 1971 R. Chevrel [17] modifica a dinâmica das pesquisas com a descoberta da supercondutividade numa família de sulfetos ternários. Esses compostos (denominados fases de Chevrel) apresentavam a fórmula unitária geral como $A_x M_o B_8$ (onde x é geralmente 1 , B é um calcogênio e A pode ser praticamente qualquer elemento).

Em 1975 Sleight et al [18] descobrem uma transição supercondutora no composto $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$. Tal composto é considerado pseudo-ternário. Hikata et al [19] trabalharam nesse composto obtendo supercondutores na estequiometria mostrada na figura 3 abaixo.

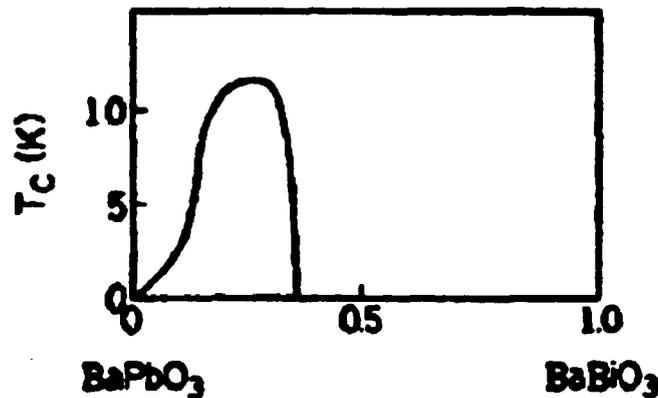


Fig.3 - Gráfico da variação do T_c versus composição estequiométrica do composto. O abscissa representa a variação de x na fórmula unitária $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$.

Estudos efetuados por Than et al [20] mostraram que ao máximo da temperatura crítica do composto, representado na fig.3, estava associada uma baixa concentração de portadores de carga $\approx 3 \times 10^{21}$ elétrons por mol de f.u. . Essa baixa concentração apresentava o nível de Fermi na metade da banda d. Como essa banda apresenta alta densidade de estados, a interação elétron-fônon é favorecida. Ao mudar a estequiometria do composto para $x \geq 0.5$ o nível de Fermi sobe, favorecendo a interação forte entre elétrons . Essa interação inibe o acoplamento entre os elétrons via um fônon.

Masaki et al [21] verificaram que a temperatura crítica do composto, representado na figura 3, aumentava com o aumento da população do modo vibracional 100 cm^{-1} . A observação de Masaki et

al comprovava que, apesar de não existir o efeito isotópico, um fônon mediava a interação entre os elétrons.

Esses trabalhos levaram Bednorz e Müller a pensar que, baseados na teoria BCS, poder-se-ia aumentar o T_c se a densidade de níveis eletrônicos fosse incrementada. Dessa forma, mantendo-se a densidade de portadores, aumentar-se-ia a interação elétron-fônon. Neste caso λ (constante de acoplamento elétron-fônon) aumentaria.

O fato que mais chamou a atenção de Bednorz e Müller na descoberta de Sleight et al (fig.3) era a possível forma estequiométrica do composto ($BaBi^{+3}Bi^{+5}O_9$). Eles consideraram que ao se adicionar $BaPb^{+4}O_9$ junto com uma deficiência de oxigênio, ocorreria uma mudança na razão Bi^{+5}/Bi^{+3} .

Valendo-se dos estudos efetuados por Michel et al [22], que examinava a valência mista do cobre (Cu^{+2} , Cu^{+3}) em compostos a base de óxidos de Cobre, Lantâneo e metais alcalinos terrosos, Bednorz e Müller começaram a investigar a possibilidade da composição acima apresentar características supercondutoras. O estudo culminou com seu trabalho pioneiro [2].

2.2 Teorias fenomenológicas da supercondutividade

Até 1933 considerava-se que um supercondutor poderia ser tratado somente através das equações de Maxwell. A única condição necessária a ser considerada era a condutividade infinita do estado supercondutor. Procedendo dessa forma obter-se-ia a seguinte solução para o campo magnético B dentro de um supercondutor :

$$\dot{B}(z) = \dot{B}(0) \cdot \exp(-z/\lambda) \quad (z > 0) \quad (2.2.1)$$

considerando o campo magnético aplicado perpendicular ao eixo z e contido no plano x,y. Tal campo acha-se posicionado paralelamente a superfície de contorno da região supercondutora.

Somente vinte anos depois da descoberta de Onnes verificou-se que a equação (2.2.1) era uma solução oriunda de uma condição necessária mas não suficiente. Essa constatação teve origem na descoberta do efeito Meissner por Meissner e Ochsenfeld [23]. Eles estabeleceram que um diamagnetismo ideal deveria ser associado ao comportamento determinante do estado supercondutor. Portanto, a condutividade infinita seria uma consequência desse comportamento.

Uma das primeiras teorias fenomenológicas da supercondutividade foi proposta em 1934 por Gorter e Casimir [24]. Usando o conceito de dois fluidos (um supercondutor e outro normal) eles descreveram a transição supercondutora . Tal transição seria considerada de segunda ordem. O campo crítico seria determinado através da energia magnética por volume ($\mu_0 H_c^2/2$). Essa energia seria igual à diferença de energia livre entre o estado supercondutor e o estado normal.

A primeira teoria que descrevia a eletrodinâmica de um supercondutor foi proposta pelos irmãos F. e G. London [25]. Essa teoria baseava-se em observações experimentais das propriedades diamagnéticas de supercondutores metálicos (Efeito Meissner). Assumindo que dentro de um supercondutor massivo o campo magnético B é nulo ($\nabla \cdot B / \partial t = 0$) eles promoveram avanços no entendimento da fenomenologia do estado supercondutor. Com essa hipótese eles criaram uma relação local entre a densidade de

corrente supercondutora $J_s(r)$ e o potencial vetor do campo magnético $A(r)$. Essa relação acha-se representada abaixo :

$$J_s(r) = - (n_s e^2 / m^*) A(r) \quad (2.2.2)$$

onde " n_s " representa a densidade de elétrons supercondutores, " e " é a carga do portador e " m^* " é a massa do portador. Admitindo mais uma equação,

$$d J_s / d t = (n_s e^2 / m^*) E \quad (2.2.3)$$

eles criaram o que hoje se conhece como as equações de London.

Considerando a quarta equação de Maxwell e lembrando que $H = \text{rot } A$, verifica-se o decaimento exponencial da intensidade do campo magnético a partir da superfície da amostra. Para o caso de um campo magnético contido no plano x,y e perpendicular a z a solução fica :

$$B(z) = B(0) \exp(-z / \lambda_L) \quad (2.2.4)$$

onde $\lambda_L = (m / \mu_0 n_s e^2)^{1/2}$. Essa distância foi batizada como profundidade de penetração de London. Existe uma ressalva a ser feita aqui : dado que London considerou uma amostra no estado supercondutor à temperatura zero, tal distância estaria associada a essa temperatura ($\lambda_L \equiv \lambda(0) \equiv \lambda_0$). A variação da profundidade de penetração com a temperatura é descrita na relação abaixo :

$$\lambda_L(T) = \lambda_L(0) / [1 - (T/T_c)^4]^{-1/2} \quad (2.2.5)$$

Em 1953 Pippard [26] sugeriu que o comportamento de um supercondutor seria controlado por uma interação de longo alcance (chamado de comprimento de coerência). Neste caso, o contorno entre as regiões supercondutora e normal não seria claramente definido, mas sim difuso. Com esse conceito, a densidade de portadores supercondutores deveria crescer gradualmente a partir da interface.

Com a explanação de Pippard, a relação local de London (2.2.2) seria contemplada quando $J_s(r)$ e $A(r)$ fossem funções que variassem lentamente com r . Porém, na maioria dos casos, $J_s(r)$

calculado em r depende dos valores de $A(r')$ nas vizinhanças de r . Neste caso, a relação deixaria de ser uma relação local. A descrição fenomenológica deste efeito foi proposta por Pippard [26] que usou a seguinte relação :

$$J_0(r) = -(1/\mu_0 \lambda_L^2 \xi_0) \int \exp [(r-r')/\xi] r' [r' \cdot A(r')] / r'^4 d^3 r' \quad (2.2.6)$$

Microscopicamente, ξ é interpretado como sendo o comprimento de coerência da função de onda supercondutora. Esse comprimento de coerência seria sensível a variações do livre caminho médio (Λ) e estaria relacionado a um comprimento de coerência intrínseco ξ_0 . Tal correlação proposta por Pippard acha-se abaixo:

$$1 / \xi = 1 / \xi_0 + 1 / \Lambda \quad (2.2.7)$$

London percebeu que sua teoria não considerava a energia devido a magnetização do estado supercondutor. Essa diferença causava uma previsão de energia livre negativa na região do contorno normal-supercondutor ($\sigma_L < 0$). London, entretanto, postulou a existência de uma energia adicional de superfície ($\sigma' > 0$) de origem não magnética. O estado supercondutor seria estável se $\sigma' + \sigma_L > 0$. Porém, no caso de ter-se $\sigma' + \sigma_L < 0$, oferecer-se-ia a possibilidade de descrever a penetração de campos magnéticos em ligas. Sendo assim ter-se-ia:

$$\sigma_{ns} = \mu_0 H_c^2 (\delta - \lambda) / 2 \quad (2.2.8)$$

O comprimento de coerência é um conceito usado para construir uma imagem sobre a origem da energia σ' na região de contorno da interface normal-supercondutora. Dado que a largura dessa interface se abre sobre uma distância da ordem do comprimento de coerência ξ , σ' pode ser associado a δ na expressão (2.2.8). Portanto para $\delta \cong \xi$ tem-se :

$$\sigma_{ns} = \mu_0 H_c^2 (\xi - \lambda_L(T)) / 2 \quad (2.2.9)$$

Uma das mais importantes teorias fenomenológica da supercondutividade surgiu em 1950 e foi proposta por Ginzburg e Landau

[27,28]. Eles trataram o caso de uma distribuição não uniforme de elétrons supercondutores em um metal. Eles iniciaram seus argumentos introduzindo uma quantidade para caracterizar o grau da supercondutividade em vários pontos do material. Essa quantidade foi chamada de " parâmetro de ordem " e denotado por $\psi(r)$. Esse parâmetro representa a influência da ordem no sistema.

Para entender essa quantidade é dado um exemplo a seguir; suponha que se queira empilhar caixas numa dada área. Se as caixas tiverem um formato cúbico, o lado do cubo utilizado para colocar uma caixa sobre a outra torna-se um parâmetro irrelevante (nulo).

Para o caso de elétrons em um supercondutor o parâmetro de ordem seria zero na região normal e unitário na região supercondutora, quando a temperatura for zero.

A teoria de Ginzburg-Landau foi baseada na hipótese de que alguns elétrons de condução de um metal no estado supercondutor formam um superfluido peculiar. Esse superfluido seria capaz de deslocar-se como um todo com uma velocidade $v(r)$. Nesse caso ter-se-ia a seguinte relação:

$$n_s = | \psi (r) |^2 \quad (2.2.10)$$

Com o aumento da temperatura, uma parte desses superelétrons " evaporariam " do estado condensado formando um gás fracamente excitado, que representaria o estado normal (este seria o outro fluido que estaria presente na amostra).

A relação (2.2.10) da teoria G-L implica numa dependência exclusiva da coordenada r . Isso quer dizer que se a densidade do superfluido for constante em todo o material (independente de r) existe uma pequena incerteza no momento desse fluido (estado coletivo dos elétrons).

Ginzburg e Landau [29] investigaram um caso unidimensional (a amostra supercondutora colocada entre dois planos) . Neste caso a função $\psi(r)$ e o potencial vetor, que determina a intensidade do campo magnético, são dependentes somente da coordenada z que é perpendicular a superfície de contorno. Além disso $\psi(r)$ e $A(r)$ devem satisfazer um conjunto de equações não lineares que são válidas em $(T - T_c) \ll T_c$. Essas equações foram reproduzidas a seguir :

$$d^2 \psi_0 / dz^2 = k^2 [(A^2 - 1) \psi_0 + \psi_0^3] \quad (2.2.11)$$

$$d^2 A / dz^2 = A \psi_0^2 \quad (2.2.12)$$

Foi assumido aqui que o potencial vetor $A(z)$ está contido ao longo do eixo x e que a intensidade do campo magnético $H_y(z=0) = dA_x / dz$ está posicionada diretamente ao longo do eixo y . As condições de contorno escolhidas foram as seguintes :

$$H_y(z=0) = H_0 \quad (\partial \psi_0 / \partial z)_{z=0} = 0$$

É importante ressaltar aqui que o parâmetro adimensional "k" é igual a razão entre a profundidade de penetração de London e o comprimento de coerência ξ ($k = \lambda_L / \xi$).

Ginzburg e Landau investigaram uma solução aproximada para o conjunto de equações (2.2.11) e (2.2.12) quando $k < 1$. Para este caso tem-se,

$$\psi_0 = 1 - \varphi \quad , \quad \varphi \ll 1 \quad , \quad k < 1$$

que quando substituído nas equações (2.2.11) e (2.2.12), desprezando os termos φ^2 e φA , fornece o seguinte conjunto de novas equações,

$$d^2 \psi_0 / dz^2 = k^2 (A^2 - 2\varphi) \quad , \quad d^2 A / dz^2 = A$$

que tem por solução :

$$\psi_0 = 1 + [k H_0^2 / (2-k^2)(2)^{1/2}] / [(k/(2)^{1/2}) e^{2z} - e^{-kz(2)^{1/2}}] \quad (2.2.13)$$

Essa solução é inadequada quando $k > 1 / (2)^{1/2}$, pois nesse caso a função de onda apresenta um gradiente diferente de zero na região de interface entre a região normal e supercondutora.

No seu trabalho, Ginzburg e Landau determinaram numericamente que $\sigma_{ns} = 0$ quando o parâmetro $k = 0.707$. Quando $k < 0.707$ $\sigma_{ns} > 0$ e quando $k > 0.707$ $\sigma_{ns} < 0$. Com base nessa informação, em 1957 Abrikosov [24] propôs que a teoria de Ginzburg-Landau implicava na existência de dois grupos de supercondutores, a

saber :

$k < 0.707$ ($\sigma_{ns} > 0$) Supercondutor do tipo I

$k > 0.707$ ($\sigma_{ns} < 0$) Supercondutor do tipo II

Basicamente pode-se dizer que a diferença entre eles se estabelece a partir da diferença de comportamento da energia livre na região de contorno. A figura 4A representa de forma didática a variação da energia livre no contorno da região de interface normal-supercondutora.

Supercondutor do Tipo I

Supercondutor do Tipo II

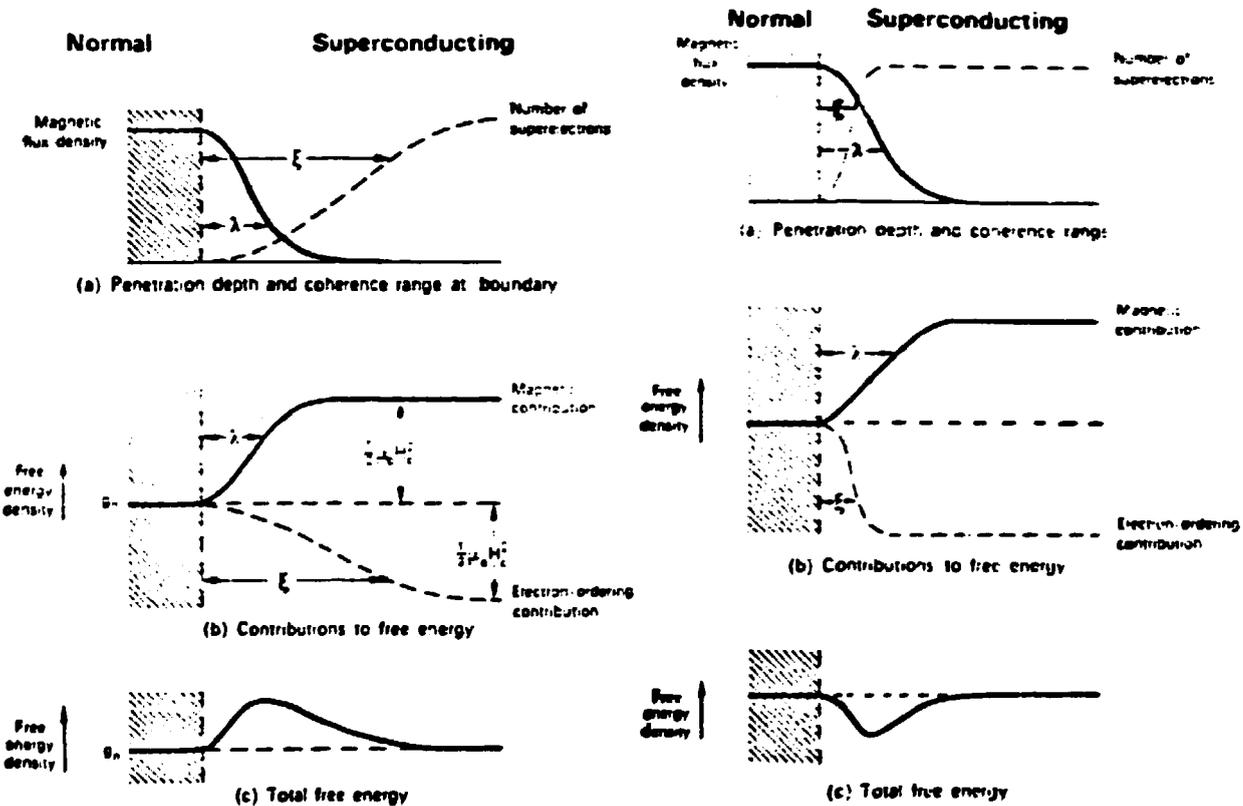


Fig.4A Diagrama esquemático da variação da energia livre no contorno da região de interface normal-supercondutora.

É importante notar que k aumenta em função do aumento de concentração de impurezas na amostra, de maneira que ligas suficientemente impuras apresentam o comportamento do tipo II.

Certos materiais, entretanto, apresentam-se como do tipo II, mesmo para valores de $\lambda \gg 1$. Esses materiais são conhecidos como supercondutores do tipo II intrínsecos. Os únicos elementos puros que fazem parte dessa família são os elementos de transição Nb e V. Além desses dois elementos existem compostos intermetálicos que são caracterizados como do tipo II. Tais compostos pertencem ao grupo A-15 e são representados pelas seguintes fórmulas unitárias : Nb_3X e V_3X (onde X é um átomo qualquer).

Existem detalhes da solução de Ginzburg-Landau para $k > 0.707$ no que tange ao comportamento magnético de um supercondutor do tipo II. De um modo genérico, a energia livre de superfície negativa favorece a formação de regiões normais. A associação da penetração de fluxo magnético através dessas regiões abaixa a energia total de Gibbs, dado que B é finito. Essa penetração é limitada por uma quantização de fluxo magnético e por uma variação mínima do intervalo de correlação ξ .

Considerando o comportamento qualitativo do supercondutor do tipo II, existem duas configurações geométricas para a penetração de campo magnético que podem ser examinadas :

1) A amostra pode apresentar um arranjo laminar, consistindo de regiões normais e supercondutoras alternadamente.

2) A amostra pode apresentar um arranjo de filamentos que formariam regiões normais cilíndricas embebidas num líquido supercondutor (região supercondutora).

Cálculos cuidadosos [29] dão conta que, dos dois modelos propostos, o arranjo filamentar é o que apresenta uma menor energia livre de Gibbs. Essa situação proporciona uma parcial penetração de fluxo magnético, mantendo a situação de equilíbrio do estado supercondutor.

Vários experimentos comprovam a existência desses filamentos cilíndricos de fluxo magnético (vórtices) em supercondutores do tipo II. Abaixo vê-se a representação da rede de vórtices formados por essa geometria (figura 4B).

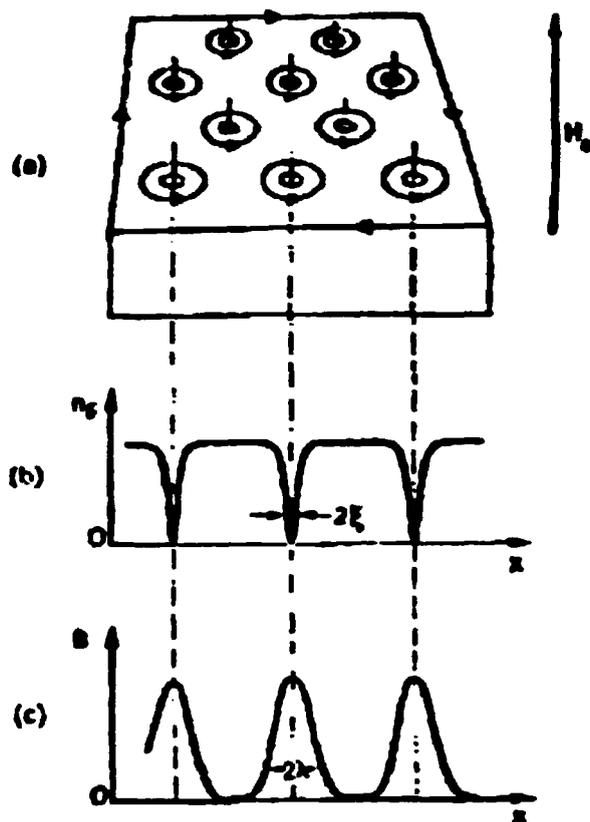


Fig. 4B Representação esquemática da distribuição de vórtices em um supercondutor do tipo II com $H_a > H_{c1}$.

De maneira diferente do supercondutor do tipo I, o supercondutor do tipo II apresenta dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} . Na presença de campos magnéticos o supercondutor do tipo II apresenta duas transições de fase de segunda ordem.

O campo $\langle B \rangle$ dentro de um supercondutor cilíndrico do tipo II é zero se o campo aplicado for menor do que H_{c1} . Neste caso tem-se o mesmo comportamento que um supercondutor do tipo I (blindagem diamagnética total). Esse estado é denominado como estado Meissner. O campo H_{c1} é denominado como "campo crítico baixo".

Quando o campo H_a aplicado passa a ser maior do que H_{c1} , começa a ocorrer a penetração de pequenas quantidades de fluxos quantizados na amostra. Dessa maneira inicia-se a diminuição do diamagnetismo presente na amostra. Quando o campo magnético aplicado H_a atinge valores maiores que H_{c2} (denominado campo crítico superior) a amostra perde totalmente o estado supercondutor

tornando-se normal.

Abaixo foi reproduzido o comportamento diamagnético esperado para cada tipo de supercondutor (figura 4C).

Supercondutor do tipo I

Supercondutor do tipo II

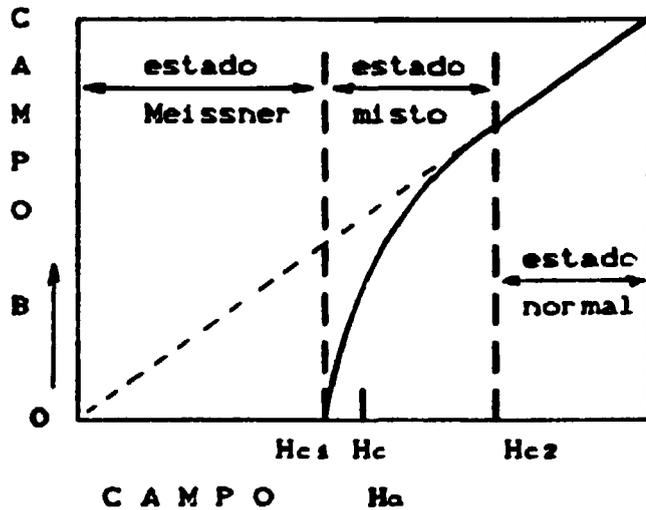
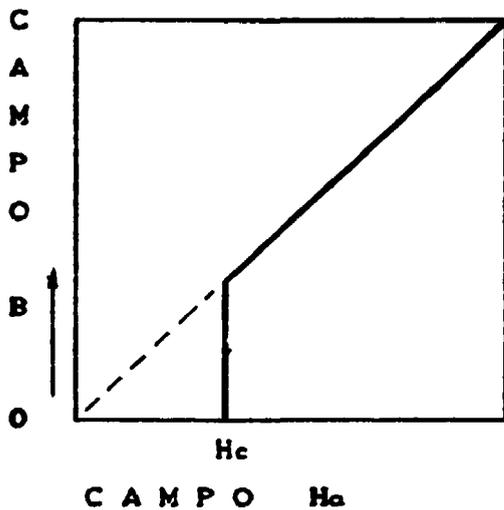


Fig. 4C Gráfico do campo interno B versus o campo aplicado H_a para os dois tipos de supercondutores à temperatura constante.

O fluxo magnético que penetra na amostra (quando o campo aplicado H_a é maior que H_{c1}) apresenta-se sobre forma de estruturas tubulares que carregam um quantum de fluxo igual à :

$$\Phi_0 = h / 2e \cong 2,07 \cdot 10^{-15} \text{ Webber}$$

Os campos críticos são obtidos através das seguintes relações :

$$H_c = \Phi_0 / \mu_0 \cdot 2 \cdot \pi \cdot (2)^{1/2} \cdot \zeta \cdot \lambda_L \quad (2.2.14)$$

$$H_{c1} = (2)^{1/2} \cdot H_c \cdot \ln(k) / 2 \cdot k \quad (2.2.15)$$

$$H_{c2} = (2)^{1/2} \cdot k \cdot H_c \quad (2.2.16)$$

2.3 Os fundamentos da teoria microscópica da supercondutividade

Em 1956 Cooper [30] usou resultados oriundos dos estudos de Fröhlich [24] para estudar a existência de uma interação atrativa entre dois elétrons em um metal. Cooper considerou um caso de dois elétrons não interagentes que possuíam momentos P_1 e P_2 . Para este caso a função de onda desse sistema será dada por:

$$\phi(R_1, P_1; R_2, P_2) = \psi(R_1, P_1) \cdot \psi(R_2, P_2) \quad (2.3.1)$$

$$\phi(P_1, P_2) = \psi(P_1) \cdot \psi(P_2) \quad (2.3.2)$$

Se existe uma interação entre o par de elétrons o efeito da mesma será o de "misturar" as autofunções. Dessa forma a autofunção do sistema formado pelos dois elétrons tem a forma :

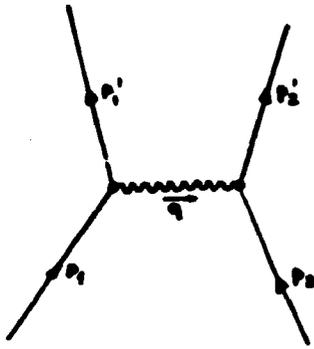
$$\phi(R_1, R_2) = \sum_{i,j} a_{i,j} \phi(P_1, P_2) = \sum_{i,j} a_{i,j} \psi(P_1) \psi(P_2) \quad (2.4.3)$$

A função $\phi(R_1, R_2)$ representa que os dois elétrons espalham-se, repetidamente, de tal forma que seus momentos individuais trocam seus valores constantemente. Sendo assim, $|a_{i,j}|^2$ representa a probabilidade de encontrar-se os elétrons, a cada instante, com momentos individuais P_1 e P_2 . Considera-se que neste sistema o momento total seja conservado.

Se a interação for atrativa, a energia potencial resultante será negativa. Portanto, depois de um período de tempo no qual existem muitos eventos de espalhamento, a energia média dos dois elétrons é reduzida, dado que a energia potencial é negativa. A quantidade desse decréscimo é proporcional ao número de eventos possíveis (espalhamentos).

Para ser visualizada tal interação via espalhamento, esquematizou-se a seguir (figura 4D) a interação entre dois elétrons via um processo de um fônon. Tal interação foi proposta por Fröhlich em 1950.

$$E_k = \hbar^2 \cdot k^2 / 2 \cdot m$$



$$p_1 = p_1' + Q$$

$$p_2 + Q = p_2'$$

$$p_1 + p_2 = p_1' + p_2'$$

$$w(Q) = s \cdot q$$

(s = velocidade do som)

Processo Virtual

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E \cdot \Delta t \cong \hbar \\ E_1 - E_2 \neq \hbar \cdot w(Q) \\ \uparrow \\ \text{(geralmente)} \end{array} \right.$$

Fig. 4D - representação esquemática da interação elétron-fônon-elétron.

onde "k" é o número de onda do elétron, m é a massa do elétron e $Q = \hbar \cdot q$.

Essa interação pode ser convenientemente representada pelo esquema abaixo (figura 4E).

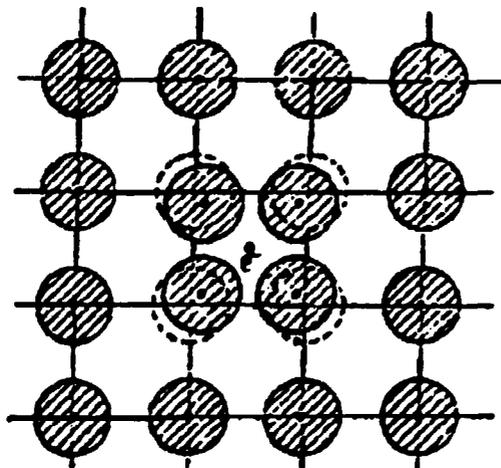


Fig. 4E- Representação clássica de uma interação entre um elétron e um fônon. A interação com o outro elétron se dá através do fônon criado pelo primeiro.

Cooper considerou que um metal a zero Kelvin poderia ter dois elétrons adicionados, se suas energias individuais não estivessem muito distantes da energia de Fermi.

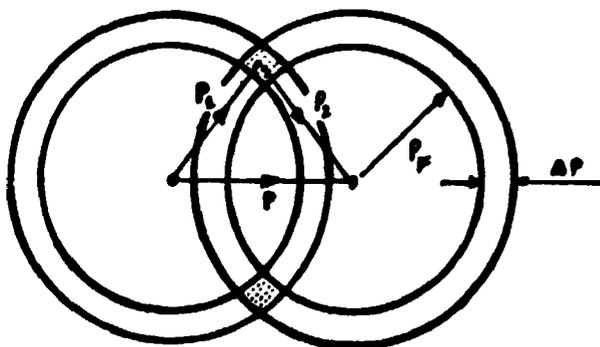
$$\left\{ \begin{array}{ll} V_{kk'} = -V & \text{para } k_F < k, k' < k_F + \Delta k \\ V_{kk'} = 0 & \text{para } k, k' > k_F + \Delta k \end{array} \right.$$

onde $V_{kk'}$ representa o potencial entre dois elétrons (k e k').

Considerando que um metal em baixas temperaturas apresenta uma relação de dispersão aproximadamente linear (fônons acústicos), a interação entre os dois elétrons deve ser mediada por um destes fônons.

Observando as hipóteses acima expostas, os mais baixos valores de energia desses elétrons E_1 e E_2 que satisfazem a relação $E_1 - E_2 \cong \hbar \omega_q$ (e estão acima de E_F) encontram-se limitados a uma pequena faixa de energia próximo à superfície de Fermi. Como a interação é mediada por fônons acústicos, pode-se substituir ω_q por $\omega_D/2$ (onde "D" refere-se a Debye).

Uma vez que é necessária a existência de uma interação atrativa, mantendo-se $P = \text{cte}$ e $P_F < |P_1|, |P_2| < P_F + \Delta P_F$, espera-se que o número máximo de pares seja fornecido quando o momento total do sistema for zero. Para visualizar tal idéia desenhou-se o esquema abaixo:



$$P = P_2 + P_1 = \text{Cte}$$

$$\Delta P = m \cdot \hbar \cdot \omega_D / 2 \cdot P_F$$

Fig.4F - Representação esquemática do número total de pares formados, considerando a conservação dos momentos de cada um dos elétrons.

Como pode ser visto, o número máximo de pares será dado quando as duas calotas tiverem a maior área de intersecção. Em outras palavras, quando $P = \text{Cte} = 0$ ter-se-á o maior número de pares (menor energia possível).

A condição essencial para que ϕ (2.3.1) represente dois elétrons (com energia potencial mais baixa possível) é que ela

seja construída a partir das autofunções $\psi(P \uparrow)$, $\psi(-P \downarrow)$.

$$\phi(R_1, R_2) = \sum_i |a_i| \phi(P_i \uparrow, -P_i \downarrow) \quad (2.3.4)$$

Neste caso, o momento de cada partícula do par não pode ser mais especificado.

A energia cinética do par é dada pela expressão abaixo:

$$W = 2 \cdot \sum_i |a_i| \cdot (P_i^2 / 2m) \quad (2.3.5)$$

Cooper demonstrou que, durante a formação do par com momentos iguais e opostos, o decréscimo na energia potencial (devido a interação entre os elétrons) supera o aumento de energia cinética promovido pela introdução dos dois elétrons ($2 \cdot E_F$).

Portanto, em $T = 0$, é mais favorável energeticamente que os dois elétrons adicionados permaneçam numa faixa ΔP_F ($\cong m \cdot h \cdot v_0 / 2 \cdot P_F$) com momentos opostos, do que em P_F sem interagir.

Dessa forma, pode-se representar o sistema formado pelos dois elétrons pela função abaixo:

$$\phi(R_1, R_2) = \sum_i a_i e^{ik \cdot r} \cdot e^{-ik \cdot r} \quad (2.3.6)$$

Dado que o estado de singlete possui menor energia, pode-se esperar que a forma da função para esse sistema seja,

$$\phi_0(R_1 - R_2) = (\alpha\beta\gamma - \beta\alpha\gamma) \sum_{k > k_F} a_k \cdot \cos k \cdot (R_1 - R_2) \quad (2.3.7)$$

onde , α = "spin up" (\uparrow)
 β = "spin down" (\downarrow)

Substituindo essa função na equação de Schroedinger do problema, vê-se que:

$$(E - 2E_F) \cdot a_k = \sum_{k' > k_F} V_{k,k'} \cdot a_{k'} \quad (2.3.8)$$

Substituindo a interação proposta por Cooper (- V) na expressão (2.3.8) obtem-se:

$$a_k = V \sum a_{k'} / (2 \cdot E_F - E)$$

Implementando uma somatória em k de ambos os lados da da igualdade proposta obtem-se o seguinte resultado:

$$\sum_{k > k_F} (2 \cdot E_F - E)^{-1} = V^{-1} \quad (2.3.9)$$

Substituindo a somatória por uma integral e considerando que existe uma densidade de estados associada ao espaço de integração, tem-se:

$$1 = V \int_0^{\hbar\omega_D} N(E_k) dE_k / (2 \cdot E_k - E)$$

Como : $\hbar\omega_D \ll E_F$, $N(E_k) \rightarrow N(0)$ (densidade de estados no nível de Fermi E_F).

Neste caso, pode-se retirar $N(0)$ da integral. Considerando que $N(0) \cdot V \ll 1$ (acoplamento fraco) pode-se aproximar o resultado para:

$$E \cong 2 \cdot \hbar \cdot \omega_D \cdot \exp (- 1 / N(0) \cdot V)$$

Considerando que E representa a metade (considera $k > k_f$) do gap energético, pode-se esperar que a largura total do estado supercondutor seja dado por ($2.E \approx 2.A \approx E_g$):

$$E_g \approx 4 \cdot \hbar \cdot \omega_D \cdot \exp(-1/N(0) \cdot V) \quad (2.3.10)$$

Um cálculo cuidadoso feito por Barden, Cooper e Schrieffer [31] (teoria BCS) mostra que a relação (2.3.10) pode ser efetivamente representada por:

$$E_g = 4 \cdot \hbar \cdot \omega_D \cdot \exp(-1/N(0) \cdot V) \quad (2.3.11)$$

Considerando que a energia do "gap" $E_g = 3,5 \cdot k_B \cdot T_c$ e lembrando que $\Theta_D = \hbar \cdot \omega_D / k_B$, pode-se reescrever a expressão (2.3.11) como sendo:

$$T_c = 1,1 \cdot \Theta_D \cdot \exp(-1/N(0) \cdot V)$$

Substituindo $N(0) \cdot V$ por λ (interação elétron-fônon) a expressão acima assume sua forma mais conhecida, a saber:

$$T_c = 1,1 \cdot \Theta_D \cdot \exp(-1/\lambda) \quad (2.3.12)$$

A expressão acima tornar-se-á muito importante quando for necessário analisar a força do acoplamento elétron-fônon relacionada aos novos compostos cerâmicos de alto T_c . Tal análise será efetuada na página 47.

3 Características das amostras

3.1 Escolha do Composto

Como a família dos novos supercondutores (denominados supercondutores de alto T_c) é vasta, a escolha das amostras utilizadas neste estudo sobre as propriedades físicas obedeceu aos seguintes critérios :

- 1) O composto deve apresentar sua transição supercondutora em temperaturas acima do N_2 líquido , pois os equipamentos utilizados são limitados nessa região .
- 2) A produção das amostras deve ser reprodutiva e, além disso, deve apresentar como resultado um composto monofásico .
- 3) A produção do composto não deve oferecer riscos a saúde do pessoal envolvido .

Com base nesses três critérios notou-se que a família do $YBaCuO$, representada estequiometricamente por $A_1B_2Cu_3O_{7-x}$ ($A = Y, Gd, Sm, Ho, Eu, Dy, Er, Tm$ e Yb), era a única que atendia aos critérios expostos .

Essa família de compostos tem como característica marcante (Poole et al [4]) o fato de que a amostra só exibirá o estado supercondutor se a mesma apresentar uma estrutura ortorrômbica .

Dada a facilidade da obtenção de reagentes com elevado grau de pureza para a sintetização do composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, optou-se por trabalhar com o mesmo na maioria dos estudos efetuados .

3.2 Características do composto de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

Para entender completamente a estrutura do composto ora estudado, reproduziu-se aqui uma figura encontrada no livro

editado por Poole et al [4], que se acha abaixo (figura 5A).

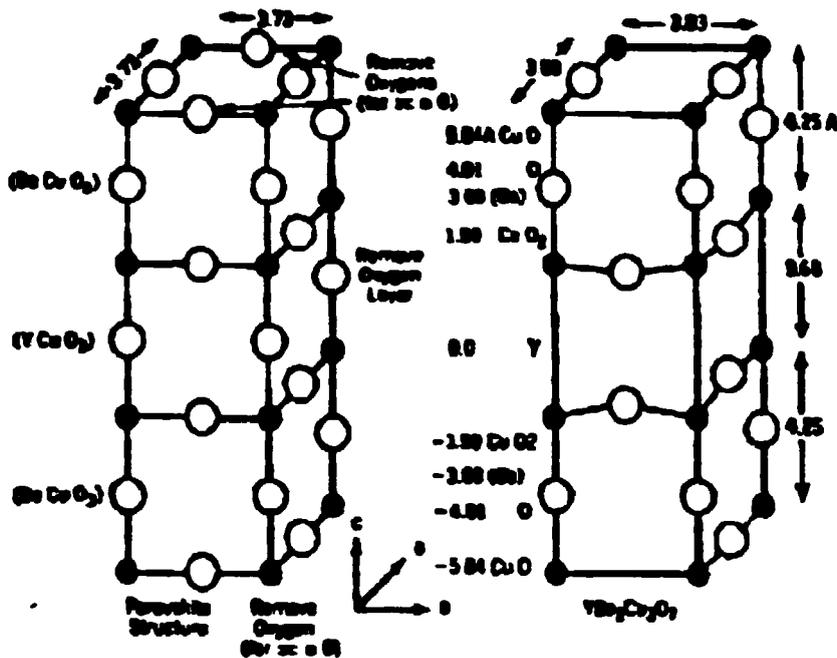


Fig.5A Geração da célula unitária do composto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. Essa estrutura origina-se de duas células unitárias da perovskita $BaCuO$ e uma de $YCuO_2$ que sofrem remoção de alguns átomos de oxigênio.

Para $(0 \leq x \leq 0.4)$ a célula mínima obtida é ortorrômbica e apresenta o estado supercondutor em temperaturas $T_c \geq 50$ K. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede dessa estrutura encontram-se listados na tabela I abaixo (valores encontrados na literatura [4]).

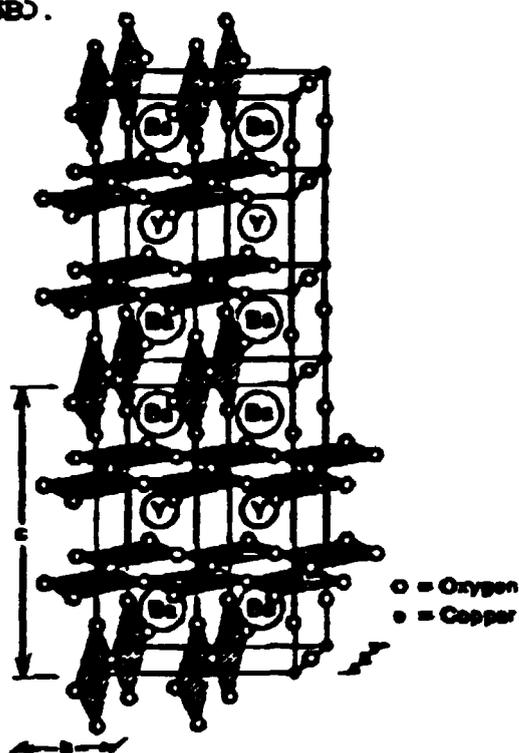
Tabela I Parâmetros de rede do composto $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$

Valor de (x)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0,19	3,8231	3,8864	11,6807
0,15	3,8282	3,8897	11,6944
0,1	3,8591	3,9195	11,8431
0,28	3,8837	3,8874	11,657
0,47	3,84	3,88	11,75
0,57	3,85	3,87	11,77
0,0	3,856	3,870	11,666

Abaixo encontra-se desenhada a estrutura ortorrômbica relativa ao composto $YBa_2Cu_3O_7$ (figura 5B).

As cadeias de CuO no eixo "c" são detalhadas no desenho como os losângulos em verticais. Os planos formados pelas ligações CuO_2 são representados pelos losângulos horizontais.

Fig. 5B Estrutura ortorrômbica do composto $YBa_2Cu_3O_7$, mostrando as cadeias de (CuO) no eixo C e os planos de (CuO_2) no plano AB, conforme Torrance et al [32].



3.3 Técnica de Produção

Como a produção do composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ na sua forma monocristalina é de difícil reprodução (conforme mostra Menken et al [34]), optamos trabalhar com pastilhas cerâmicas policristalinas.

Existem algumas técnicas para a produção do composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (conforme Tarascon et al [33]) na sua forma de pó.

As amostras utilizadas neste estudo foram preparadas através de uma reação no estado sólido a partir de CuO (99,7%) , Y_2O_3 (99,99%) e $BaCO_3$ (99,7%). A composição 123 foi preparada misturando 1/2 mol de Y_2O_3 , 2 moles de $BaCO_3$ e 3 moles de CuO . Após a mistura, foi feita uma calcinação à $950^\circ C$ durante 12h sob um fluxo constante de O_2 à pressão atmosférica. A mistura foi então resfriada lentamente até a temperatura ambiente em uma razão de descida de aproximadamente $25^\circ C$ por hora.

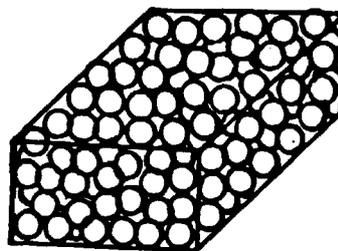
A sinterização não é essencial para que ocorra a reação química, porém para medirmos as propriedades de transporte é conveniente que se tenha o material na forma de pastilha. Neste

caso , processou-se a sinterização primeiramente compactando-se o pó com ≈ 20 GPa e, conseqüentemente, novo tratamento térmico a 950°C sob atmosfera de O_2 durante 12h . Ao final desse tratamento processou-se um resfriamento lento (25°C/h) até a temperatura ambiente .

3.4 Características de uma pastilha sinterizada

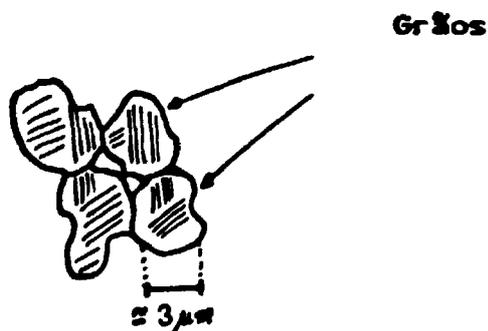
O processo de sinterização produz como resultado uma amostra sob uma forma rígida. A configuração da amostra produzida pode ser visualizada na figura 5C esquematizada abaixo.

Fig.5C Representação esquemática de uma pastilha policristalina sinterizada. Cada esfera desenhada representa um grão que possui vários monocristais.



Deve-se tomar muito cuidado com a terminologia utilizada quando se trabalha com pastilhas sinterizadas. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos neste estudo com os demais reportados na literatura, optou-se pela adoção da terminologia abaixo descrita na figura 5D.

Fig.5D - Representação do que neste estudo denomina-se grão. Os traços desenhados dentro de cada grão representam falhas de crescimento dos monocristais na sinterização. Quando essas falhas representam planos de reflexão elas são denominadas "maclas".



A pastilha obtida pela sinterização do composto YBaCuO apresenta várias características que devem ser levadas em

consideração no estudo das propriedades físicas de transporte. Alguns estudos realizados [35,36,37,38] correlacionam os reagentes utilizados, a temperatura de sinterização e a pressão aplicada ao grau de compactação da amostra, tipo de porosidade formada, orientação dos microcristais formados, tipo de ligação entre grãos, número médio de microcristais supercondutores em um grão, densidade de corrente crítica e a largura de transição.

Sob esse aspecto, as amostras utilizadas neste estudo podem ser especificadas através das seguintes características:

- 1) O diâmetro médio do grão policristalino formado foi de $\langle \phi \rangle = 3 \pm 1 \mu\text{m}$.
- 2) A densidade média das pastilhas utilizadas era de $\langle D \rangle = 3500 \pm 500 \text{ Kg/m}^3$.

As medidas do diâmetro médio do grão foram realizadas através de microscopia ótica e pela técnica de "Speckle".

A densidade média obtida para o composto de $\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{7-x}$ ($x \geq 0$) representa 55% da densidade de um monocristal ($d \approx 6400 \text{ Kg/m}^3$) [4]. Um estudo efetuado por Aslan et al [37] mostra que se pode aumentar de 5% até 7% a densidade da pastilha substituindo BaCO_3 por BaO na composição de partida. Porém, para estudo das diversas propriedades físicas consideramos que nossas cerâmicas apresentam uma boa densidade, quando comparado com Balachandran [39]

3.5 Caracterização estrutural (raio-x)

Um dos primeiros critérios para a averiguação da qualidade de uma amostra de YBaCuO é a análise do difratograma de Raio-X. Pode-se concluir através dele se a amostra apresenta a fase supercondutora ortorrômbica (123). Portanto, em primeira instância, para verificar a qualidade e composição das amostras de YBaCuO sinterizadas no IPEN, foi utilizada a análise fornecida pelo raio-X.

Vários trabalhos [39,40,41] fornecem o padrão de difração necessário para determinar se existem outras fases presentes na pastilha (sob o ponto de vista de estrutura).

Segue abaixo (fig.6) o difratograma de uma das primeiras amostras utilizadas neste estudo :

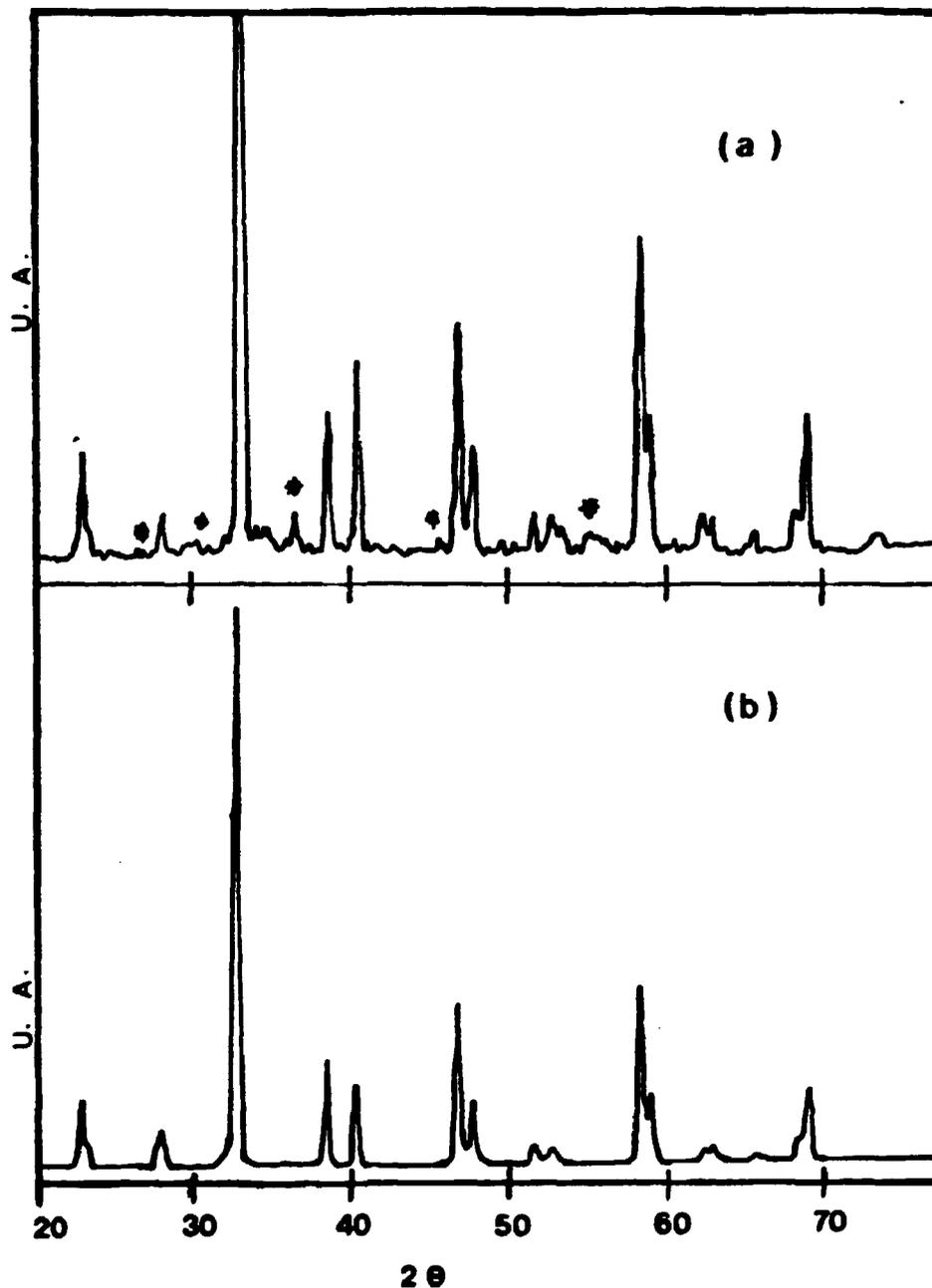


Fig.6 - Difratograma da pastilha de YBaCuO sinterizada no IPEN (a) e o difratograma oriundo da literatura (b), sendo ambos realizados com $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$.

Comparando o difratograma (a) com a referência (b) nota-se que as amostras apresentavam outras fases além da 123. Para determinar se essa afirmação estava correta, foi feito um difratograma de uma outra amostra que possuía uma coloração verde, ou seja, a denominada fase verde (fig.7) ou fase 211 (não supercondutora). Essa fase é formada pelo composto Y_2BaCuO_5 (refs. [42,43]).

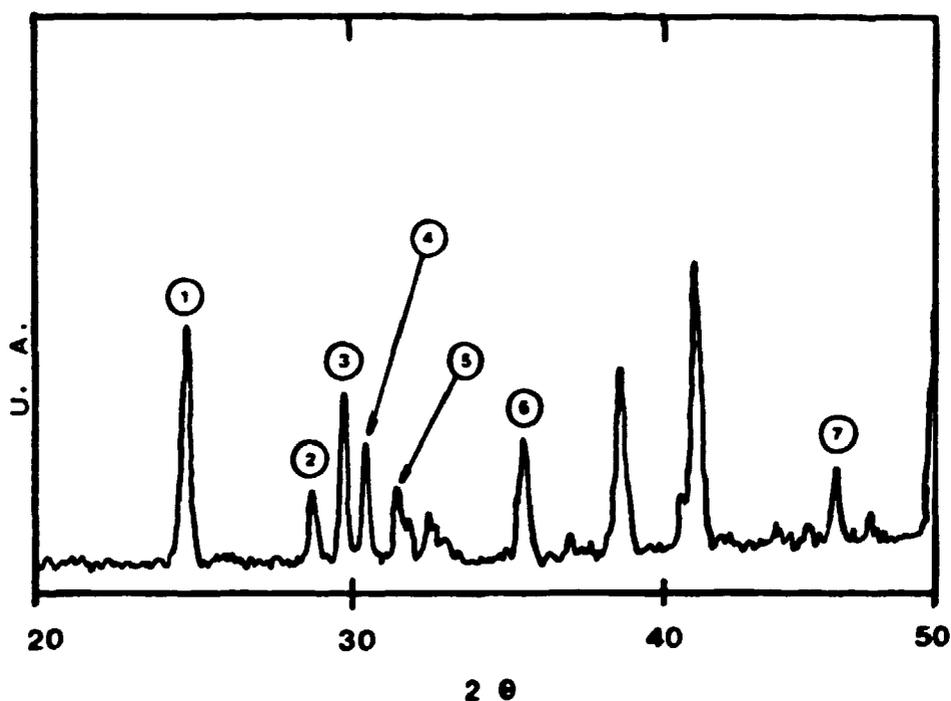


Fig.7 - Difratograma de uma pastilha sinterizada de $YBaCuO$, que apresentava a fase verde, realizado com $CuK\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$.

Comparando o difratograma da fig.6 com o da fig.7 nota-se que as amostras iniciais possuem alguns picos relativos às outras fases. Esses picos foram assinalados com (*) no próprio difratograma da figura 6 e, mais especificamente, foram denominados na fig.7 como (1),(2),(3),(4),(5),(6) e (7).

Comparando os picos de (1) a (7) com os resultados obtidos por Wang et al [42], verifica-se que os mesmos referem-se à fase denominada 211, que não apresenta estado supercondutor.

Como o difratograma da fig.6 poderia ainda conter possíveis picos referentes a reagentes, que poderiam ter sobrado da reação [35], decidiu-se obter o difratograma de cada um dos

reagentes separadamente , conforme segue nas figuras 8,9 e 10 .

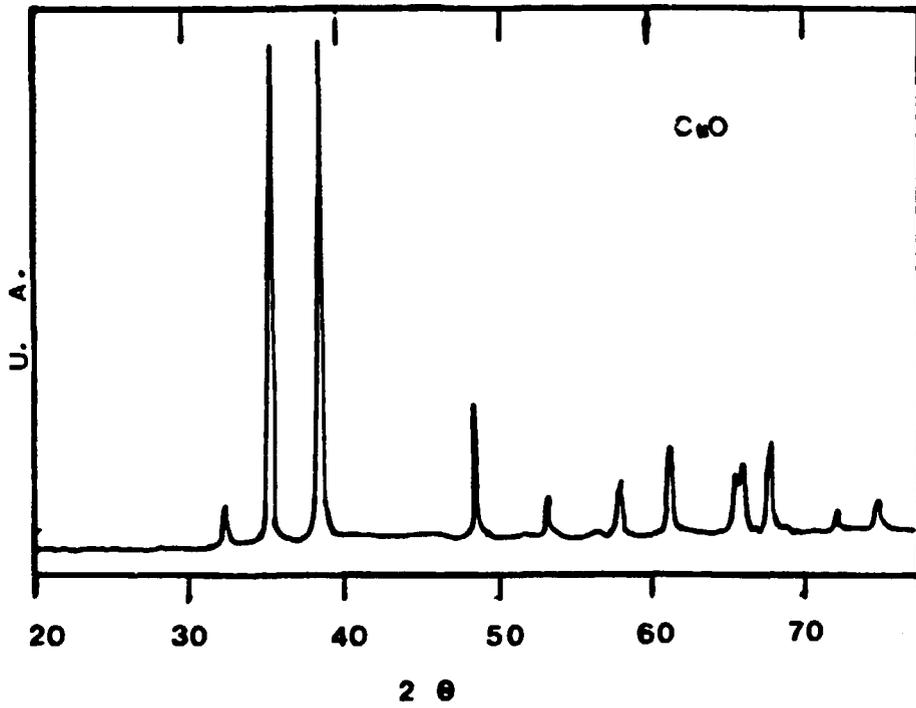


Fig.8 - Difratoograma de CuO realizado com CuK α e $\lambda = 1,54178\text{\AA}$.

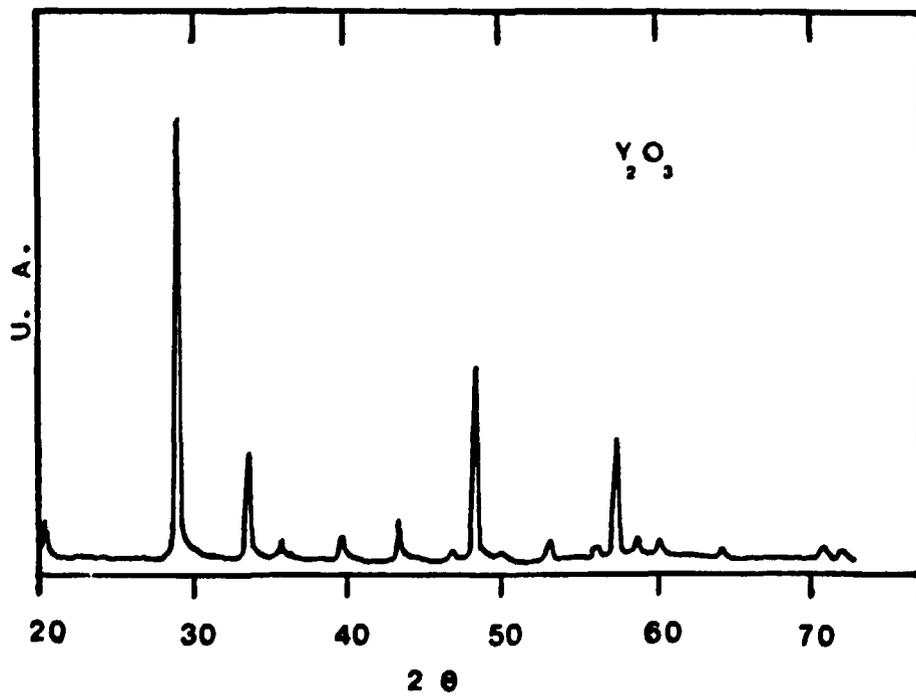


Fig.9 - Difratoograma de Y₂O₃ realizado com CuK α e $\lambda = 1,54178\text{\AA}$.

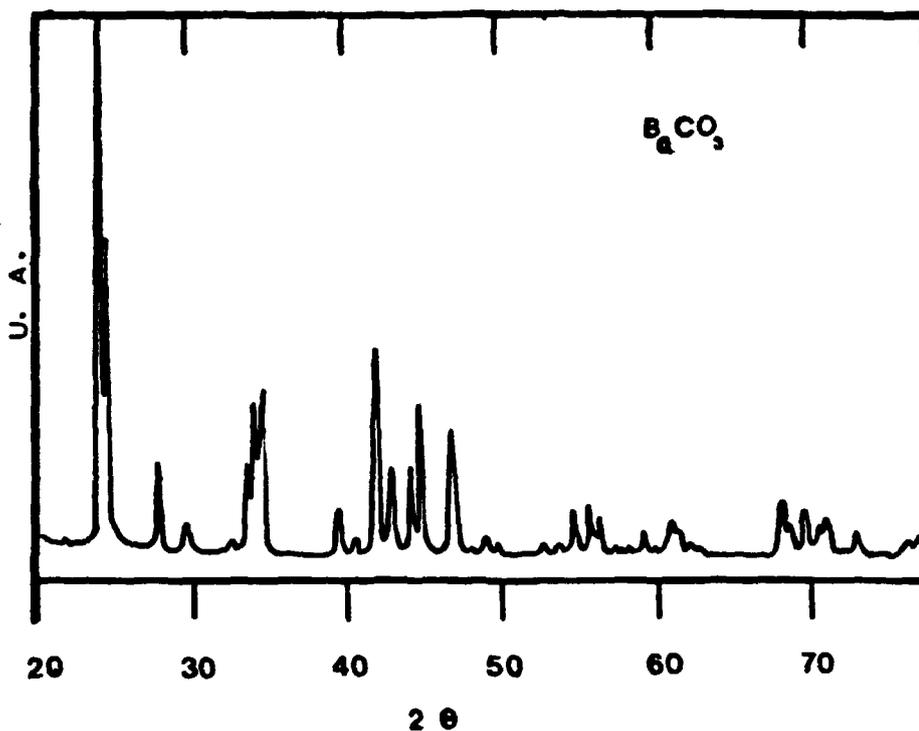


Fig.10 - Difratoograma de BaCO₃ realizado com CuK α e $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$.

A comparação dos três difratogramas com o da fig.8 fornece uma visão interessante. O único possível reagente que poderia ter restado na amostra é o BaCO₃, porém sua identificação requer que na figura 8 apareça um pico mais intenso em $2\theta \approx 24,5^\circ$. Como isso não ocorre, fica afastada qualquer possibilidade de contaminação das amostras via reagentes.

Com base nos resultados obtidos, foi confeccionada mais uma nova série de amostras objetivando minimizar os problemas encontrados nas primeiras amostras. Como resultado desse trabalho, foram obtidas pastilhas cujo difratograma não apresenta a presença da fase não supercondutora (211), conforme é mostrado na figura 11 exibida na página seguinte.

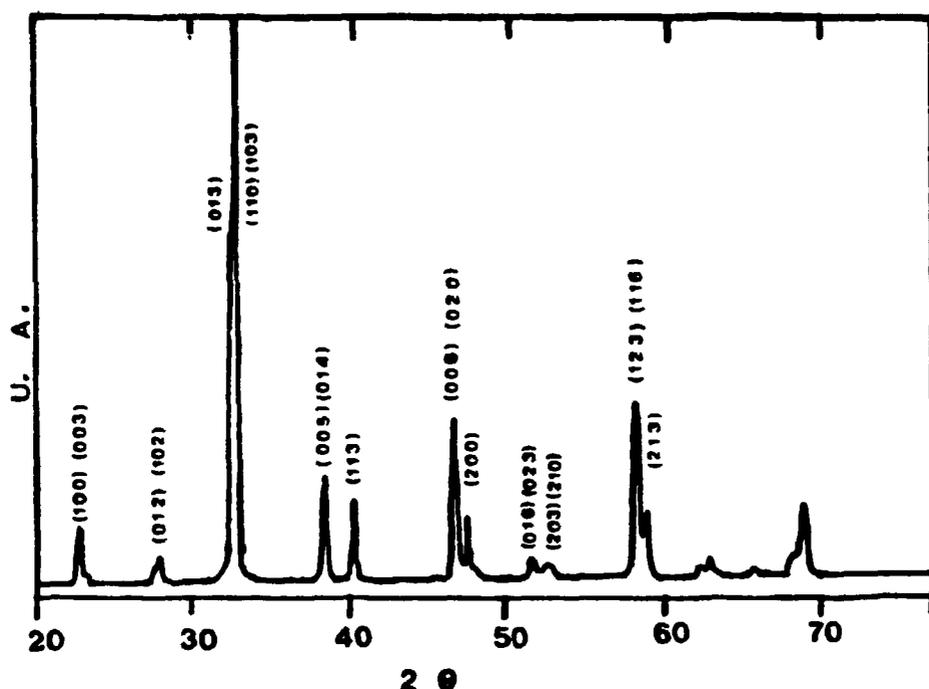


Fig.11 - Difratoograma da pastilha sinterizada de YBaCuO realizado com CuK α , $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$.

Como pode ser visto o difratograma acima não exibe nenhuma contribuição (considerando apenas o aspecto estrutural do composto) de fases que sejam diferentes da fase 123. Portanto as amostras obtidas são consideradas monofásicas sob o ponto de vista estrutural.

Também pode ser notado que, em comparação aos espectros das figuras 8,9 e 10 , não existe nenhum traço de qualquer um dos reagentes presente na superfície da amostra .

3.6 Estequiometria do Oxigênio

Sem dúvida alguma , este é o ponto que desempenha o papel mais importante em todas essas novas famílias de supercondutores [44] , sendo que, no caso especial do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, todas as propriedades físicas estão correlacionadas ao valor médio de " x " no composto (conforme refs. [45,46,47]).

Nas cerâmicas supercondutoras o cobre apresenta uma

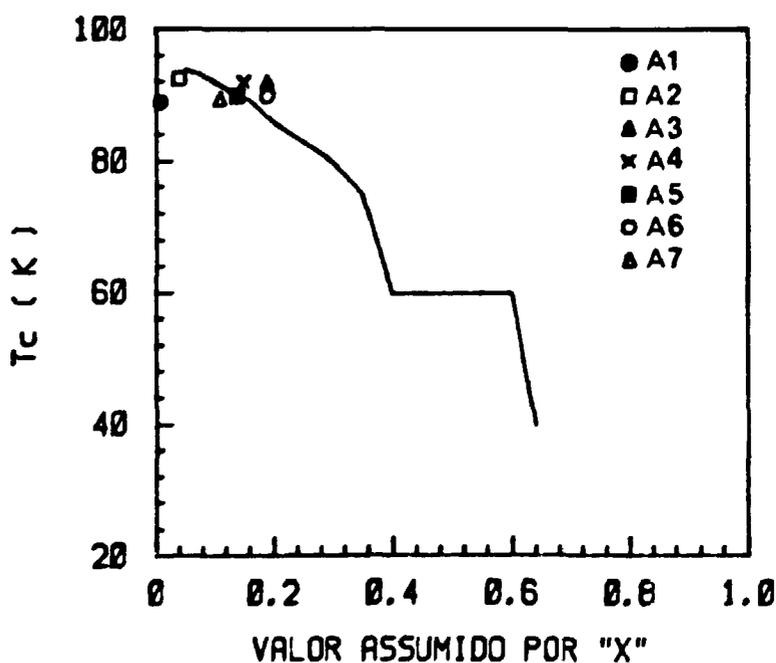
valência fracionária . Essa valência depende da influência dos átomos de oxigênio e dos demais constituintes . Quando a valência do cobre é +2 os elétrons de valência desse íon se localizam preferencialmente na ligação cobre-oxigênio. Em alguns casos , quando átomos oxidantes adicionais como o Lantânio e o Bário estão presentes no composto , mais do que dois elétrons do cobre podem se deslocar das suas posições médias nos orbitais fazendo com que a valência média do mesmo seja +3 . Em outros casos , adicionando átomos oxidáveis , pode-se levar a valência média do cobre para +1. Porém, em ambos os casos os elétrons de valência do cobre permanecem mais deslocalizados , podendo com isso participar da banda de condução .

No caso do composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, o cobre apresenta-se com uma valência média de +2,33 . Steiner et al desenvolveram um trabalho muito interessante na explicação da formação dessa valência fracionária no cobre [48].

Para a determinação da estequiometria do oxigênio no composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, utilizou-se a técnica desenvolvida por Nazzari et al [49]. Tal técnica é denominada titulação iodométrica.

Na figura 12 abaixo, desenhou-se o resultado das análises efetuadas nas amostras utilizadas nesse trabalho, denominadas por A1, A2, A3, A4, A5, A6 e A7.

Fig.12 Gráfico da estequiometria do oxigênio no composto $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ versus a temperatura crítica encontrada (tomada no ponto médio da transição). Os pontos desenhados representam as amostras usadas neste estudo. A linha contínua representa o comportamento médio encontrado nas refs. [45, 46].



As técnicas de análise da quantidade de oxigênio das amostras são sempre destrutivas . Portanto essa análise só pode ser realizada no final do experimento .

Uma vez que as pastilhas foram preparadas através do mesmo método, a variação na estequiometria do oxigênio (fig.12) deve ter sido causada por uma variação no fluxo de O_2 .

Deve ser ressaltado aqui que o teste efetuado para a determinação da estequiometria do oxigênio possui um erro aproximado de 1% .

Como todo o estudo desenvolvido nesta dissertação usa o índice da amostra utilizada, resolvemos montar a tabela II para servir de referência ao leitor.

Tabela II **Características estequiométricas das amostras utilizadas.**

Código da amostra	Temp. Crítica	Valor de "(7-X)"
A1	89 ± 1 K	7,01 ± 0,06
A2	92 ± 1 K	6,96 ± 0,04
A3	92 ± 1 K	6,81 ± 0,06
A4	92 ± 1 K	6,85 ± 0,06
A5	94 ± 1 K	6,86 ± 0,07
A6	93 ± 1 K	6,81 ± 0,07
A7	89 ± 1 K	6,89 ± 0,06

4. Caracterização física dos supercondutores tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

4.1 Resistividade AC

4.1.1 Conceitos iniciais

A resistividade elétrica de todos os metais e ligas diminui quando eles são resfriados. Para entender esse comportamento deve-se considerar a causa da existência da resistividade nos condutores. A corrente nestes é produzida pelos elétrons de condução, que estão livres para moverem-se através do material. Pelo modelo dos elétrons livres, sabe-se que estes podem ser representados por ondas planas.

Considerando uma rede perfeita, o único efeito que introduziria uma perturbação no movimento desses elétrons seria a amplitude de vibração dos átomos no seu sítio. Portanto, ao se resfriar a amostra, a resistência da mesma deveria cair proporcionalmente com a temperatura. O comportamento da resistência com a temperatura é bem descrito pela literatura em geral [50,51]. A presença de impurezas causa o aparecimento da resistência residual a zero Kelvin.

Amostras supercondutoras (no estado normal, ou seja, acima de T_c) apresentam comportamento semelhante a dos condutores. Dado esse fato, muitas características podem ser determinadas em um composto supercondutor antes que o mesmo transicione do estado normal. O comportamento da resistividade com a temperatura fornece um valioso indicativo sobre a interação elétron-fônon. Esse tipo de interação é a base do modelo BCS. Uma outra informação importante é a avaliação da pureza do supercondutor. Esta análise pode ser feita através da extrapolação do comportamento da amostra antes do T_c . Prolongando-se esse comportamento, avalia-se qual seria a resistência residual da amostra a zero Kelvin (pureza da mesma).

Alguns supercondutores apresentam variações em seu comportamento resistivo devido a presença de transições antiferromagnéticas. Supercondutores do tipo II apresentam variações de sua resistividade, quando campos magnéticos são aplicados perpendicularmente a direção da corrente utilizada na medida.

Pode-se notar que a avaliação correta do comportamento da resistividade com a temperatura é indispensável na caracterização

de um supercondutor. Qualquer estudo sobre o mesmo deve ser iniciado com a medida da resistividade.

4.1.2 Arranjo Experimental

Foi desenvolvida nesse trabalho uma ponta capaz de realizar as medidas de resistividade AC, baseando-se no método das quatro pontas.

O sistema de detecção da diferença de potencial (d.d.p.) utilizado foi um amplificador Lock-In, que desempenhou o papel de um galvanômetro AC.

O diagrama esquemático está disposto na figura 13 abaixo.

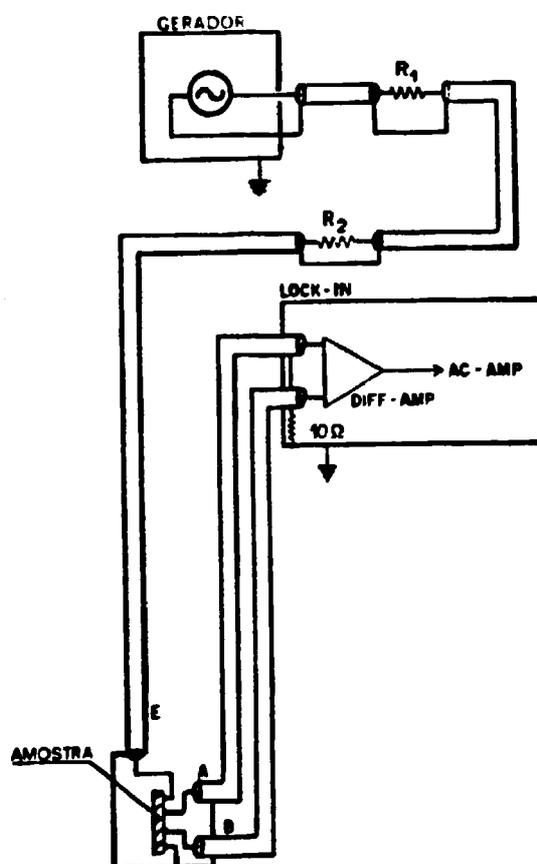


Fig.13 - Diagrama esquemático utilizado nas medidas de resistividade AC, no intervalo de temperatura de 77 K a 300 K.

Nesse sistema, a resistência de contato não provoca nenhuma alteração na medida, uma vez que a diferença de potencial lida é coletada através de dois canais independentes (A e B)

(cuja impedância de entrada é de $100 \text{ M}\Omega$) e comparada com a referência zero do Lock-In. Dado que os contatos são iguais, a alteração do valor da diferença A-B reflete apenas mudanças ocorridas na amostra.

A ponta desenvolvida consiste de duas placas de fibra de vidro onde sobre uma delas são montados, através de parafusos, quatro fios de ouro equidistantes de diâmetro $0,72 \text{ mm}$.

A pastilha é prensada entre as placas (conforme pode-se visualizar no detalhe da figura 14), sendo que, através dos contatos (E) injeta-se a corrente. Os contatos (A) e (B) são usados para a medida da d.d.p. oriunda da pastilha. O sinal é processado pelo Lock-In e enviado ao computador que o armazena em disquete.

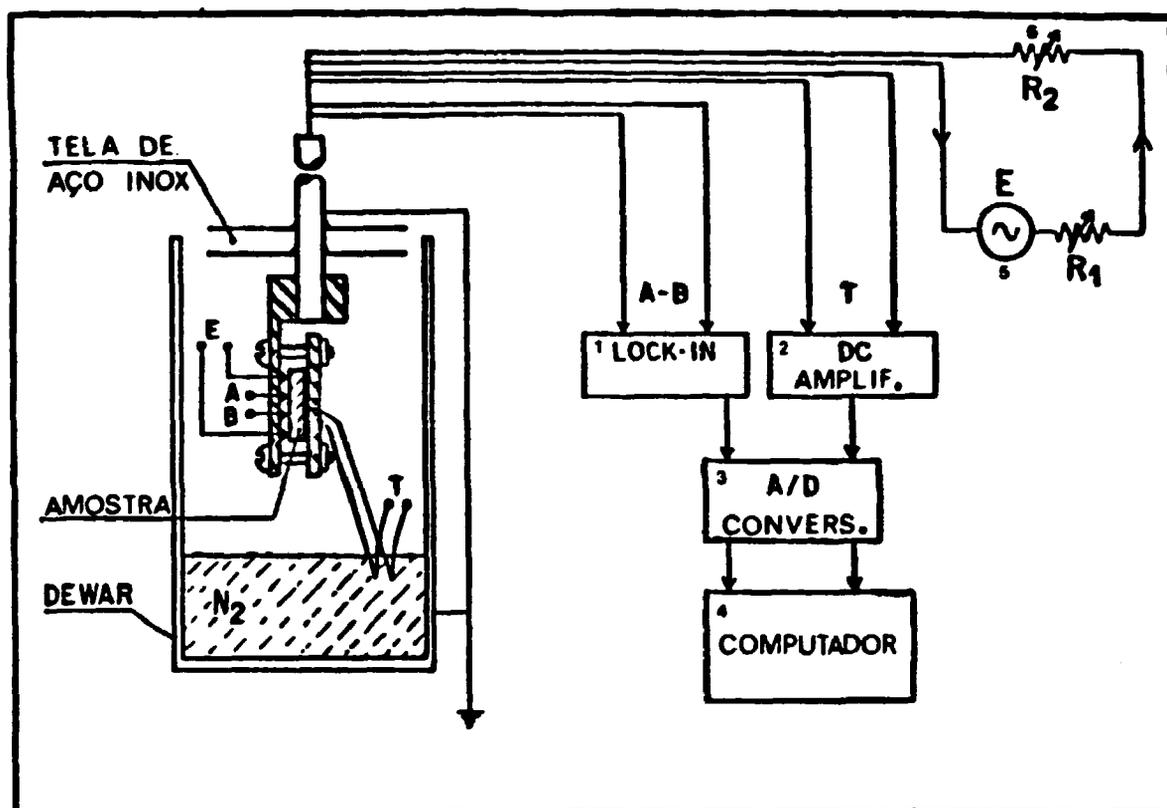


Fig.14 - Arranjo experimental utilizado para a medição da resistividade AC em pastilhas policristalinas. O resistor R_1 (600Ω) mantém a impedância total constante (corrente constante), enquanto R_2 ($0,0 \Omega$ a $1,1 \Omega$) serve como resistor padrão (precisão 1%) com o qual se mede a corrente indiretamente (através da d.d.p.).

Legenda da Figura 14

- (1) Amplificador Lock-In dual-phase, modelo SR530 , marca Stanford Research Systems .
- (2) Amplificador DC , com ganho de 6660 vezes , podendo trabalhar em até 20 Hz sem deformação do sinal .
- (3) Placa conversora A/D , marca Anamed [52] , com 12 bits de precisão, tempo de conversão de 16 μ s, 20 canais de entrada não simultâneos , ganho ajustável para ler de 100 mV até 5 V com a mesma precisão .
- (4) Computador Apple IIe , marca Microdigital , 8 bits , 64 Kbytes de RAM .
- (5) Gerador de função , marca Delta , modelo DBR 975 , faixa de frequência de 0 à 1 MHz .
- (6) Década marca AOIP , variação de 0,0035 Ω à 1,1035 Ω , com precisão de 1% .

Utilizando uma saída paralela de R_2 , determina-se indiretamente a corrente que passa no circuito (no instante da tomada de dados) medindo a queda de potencial nos terminais da mesma , através do uso do amplificador Lock-In .

Para medir a temperatura da amostra , instalou-se um termopar em uma das placas (apertando-o contra a superfície supercondutora) , mantendo a sua referência no banho de N_2 líquido (fig.14).

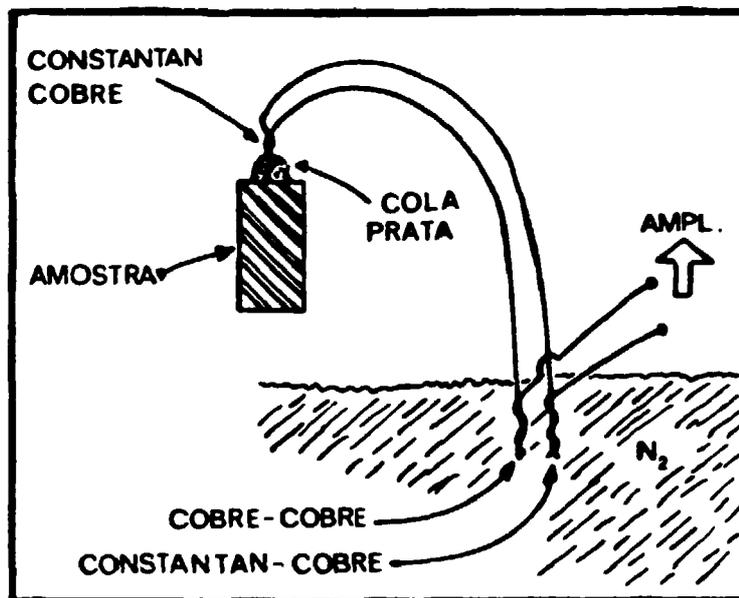
A medida de temperatura é diferencial e feita por dois termopares de cobre-constantan do tipo T (da firma Omega, encapado com teflon e de $\phi = 0,2$ mm [53]) ligados em série,ou seja, com seus potenciais termoelétricos opostos (fig.15) .

Uma vez mergulhada a ponta no nitrogênio líquido,suspende-se a amostra até aproximadamente 10 cm do banho de N_2 , mantendo-se um dos termopares (referência) no N_2 líquido .

Tendo em vista que a amostra está submetida a um gradiente térmico, inicia-se o estabelecimento de um novo equilíbrio e por conseguinte, a temperatura da amostra começa a aumentar em relação ao N₂ líquido. Neste instante inicia-se o registro da força eletromotriz induzida (f.e.m) oriunda do termopar e a d.d.p. da pastilha, respectivamente. A taxa de aquecimento da amostra é de 0,05 K/s.

Dado que o sinal proveniente da ligação entre os termopares é muito pequeno ($\approx 17 \mu\text{V} / \text{K}$), construiu-se um amplificador linear com ganho de 6023 vezes (ref.[54]) projetado para este específico fim.

Fig 15 -Arranjo experimental utilizado na medida da temperatura da amostra. No caso da medida de resistividade o termopar é instalado entre a amostra e a placa de fibra de vidro, sem o uso da cola prata.



A saída do amplificador é conectada num outro canal da placa conversora A/D e a leitura é então coletada pelo computador Apple IIe (fig.14).

Para facilitar o posterior tratamento dos dados, conectou-se o micro computador Apple IIe ao PC-XT utilizando-se, para tanto, do trabalho desenvolvido por Gonçalves et al [55]

4.1.3 Calibração do Sistema

Utilizou-se uma amostra de Bismuto (99,99%) para efetuar a calibração do sistema. O resultado encontra-se na figura 16.

Analisando a possibilidade da existência de um gradiente térmico entre a amostra e o valor lido pelo termopar, foi instalado

um segundo termopar na amostra . Este segundo termopar foi colado com tinta prata .

Utilizando uma outra referência (gelo fundente) para o segundo termopar , resfriou-se a amostra e analisou-se as leituras provenientes dos dois termopares (sem a passagem de corrente pela amostra) no intervalo de temperatura de estudo (77 K a 130 K). O resultado obtido entre as duas leituras foi considerado idêntico, respeitada a precisão do voltímetro ($\approx 10 \mu V$) .

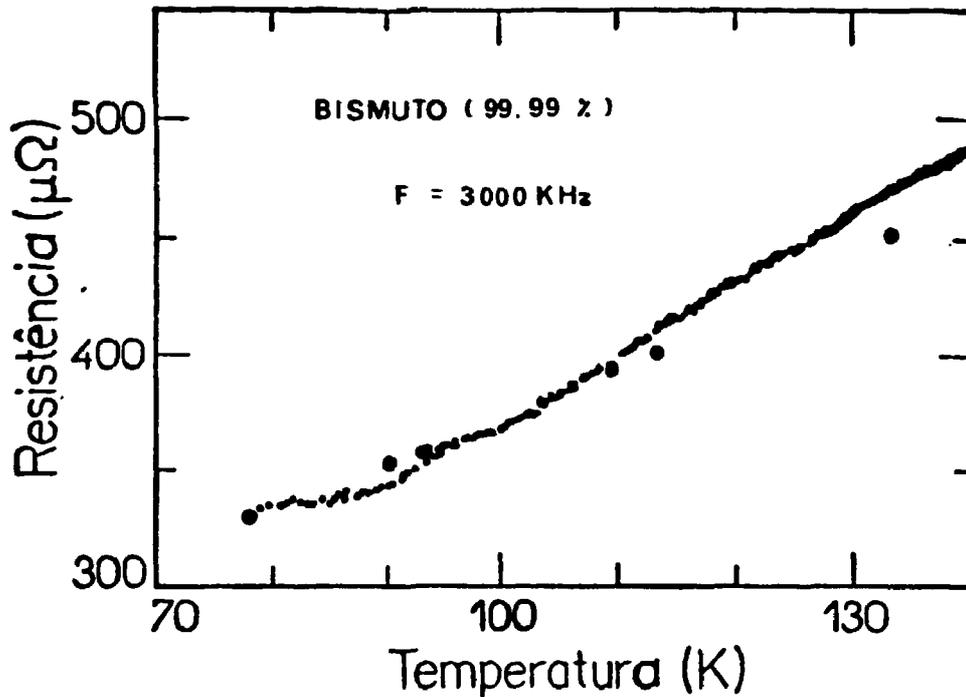


Fig.16 - Resistência da amostra de Bismuto ultra-puro medida em função da temperatura no intervalo de 77K a 140K. Os pontos maiores foram desenhados com base na ref. [56], sendo os pontos menores obtidos via aquisição de dados .

4.1.4 Resultados Obtidos

Sabe-se até agora que muitos dos supercondutores de alto T_c apresentam estruturas ortorrômbicas . Esse fato sinaliza de maneira muito clara que a resistividade deve ser analisada através das três componentes independentes de um tensor , $\rho_{xx} = \rho_a$, $\rho_{yy} = \rho_b$, $\rho_{zz} = \rho_c$.

Nada impede que ρ_c e ρ_b sejam diferentes, porém a existência de deslocamentos de planos (mesmo em monocristais) tem impedido qualquer constatação desse fato (ref. [11]). Pode-se então admitir que a medida no plano ab é dada pela média aritmética das resistividades ρ_a e ρ_b .

A figura 17 apresenta a comparação entre o resultado obtido com a amostra policristalina Al (produzida no Ipen) e os resultados obtidos por Tozer et al [57].

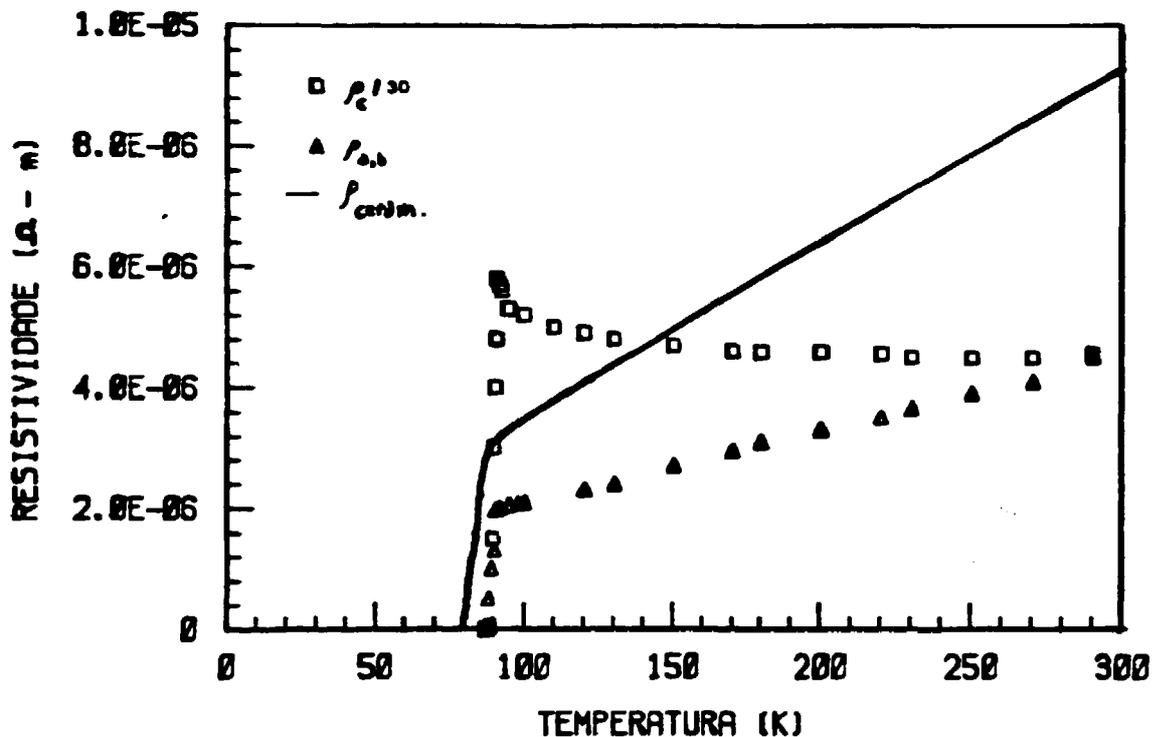


Fig.17 - Gráfico da medida de resistividade AC da amostra Al sobreposto com a ref. [57]. A amostra Al foi medida com $i_{rms} = 10.0 \pm 0.1$ mA e $f = 3$ KHz e a referência usou $i_{rms} = 20$ mA e $f = 90$ Hz. A linha cheia representa a medida da resistividade da amostra Al (ρ_{ceram}) de dimensões $5,0 \times 3,9 \times 2,1$ mm³ e os pontos desenhados representam os valores obtidos para o monocristal de dimensões $0,5 \times 0,5 \times 0,2$ mm³ (ref. [57]). A resistividade na direção c (ρ_c) apresenta seus valores divididos pelo fator 30.

Tozer et al [57] mostrou que ρ_c , em amostras monocristalinas, apresenta valores ≈ 30 vezes maiores que ρ_{ab} . Neste mesmo

trabalho , torna-se muito claro que não existe possibilidade dessa anisotropia na resistividade ser oriunda de características estruturais de amostras policristalinas (tamanho de grão , tipo de ligação entre grãos) .

Nota-se claramente na figura 17 que a amostra A1 apresenta orientação de seus grãos [58] , com o eixo c perpendicular ao campo elétrico aplicado. Este ponto esta em concordância com o observado pelas referências [35,36,37,38], uma vez que o campo elétrico em A1 foi aplicado perpendicularmente ao eixo no qual se deu a compactação da amostra. Alguns autores [59] usam para este caso a denominação de amostra policristalina orientada.

Cava et al [40] mostraram em seu trabalho que os valores de dp/dT em amostras policristalinas apresentavam-se no estado normal quando $dp/dT \cong 1,7-2,5 \mu\Omega\text{-cm/K}$.

A derivada da amostra A1 (fig.17) foi $dp/dT \cong 2,72 \mu\Omega\text{-cm/k}$ e o valor extrapolado de $\rho(T=0) \cong 70 \mu\Omega\text{-cm}$, ou seja, semelhante ao obtido por Tozer et al [57] no monocristal.

Penney et al [60] mostraram em seu trabalho que, à medida que a temperatura crítica diminui, dp_{ab}/dT aumenta. Neste caso, verifica-se novamente que o resultado obtido é consistente, pois a temperatura crítica obtida para a amostra A1 foi $T_c=85,0 \pm 0,2K$ (tomando como referência o ponto médio da transição). Penney obteve na melhor amostra monocristalina $T_c \cong 92 K$. Neste mesmo trabalho fica claro que os melhores monocristais apresentam $\rho(0) \cong 20\mu\Omega\text{-cm}$.

4.1.5 Observações sobre a resistividade

Tipicamente diz-se que a resistividade tem caráter metálico [16] quando $dp/dT > 0$ e caráter semicondutor quando $dp/dT < 0$. Nos casos em que o comportamento da resistividade é híbrido, pode-se definir uma temperatura de transição metal-semicondutor denominada por T_m , mais especificamente caracterizada por :

$$dp/dT_m = 0 \quad (4.1.5.1)$$

Em muitos compostos da família $ABaCuO$, a diminuição de T_m

está correlacionada com o aumento do T_c .

A dependência da resistividade com a temperatura, na fase não supercondutora, considerando amostras monocristalinas homogêneas, tem apresentado aspectos marcantes nos novos compostos, a saber :

- 1) ρ_c apresenta caráter semicondutor e seu valor é $\cong 100$ vezes maior que ρ_{ab} próximo de T_c .
- 2) ρ_{ab} tem caráter metálico e apresenta um comportamento muito próximo do linear em função de T .
- 3) $d\rho_{ab}/dT$ pode variar num intervalo de $\cong 0,5-1,0 \mu\Omega\text{-cm/K}$, sendo que essa variação geralmente é causada por problemas de microtrincas ou descontinuidades nos planos de crescimento.
- 4) O valor extrapolado para $\rho_{ab}(T=0)$ é muito próximo de zero.

Um dos aspectos mais intrigantes dos resultados obtidos até agora é o alto grau de linearidade de $\rho_{ab}(T)$. Essa linearidade contínua, no caso do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, mantém-se até 800 K [61].

Considerando espalhamentos elásticos num processo normal (N-process), pode-se dizer que os metais em sua maioria tem respostas lineares de $\rho(T)$, quando em temperaturas $T \gg \Theta_D$ [50,51]. Em baixas temperaturas, $T \ll \Theta_D$, espera-se um desvio desse comportamento devido ao mecanismo dominante previsto por Bloch-Gruneisen [50,51] para a resistividade. Essa teoria prevê que em temperaturas menores que $T \cong 0,2 \times \Theta_D$ a resistividade muda sua dependência linear com a temperatura ($\rho \propto T$) para uma dependência com T^5 ($\rho \propto T^5$). Sobre este aspecto, Volkenshteyn et al [62] mostraram que um metal (Re) com rede hcp e $\Theta_D \cong 420$ K, cujo comportamento da resistividade é muito semelhante ao do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($\Theta_D \cong 400\text{K}$) [4], passa a apresentar um desvio do comportamento linear em $T \cong 120$ K.

Se o trabalho de Tozer et al [57] indica dúvidas com respeito à previsão de Bloch-Gruneisen, para o comportamento da resistividade no composto YBaCuO , a observação experimental feita por Suzuki and Murakami [63] no composto $\text{La}_{1.92}\text{Sr}_{0.08}\text{CuO}_4$ ($\Theta_D \cong 360$) [4]

apresenta , por outro lado ,um ajuste muito bom com as previsões dessa mesma teoria [64] (comportamento não linear \cong 80K).

Xiao et al [65] mostraram que, em cerâmicas policristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Ga_x)_2O_7$, a medida que "x" vai de 0 até 0,07 a resistividade no plano ab aumenta seu valor (temperatura ambiente) de aproximadamente duas vezes , além de alterar o comportamento linear da resistividade próximo de 130 K.

Quando a derivada muda seu comportamento linear, pode-se associar a temperatura ,na expressão de Bloch-Gruneisen , com o valor do livre caminho médio para os elétrons . Xiao et al [65] obtiveram desse comportamento , um livre caminho médio para os portadores (x=0,07) de Λ (300K) \cong 10 \AA . Considerando uma amostra pura (x=0,00) deve ser esperado para $YBa_2Cu_2O_7$ Λ (300K) \cong 20 \AA . Essa extrapolação esta consistente com outras medidas efetuadas [61].

Assumindo que Λ (300K) \cong 20 \AA , no composto $YBa_2Cu_2O_7$, pode ser realizada uma avaliação primária sobre qual é a sua densidade de carga por fórmula unitária (número de portadores por cela). Para tanto, dado que ρ_{ab} (300K) \cong $2.2 \times 10^{-6} \Omega\text{-m}$ [60], é possível determinar o número de portadores [50,51] , como segue :

$$\rho = \hbar k_F / n e^2 \Lambda \quad (4.1.5.2)$$

Assumindo que a superfície de Fermi possui simetria cilíndrica [66] , ou seja uma aproximação para um modelo bidimensional (2D) , obtem-se $k_F = (2\pi n c)^{1/2}$ onde "n" representa a densidade de portadores e "c" o valor da altura da célula unitária ortorrômbica .

Efetuada o cálculo utilizando a expressão (4.1.5.2) encontrou-se, como resposta para a densidade de carga, $n \cong 1,1$ portadores por fórmula unitária . Esse resultado é consistente com o resultado obtido por Tozer et al [57] utilizando a medida da constante Hall. Uma outra constatação , dado que existem 3 átomos de Cu por fórmula unitária, é que a valência do cobre passa a ser fracionária (\cong 0,36), consistente com as afirmações de Cava et al [45].

Assumindo que a massa do portador de carga seja igual a massa do elétron livre, a correspondente velocidade de Fermi é $V_F \cong 6,7 \times 10^5$ m/s. Consequentemente o tempo de vida do portador é $\tau \cong 3 \times 10^{-15}$ s e o $k_F \cong 6,9 \times 10^9$ /m.

4.1.6 Correlação com a teoria BCS

A teoria BCS é baseada na existência de uma interação atrativa (V) entre dois elétrons num intervalo estreito sobre a superfície de Fermi [31]. Esta interação atrativa forma um par ligado no espaço dos momentos, denominado como par de Cooper [30]. A teoria BCS pressupõe a formação dos pares de Cooper através de uma interação elétron-fônon-elétron, tendo um potencial atrativo $V(\omega)$ envolvido.

A aproximação mais simples que pode ser feita é a que assume $V(\omega)=V$ para elétrons que possuam energias no intervalo $(E_F \pm E_D)$ e $V=0$ fora deste intervalo. O parâmetro E_D é a energia de Debye. Neste modelo considera-se que o mecanismo de interação entre os elétrons seja um espalhamento coerente por fônons.

Resolvendo a equação, que provém da Hamiltoniana correspondente, obtém-se as seguintes expressões para a energia do "gap" E_g e da temperatura de transição T_c :

$$T_c = 1,134 \theta_D \exp(-1/\lambda) \quad (2.3.12)$$

$$E_g = 4 E_D \exp(-1/\lambda) \quad (2.3.11)$$

onde o número adimensional $\lambda = N(E_F)V$ (denominado constante de acoplamento elétron-fônon) representa a interação entre os elétrons e $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi.

Os dados obtidos para vários compostos [4] demonstram que, como regra geral, o aumento da temperatura crítica (T_c) está relacionado com o aumento da constante de acoplamento elétron-fônon (λ).

Uma aproximação mais refinada para determinar a constante de acoplamento elétron-fônon com intensidade $\alpha(\omega)$ é feita considerando-se a média sobre toda a densidade de estados dos fônons $D(\omega)$, como segue:

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \alpha^2(\omega) D(\omega) d\omega / \omega \quad (4.1.6.5)$$

onde o integrando $\alpha^2(\omega)D(\omega)$ é denominado função de Eliashberg.

Allen [67] desenvolveu um novo método de resolução da equação de Boltzmann para metais, no qual o parâmetro de acoplamento elétron-fônon λ_{tr} se aproxima numericamente da constante de acoplamento λ , quando T se aproxima de T_c . Sendo assim a equação que avalia a constante λ fica:

$$\lambda = \hbar \omega_p^2 \langle \rho(T) - \rho(0) \rangle / 8 \pi^2 k_B T \quad (4.1.6.2)$$

Considerando o trabalho de Gurvitch e Fiory [68], que fornece $\hbar \omega_p^2 \cong 1,1$ eV e assumindo os valores obtidos por Penney et al [60] para a derivada da resistividade ($0,67 \mu\Omega\text{-cm/K}$) no YBaCuO, obtém-se através da expressão (4.1.6.2), $\lambda \cong 0,3$. Substituindo este resultado na expressão (2.3.12) verifica-se que a temperatura prevista é $T_c \cong 16$ K.

Pode-se dizer que, segundo a literatura [4,16], existem três considerações principais sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade de alto T_c , a saber:

- 1) O mecanismo de interação entre os portadores não é proporcionado por fônons.
- 2) A medida do número Hall nesse composto demonstra que a análise do comportamento metálico da resistividade pode estar comprometida. Esse comprometimento é oriundo da redução do número de portadores no plano "ab" com o decréscimo da temperatura.
- 3) Uma vez que se pode considerar uma aproximação bidimensional (2D) nas avaliações realizadas sobre o plano ab, os portadores podem não ser caracterizados como férmions (talvez sejam anyons, ref [72]). Isto por sua vez compromete os cálculos que consideram uma distribuição estatística de Fermi-Dirac.

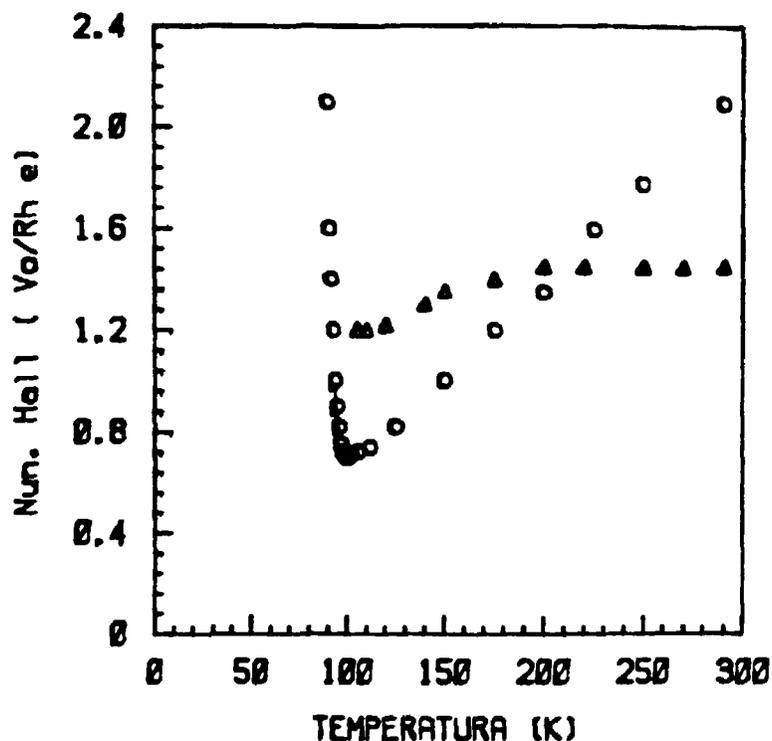
4.1.7 Considerações sobre o efeito Hall

Um comportamento muito curioso [4,16] tem sido encontrado na medida do número Hall ($V_H / R_H e$). Como se sabe [50,51], o coeficiente Hall para um metal somente depende da densidade dos

portadores de carga. Este é portanto um teste definitivo para a comprovação dos cálculos sobre o número de portadores na banda de condução. Além disso, através do sinal obtido dessa constante, pode-se determinar se o portador é positivo (vacâncias) ou negativo (elétrons).

Penney et al [60] realizaram medidas do número Hall em monocristais de YBaCuO . Esses resultados acham-se reproduzidos na figura 18 abaixo.

Fig.-18 Gráfico do número Hall versus temperatura para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. $V_0 = 175$ A é o volume por fórmula unitária. Os círculos (o) representam a medida do número Hall (que é positivo neste caso) com $B \parallel c$ e $J \perp c$ e os triângulos (Δ) representam o resultado em módulo (cargas negativas), para $B \perp c$ sendo $J \parallel c$.



Penney et al [60] observaram que quando B é \parallel ao eixo c (de modo que a órbita do portador está contida no plano metálico ab) o sinal do número Hall é positivo (vacância eletrônica) e $1/R_H$ responde linearmente com T . Quando B é \perp ao eixo c o sinal é negativo (elétron) e além disso $1/R_H$ é praticamente independente de T .

Tozer et al [57] citam em seu trabalho que cálculos desenvolvidos por Allen et al comprovam os sinais diferentes esperados para as cargas nas duas direções, desde que seja considerado a existência de bandas não parabólicas ($R_H \neq -1/n e$).

A dependência linear do número de portadores no plano ab tem proporcionado várias dúvidas sobre o conceito de conservação do número de portadores (utilizado nas previsões da resistividade).

4.1.8 Cálculo dos parâmetros do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Pode ser feita uma estimativa sobre a profundidade de penetração (λ_L) e o comprimento de coerência (ξ), tendo em vista os resultados obtidos até o momento na literatura [4]. Admitindo que esta estimativa considera um campo magnético $B \parallel c$ (portanto as correntes fluem no plano ab), n_s (densidade de portadores supercondutores) como sendo igual a $n_s/2$, $m^* = 4 \times m_0$ (quatro vezes a massa do elétron, ref. [4]) e finalmente $e^* = 0,8 \times e$ (80 % da carga do elétron), pode-se obter a profundidade de penetração de London através da expressão (4.1.8.1) abaixo:

$$\lambda_L^{ab}(90\text{ K}) = m^* / (\mu_0 \cdot e^{*2} \cdot n_s) \quad (4.1.8.1)$$

Como resultado, obtém-se $\lambda_L^{ab}(90\text{ K}) \cong 4350\text{ \AA}$, sendo que o mesmo está em concordância com o valor obtido por Kossler et al [69]. Extrapolando o valor para $T \cong 0\text{ K}$ vê-se que a profundidade de penetração de London torna-se igual a $\lambda_L^{ab}(0\text{ K}) \cong 1300\text{ \AA}$.

Para calcular o comprimento de coerência deve-se obter primeiro a energia de Fermi e o valor do gap de energia criado no estado supercondutor. Utilizando a expressão abaixo,

$$E_F = \hbar^2 \cdot k_F^2 / 2 \cdot m^* \quad (4.1.8.2)$$

obtem-se o valor de $E_F \cong 450\text{ meV}$.

Utilizando-se a expressão (2.3.11) e substituindo $\lambda=0,3$ e $E_D = 3,44 \cdot 10^{-2}\text{ eV}$, obtem-se $E_0(\cong 90\text{ K}) = 2,5\text{ meV}$. Levando em consideração a correção da energia do gap na temperatura T [29], expressa abaixo,

$$E_0(0\text{ K}) = E_0(T) / 1,74 \cdot (1 - T/T_c)^{1/2} \quad (4.1.8.3)$$

obtem-se o valor de $E_0(0\text{ K}) = 2 \Delta(0) = 12\text{ meV}$.

Podemos agora fazer a seguinte estimativa do comprimento de coerência no plano "ab", ξ^{ab} [29], levando em consideração a expressão (4.1.8.4) abaixo.

$$\xi_0^{ab} = E_F / \Delta(0) \cdot k_F \quad (4.1.8.4)$$

Realizando um cálculo no qual a energia de Fermi entra com o valor estimado de $E_F \cong 450$ meV, encontra-se o valor $\xi_0^{ab} \cong 108$ Å. Considerando a correlação proposta por Tinkhan [29] e expressa pela equação (2.2.7) abaixo, extrai-se o valor do comprimento de coerência para o composto, cujo caminho livre médio é $\Lambda \cong 20$ Å.

$$1/\xi^{ab} = 1/\xi_0^{ab} + 1/\Lambda \quad (2.2.7)$$

Neste caso, pode-se estimar o valor do comprimento de coerência do composto $YBa_2Cu_3O_7$, como sendo $\xi^{ab} \cong 17$ Å.

4.1.9 Comentários sobre as características do composto

A razão da profundidade de penetração pelo comprimento de coerência é conhecida como parâmetro de Ginzburg-Landau (k).

$$k = \lambda_L / \xi \quad (4.1.9.1)$$

Pode-se dizer que se esse parâmetro for maior do que 0,71 a energia livre no contorno da região supercondutora será negativa e no caso contrário será positiva. Em outras palavras, caso esse parâmetro seja maior do que 0,71, o supercondutor em questão será considerado do tipo II.

Como já foi dito anteriormente, a simetria do composto $YBa_2Cu_3O_7$ (ortorrômbico) revela que as propriedades físicas podem ser analisadas sobre a ótica de três eixos independentes. Dado a existência de falhas de crescimento no plano "ab", as propriedades físicas ligadas a esses eixos tornam-se uma média entre os dois valores prováveis. Sendo assim, deve-se indexar a equação (4.1.9.1) em relação ao plano "ab" e ao eixo "c".

Alguns autores [4,70,71] mediram a profundidade de penetração e comprimento de coerência para monocristais de $YBa_2Cu_3O_7$. Abaixo encontram-se relacionados na tabela III os valores medidos desses parâmetros encontrados na literatura.

Tabela III - Valor médio dos parâmetros do composto $YBa_2Cu_3O_7$ (monocristal) conforme referências [4,70,71].

λ_{ab}	1400 \pm 200 A
λ_c	5000 \pm 500 A
ξ_{ab}	16 \pm 4 A
ξ_c	4 \pm 1 A
k_{ab}	95 \pm 30
k_c	1400 \pm 400

Como pode ser visto o composto $YBa_2Cu_3O_7$ é um supercondutor do tipo II. Conseqüentemente ele deve apresentar uma rede de fluxóides, quando sujeito a um campo magnético maior do que H_{c1} (e menor do que H_{c2}).

Dinger et al [11] mostram em seu trabalho a existência da rede de fluxóides em monocristais de $YBa_2Cu_3O_7$, quando o campo magnético ultrapassa o campo crítico inferior (H_{c1}).

4.2 Susceptibilidade Magnética AC

4.2.1 Conceitos iniciais

A susceptibilidade magnética, bem como a susceptibilidade elétrica, relaciona a resposta do meio com o campo externo aplicado. Não existe nenhum argumento que determine que essa quantidade deva ser constante com a intensidade do campo externo. Até o momento, fenômenos não lineares na interação da radiação com a matéria têm sido alvo de intensa investigação (p.ex. ótica não linear).

Admitindo que se estabeleça um comportamento linear da resposta do meio, ainda assim não se pode afirmar a priori que a susceptibilidade seja uma grandeza real.

A susceptibilidade magnética pode ser definida conforme a expressão abaixo;

$$\chi = (H_i - H_a) / H_a \quad (4.2.1.1)$$

sendo H_i o campo interno da amostra e H_a o campo aplicado.

A medida da susceptibilidade magnética, na presença de campos magnéticos invariantes no tempo (contínuos), pode ser efetuada de duas maneiras distintas, a saber:

1) Zero - Field - Cooled : Neste caso resfria-se a amostra sem aplicar o campo magnético. Uma vez resfriada, aplica-se o campo e mede-se a susceptibilidade.

2) Field - Cooled : Neste caso resfria-se a amostra com a presença do campo magnético aplicado.

O valor obtido pelo segundo método (FC) é o que melhor representa o efeito Meissner. O primeiro método (ZFC) pode sofrer influência de correntes induzidas em regiões não supercondutoras, proporcionando efeitos de relaxação com tempos longos.

A susceptibilidade magnética pode ser medida através do emprego de campos magnéticos que variam no tempo. Neste caso, espera-se que o valor obtido seja o mesmo que o fornecido pelo primeiro método (ZFC).

Os supercondutores cerâmicos de alto T_c apresentam a susceptibilidade magnética (frente a um campo aplicado AC) como um número complexo no qual a componente imaginária é significativa. Ou seja, uma vez no estado supercondutor o campo magnético torna-se nulo no seu interior ($X' \cong -1$), porém ao se variar a intensidade do campo aparece uma resposta (defasada de 90°) tentando manter essa blindagem ($X'' \cong 0,2$).

Esse tipo de resposta é prevista para qualquer material supercondutor que se apresente na configuração de anél. Uma vez submetido a variação de campo magnético em função do tempo, respeitando a segunda equação de Maxwell ($\nabla \times E = - \partial B / \partial t$), aparece uma corrente no supercondutor que tenta manter o valor inicial do campo magnético (no interior do anél). Sendo assim, poder-se-ia pensar que essa componente imaginária estaria ligada a regiões não supercondutoras que estariam presentes em uma amostra sinterizada policristalina (alguns dos monocristais de um grão não seriam supercondutores).

Considerando a argumentação acima, um monocristal não deveria apresentar esse efeito, porém eles também o apresentam [73,74]. Muitos autores [4] tem atribuído esse comportamento à presença de fluxóides. Esses fluxóides representam regiões microscópicas nas quais o campo magnético existe (supercondutor do tipo II). Tais regiões representam pequenas porções do material que deixam de apresentar o estado supercondutor (ver figura 4B na página 18). Neste caso essas regiões desempenham um papel dissipativo em termos energéticos.

Portanto, em cerâmicas supercondutoras, a susceptibilidade magnética AC (campo magnético alternado) apresenta-se com uma componente imaginária significativa, a saber:

$$X = X' + i X'' \quad (4.2.1.2)$$

sendo a componente real (X') ligada a resposta elástica e a componente imaginária (X'') associada a uma energia dissipada.

4.2.2 Arranjo Experimental

Desde sua descoberta em 1933 por W.Meissner e R.Ochsenfeld, o denominado efeito Meissner tem demonstrado ser uma clara caracterização da natureza não comum do supercondutor [23,75].

A susceptibilidade magnética AC , medida através de intensidades de campos magnéticos variáveis no tempo, tem se transformado numa importante ferramenta na investigação de diferentes fases supercondutoras presentes nas cerâmicas de alto Tc. Essa identificação de diferentes fases é oriunda do seguinte fato : o resultado obtido com essa medida representa a fração de material supercondutor existente na amostra em uma determinada temperatura.

Dado ao interesse que esse efeito representa, decidiu-se construir e calibrar um dispositivo capaz de medir a susceptibilidade magnética AC em materiais que se apresentam no estado sólido. Com esse fim foi projetado o sistema que se acha representado na figura 19.

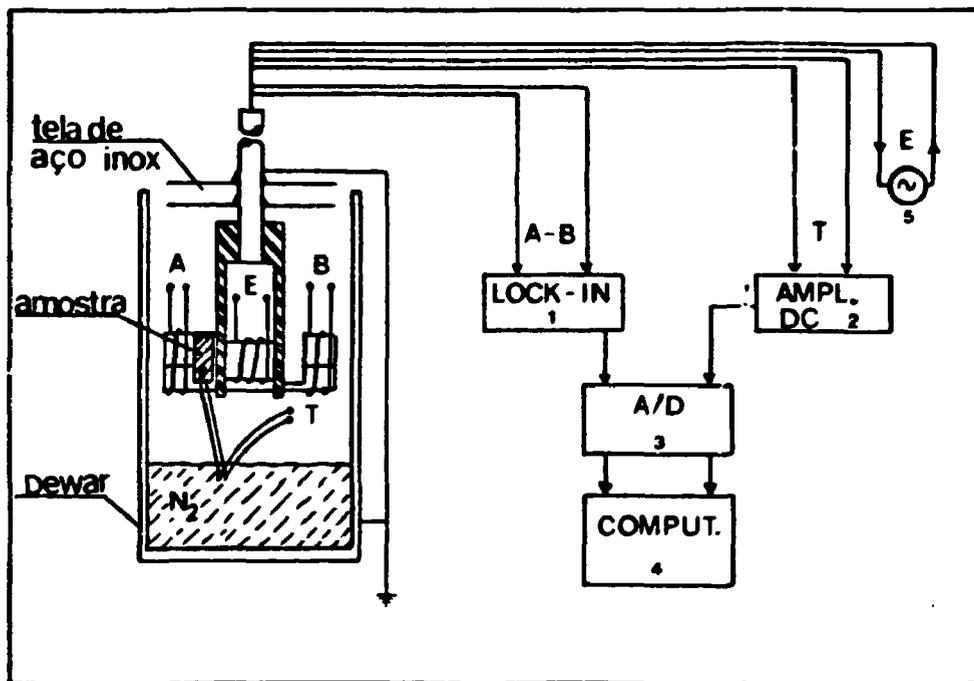


Fig.19 - Arranjo experimental utilizado nas medidas da susceptibilidade AC . O intervalo de temperatura utilizado foi de 77K até 300K. Os componentes utilizados na montagem acham-se especificados na legenda da figura 14.

O dispositivo construído foi fundamentado no trabalho desenvolvido por Gomes et al [12]. Em poucas palavras, pode-se dizer que a medida utiliza a diferença de fluxo magnético, que ocorre em coordenadas simétricas de um mesmo eixo, comparando dessa maneira a susceptibilidade magnética de um meio qualquer em relação a susceptibilidade do vácuo ($\chi_{er} \approx \chi_{\text{vácuo}}$).

Uma ponta de fenolite foi construída para receber a amostra a ser testada. Essa ponta consiste em um solenóide indutor (E) com geometria cilíndrica e duas bobinas sensoras (A) e (B) colineares e simétricas. A amostra é colocada entre (A) e (E) (fig.19). Uma vez no estado supercondutor, a amostra blinda as linhas de campo fazendo com que a força eletromotriz induzida em uma das bobina sensora diminua seu valor. Ligando as saídas das duas bobinas ao amplificador Lock-In e selecionando a leitura na posição (A)-(B) pode-se avaliar a susceptibilidade utilizando a seguinte relação :

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta B}{B} = \chi \quad (4.2.3)$$

As duas bobinas sensoras podem ser ajustadas colinearmente de maneira a se obter um zero de tensão com uma precisão de no mínimo 2500 p.p.m. e no máximo 2 p.p.m. .

A relação (4.2.3) foi confirmada através do ajuste de uma reta [158] sobre os resultados obtidos para uma amostra de bismuto ultra puro (99,99%). Esse metal apresenta uma susceptibilidade de $\chi = -1,64 \times 10^{-5}$ [13,76] e o resultado obtido pelo sistema foi $\chi = -(2,0 \pm 0,2) \times 10^{-5}$.

A geometria utilizada favorece a medida da susceptibilidade, porém causa grandes problemas na determinação da intensidade do campo magnético aplicado sobre a amostra. Purcell [77] mostra a variação da intensidade radial do campo magnético produzido por uma bobina cilíndrica em função da distância tomada no eixo axial (z).

Dada a necessidade de ser avaliada a amplitude do campo magnético utilizado sobre a amostra, desenvolveu-se um cálculo numérico sobre o possível valor efetivo da amplitude, que culminou com o estabelecimento da relação, que segue :

$$H_{\text{APLIC}} = (H(z) \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\arctg[(n * 0,9) / (z - d)])) / 8 \quad (4.2.4)$$

onde H_z é a amplitude do campo magnético sobre o eixo z de um solenóide finito [78], com o raio do enrolamento r e com o comprimento d. Neste caso cabe observar que os limites da somatória foram fornecidos em milímetros e representam o maior raio de cada coroa circular colinear, ou seja, o índice da somatória n representa o maior raio de uma coroa circular formada por este e seu antecessor na qual é feita uma aproximação à campo constante. Segue abaixo (fig.20) o gráfico do valor efetivo do campo magnético em função da distância M que é tomada entre o ponto medido e o fim do solenóide.

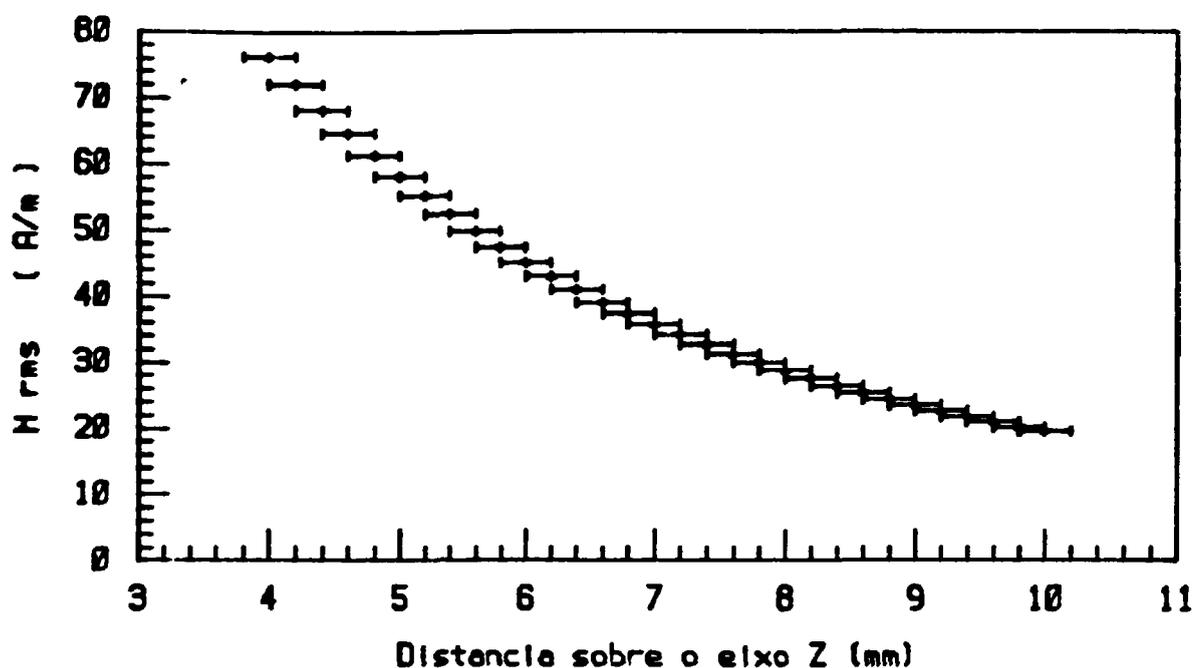


Fig.20- Gráfico do valor efetivo do campo aplicado em função da distância Z (distância medida a partir do fim do solenóide).

A função (4.2.4) foi usada num cálculo iterativo que comparou o valor obtido experimentalmente para a f.e.m. gerada na bobina com a amplitude efetiva do campo magnético utilizado, considerando as características geométricas das bobinas sensoras. Deve ser ressaltado que a distância z da expressão (4.2.4) teve seu zero posicionado no centro da bobina indutora. A menor distância de aproximação da amostra no local de medida é obtida para Z = 4 mm.

Testes efetuados no sistema determinaram que a frequência de ressonância do circuito equivalente das bobinas sensoras é igual a 510 KHz. No caso do circuito equivalente da bobina indutora encontramos uma frequência de ressonância igual a $f = 100$ KHz. Considerando nossa faixa de trabalho que é de até 80 KHz, podemos afirmar sem erro que o valor efetivo do campo utilizado é o fornecido pelo ajuste efetuado na fig.20.

Deve ser salientado que, dada a escolha desta geometria, perde sentido a preocupação com os fatores de desmagnetização que aparecem nos contornos das amostras supercondutoras [75]. Isso se deve ao fato que a amostra possui um diâmetro duas vezes maior que o diâmetro da bobina indutora. Aliado a esse fato, a distribuição das linhas de campo no espaço diminui os efeitos de borda.

O registro de temperatura foi efetuado de modo análogo ao exposto no item "arranjo experimental" da resistividade (fig.15). A única diferença, neste caso, foi o uso da tinta prata (marca GE) para fixar o termopar na amostra. Essa colagem garantiu o melhor acoplamento térmico possível entre o termopar e a amostra.

4.2.3 Dados obtidos

Medidas das componentes real (X') e imaginária (X'') da susceptibilidade AC tem sido entre outras as mais importantes e mais comuns entre as medidas magnéticas de supercondutores de alto T_c . Uma medida da susceptibilidade AC versus temperatura oferece uma rápida identificação da temperatura crítica. Essa medida foi usada na primeira descoberta da supercondutividade acima de 90 K em YBaCuO por Wu et al [6]. Vários trabalhos publicados mostraram que a susceptibilidade X deve ser representada por um número complexo [79,80,81,82,83,84,85,86,87].

As medidas da susceptibilidade AC são, de modo geral, análogas às feitas com "zero-field-cooled". Tal comparação deve-se ao fato que, em qualquer temperatura, o campo modifica seu valor, passando pela condição de campo zero. Uma película da superfície supercondutora é então suficiente para dar um sinal correspondente a $X \approx -1$.

Parece claro que as medidas de $X(T)$ são efetivas na determinação de possíveis amostras supercondutoras e seu T_c correspondente. Porém elas não revelam facilmente se a supercondutividade é um fenômeno da amostra como um todo ou somente de uma camada superficial. A menos disso, medidas detalhadas da susceptibilidade AC podem oferecer uma importante informação física a mais, como por exemplo a determinação da penetração característica do fluxo em função da amplitude do campo AC aplicado (método de Campbell [88]).

Os resultados das nossas primeiras medidas, utilizando a pastilha A2, encontram-se representados na figura 21 (cerâmica de $YBaCuO$). Constata-se que nossas medidas exibem o mesmo comportamento descrito na literatura [79,87].

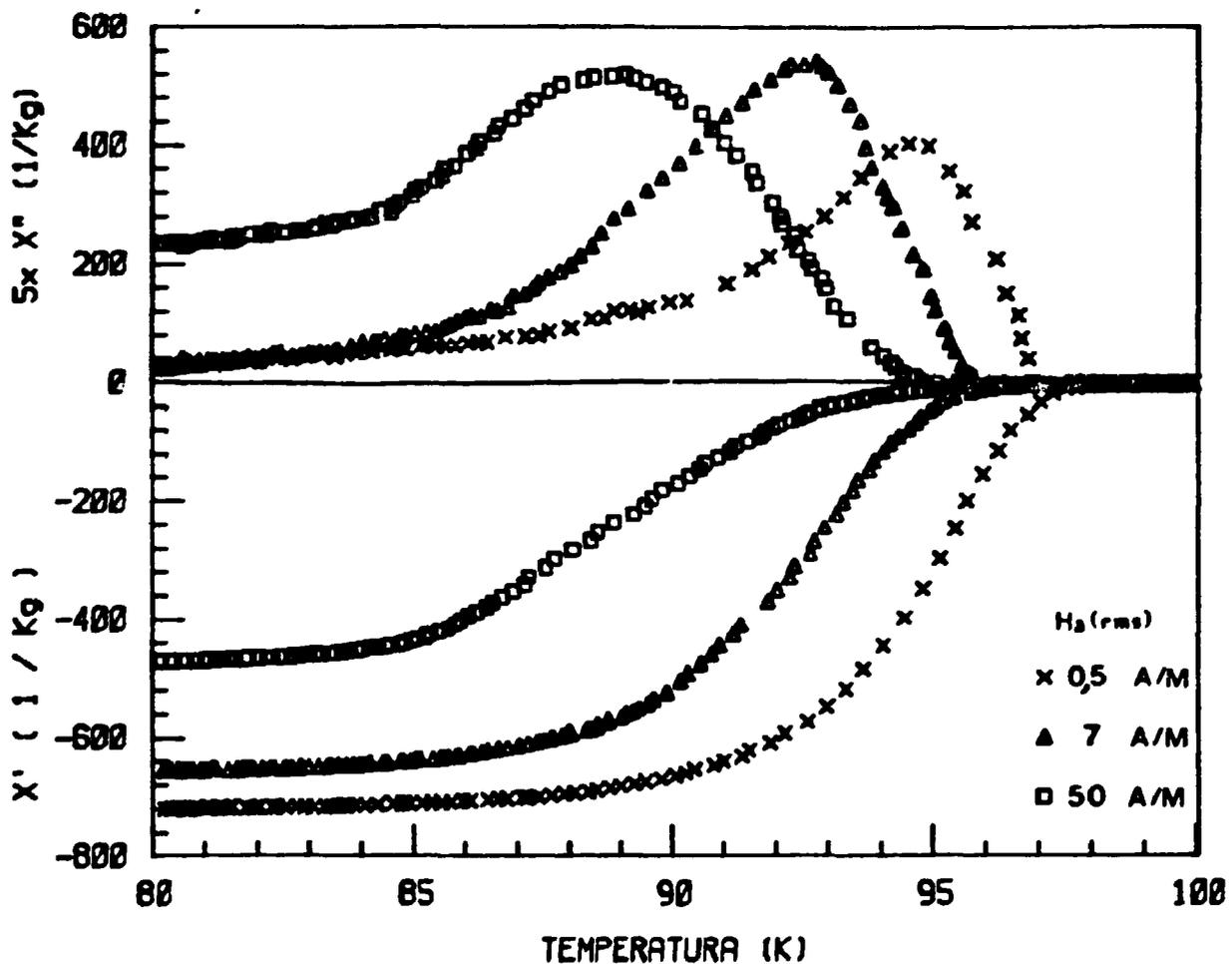


Fig.21- Gráfico de X' e X'' versus temperatura. Amostra policristalina A2 ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$). Frequência de 3KHz e $H \parallel c$

Tipicamente X' aumenta à medida que a temperatura aumenta, partindo de valores da ordem de $X' \approx -1$ a baixas temperaturas para valores próximos de zero acima de T_c . Ao mesmo tempo, defasado de 90° , X'' mostra um pico na região onde X' apresenta as maiores variações. McGuire et al [89] mostraram em seu trabalho que X' na cerâmica policristalina (com uma densidade de 70% em relação ao monocristal) aproxima-se muito do valor obtido para um monocristal ($X'_{cer} \approx 0,9 X'_{crist}$). McGuire et al também verificaram que $X' \approx 0,3$ quando se resfria a amostra na presença de um campo magnético (FC). Porém resfriando-se primeiro a amostra e ligando-se um campo magnético em seguida (ZFC), o valor obtido para X' é de $\approx 0,8$. Essa constatação tem gerado uma grande polêmica entre os pesquisadores [4,16].

As medidas da susceptibilidade AC, conforme foi dito anteriormente, podem ser consideradas como sendo iguais às feitas em "Zero-Field-Cooled (ZFC)". Dessa maneira percebe-se que os resultados obtidos na figura 21 estão de acordo com os reportados na literatura [4].

O trabalho desenvolvido por D.-X.Chen et al [79] mostra, de maneira inequívoca, a influência do tamanho dos grãos no comportamento da parte imaginária da susceptibilidade. D.-X.Chen et al (usando campos baixos) demonstram que, quando se pulveriza a pastilha sinterizada (diâmetro do pó \approx diâmetro de um grão) o sinal imaginário desaparece. Segundo D.-X.Chen et al, existe uma corrente de tunelamento Josephson que circula entre os grãos. Essa corrente aumentaria a blindagem diamagnética no método ZFC.

Como foi dito anteriormente, o método de Campbell [88] fornece uma informação a mais sobre a susceptibilidade AC. A idéia desse método é a de sobrepor um campo magnético contínuo DC ao campo magnético AC. Dessa forma, regulando-se a intensidade do campo DC, pode-se mapear as mudanças ocorridas na penetração do fluxo magnético em diversas camadas da amostra.

Daeumling et al [90] aplicaram este método para a cerâmica de DyBaCuO encontrando, em baixas temperaturas (com uma condição de pequena penetração de campo intergranular), uma resposta magnética quadrática em H_w . Tal resposta foi interpretada em termos de um modelo de estado crítico dentro dos grãos [91]. A 77k, entretanto, o gradiente de fluxo no "bulk" era muito pequeno ,e foi

encoberto por uma contribuição muito grande da superfície [02].

Com o objetivo de verificar a influência das ligações entre grãos no comportamento do pico de X'' , a amostra A2 foi triturada. As partículas obtidas possuíam um diâmetro médio de 60 μm (eram formadas por aproximadamente 20 grãos). Acondicionando o pó obtido em um recipiente com forma cilíndrica idêntica à da pastilha sinterizada, realizou-se a medida da susceptibilidade AC (ver figura 22 abaixo).

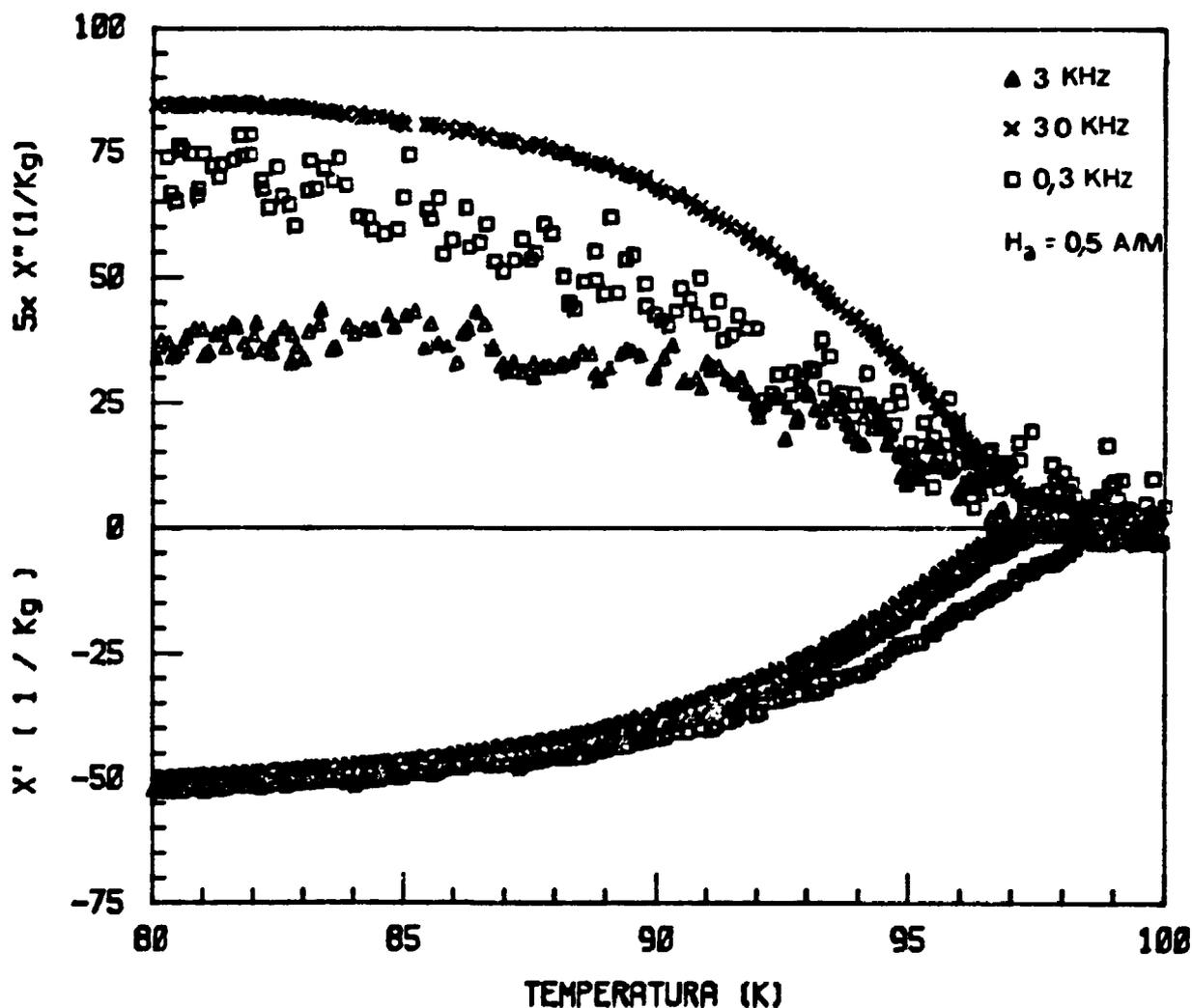


Fig.22 - Medidas de X' e X'' na amostra (A2) pulverizada (YBaCuO), sendo que os diâmetros das partículas estão contidos na região de 44 μm a 74 μm .

Como pode ser observado, o sinal imaginário $X''(T)$ não vai a zero. Isto se deve ao fato de não termos separado totalmente todos os grãos individuais de $\approx 3 \mu\text{m}$. Apesar disso, nota-se claramente que o pico imaginário desapareceu, dando lugar a um comportamento mais suave.

No modelo proposto por Clem [99] o pico imaginário representa o comportamento de uma rede de fluxóides que penetra nas regiões intergranulares. As figuras 23A e 23B tentam exemplificar o modelo proposto por Clem [99].

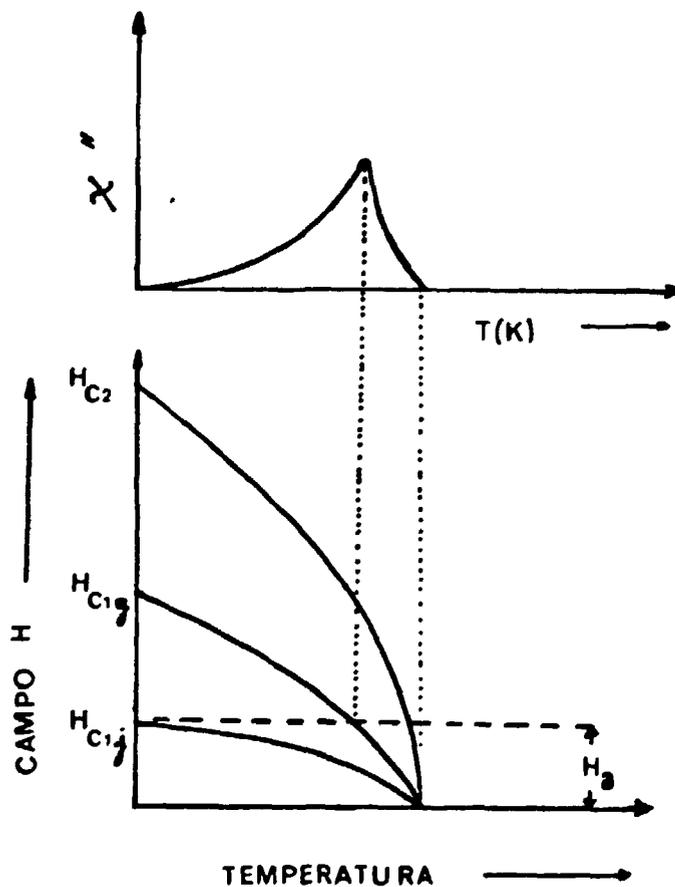


Fig.23A - Gráfico do Campo interno versus temperatura para um campo aplicado H_a .

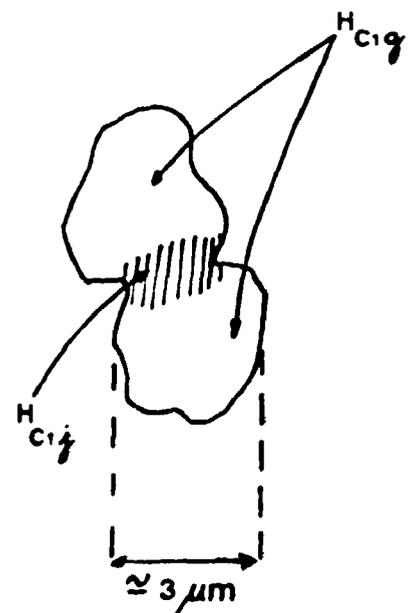


Fig.23B - Esquema das regiões de campos H_{c1j} e H_{c1g} .

A idéia do modelo de Clem é que os fluxóides penetram na região intergrãos (região achurada na fig.23B). Essa região possui um campo crítico inferior H_{c1j} (j = Josephson) menor que a região

interna do grão H_{c1g} ($g = \text{grão}$). Partindo de temperaturas superiores à temperatura crítica e resfriando a amostra na presença de um campo fraco seria possível descrever o comportamento do sinal imaginário (ver figura 23A). Basicamente os fluxóides começariam a penetrar na região intergrãos, quando (com um campo aplicado $H_0 < 60 \text{ A/m}$) a amostra estivesse na temperatura imediatamente inferior a T_c . Continuando o resfriamento na presença do mesmo campo, o número de fluxóides presentes nessa região iria diminuindo após passar por um máximo.

No modelo de Clem [99] a dinâmica para o aparecimento do pico imaginário seria descrita pela seguinte sequência de acontecimentos:

- 1) Aplica-se um campo $H_0 < 60 \text{ A/m}$.
- 2) Resfria-se a mostra na presença de tal campo.
- 3) Os fluxóides começam a penetrar em toda a amostra.
- 4) Dada a força de Lorentz, esses fluxóides começam a interagir com os portadores de carga das correntes intergranulares, desviando-os na direção perpendicular à sua trajetória, causando com isso um efeito dissipativo.
- 5) Com a diminuição da temperatura, H_{c1g} começa a crescer expulsando tais fluxóides da região interna aos grãos.
- 6) Com o confinamento na região intergrãos, a rede de fluxóides se estabiliza, dada a existência de maior número de falhas nessa região (potencial de "pinning").
- 7) Com a diminuição do movimento randômico dos fluxóides a interação entre a corrente intergrão e os fluxóides cessa.

Voltando à figura 21 e observando cuidadosamente o valor obtido para X'' em 80 K , pode-se perceber uma mudança do valor de X'' para $H_0 = 50 \text{ A/m}$. Segundo o modelo de Clem, o valor estimado nessa temperatura para H_{c1g} seria de $\cong 20 \text{ A/m}$.

Um resultado surpreendente foi obtido por Daeumling et al através da comparação entre diferentes tamanhos de grãos. Aparentemente as correntes críticas aumentam com a diminuição do tamanho do grão. Esta observação vem a corroborar uma crescente visão da subgranularidade de um grão [92].

Voltando aos nossos resultados na figura 22 nota-se que, quando a amostra de $Y_1Ba_2Cu_9O_{7-x}$ é pulverizada, o pico imaginário desaparece. Além disso, existe uma alteração da intensidade do sinal imaginário com a frequência. Esse comportamento com a frequência também foi observado por Martins et al [93].

Küpfer et al [94] confirmaram a existência de variação da corrente crítica devido a granulometria em amostras de $BiSrCaCuO$ e $TlBaCaCuO$.

Resultados reportados por Goldfarb et al [87] revelaram a presença de dois picos em X'' , sendo que um deles é maior que o outro. Esses autores correlacionaram o pico com menor intensidade com a corrente intergranular e o pico com intensidade maior com a intragranular nas cerâmicas de $YBaCuO$. Tal constatação origina-se do seguinte fato: ao pulverizar a pastilha o pico menor desaparecia. Essas conclusões foram confirmadas por Malozemoff [95].

Couach et al [73,74] mostraram que gradientes na concentração de oxigênio em monocristais de $YBaCuO$ podem causar múltiplos picos em $X''(T)$. Entretanto os melhores cristais exibem somente um pico bem definido correlacionado com uma transição em $X'(T)$ muito estreita. Por exemplo, Worthington et al [96,97,98] encontram picos típicos somente com 0,1 K de largura, permitindo uma definição precisa da temperatura. Worthington et al, nesse mesmo trabalho, perceberam que o pico de X'' apresenta um deslocamento para baixas temperaturas seguindo uma lei de potências $(1 - T/T_c) \propto H^a$ para $H \parallel c$, onde "a" assume valores entre 1/2 e 3/4.

Dado que o comportamento do sinal imaginário (dissipação) é explicado de forma satisfatória pelo modelo de Clem [99] e admitindo a existência de um efeito de tunelamento Josephson [29] entre os grãos, decidimos comparar os resultados da resistividade AC com os da susceptibilidade AC para a amostra A1. O resultado dessa sobreposição de gráficos acha-se exposto na figura 23C abaixo. Verifica-se que $d\rho(T)/dT$ apresenta dois máximos, sendo que a temperatura do segundo está próxima à do pico mais intenso de X'' ($79 \pm 0,2$ K).

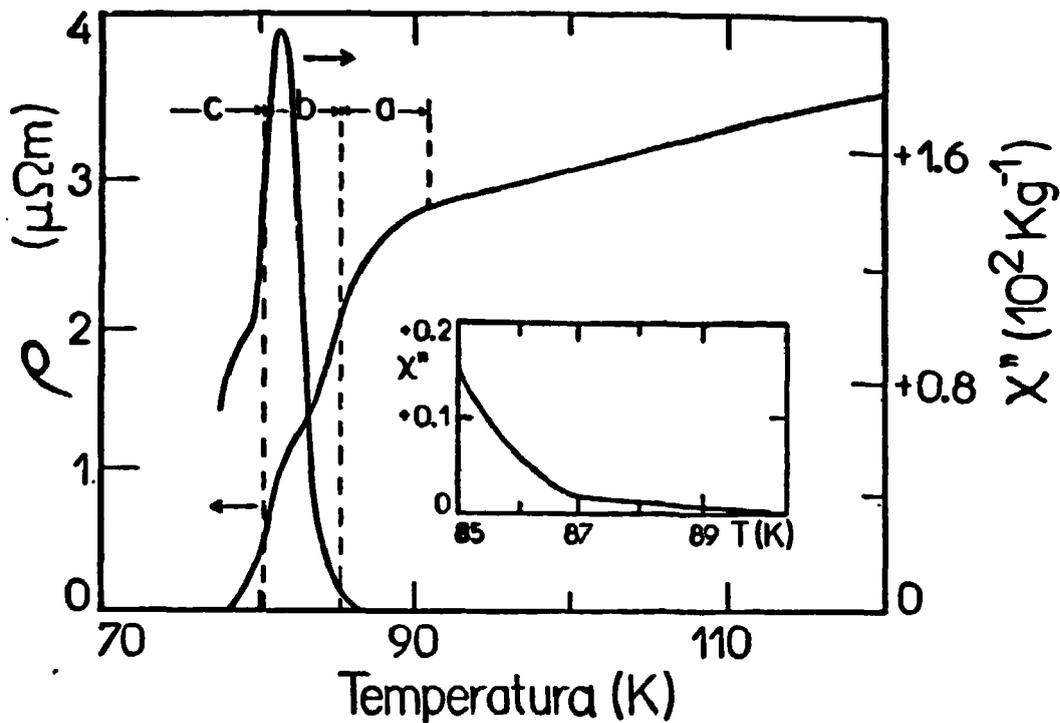


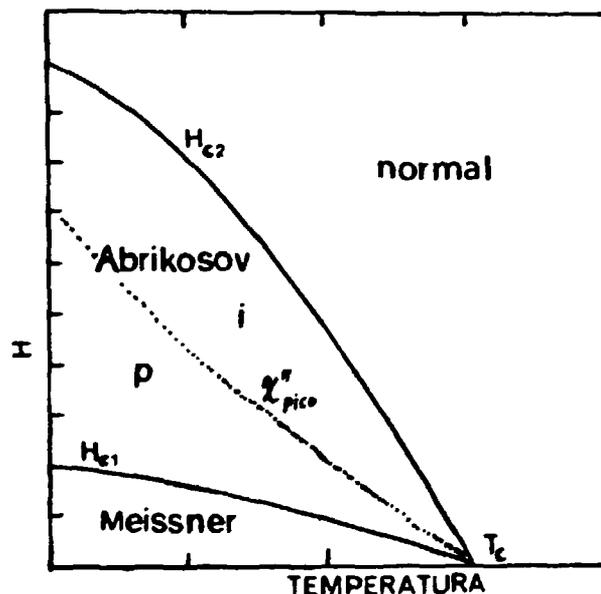
Fig.23C Gráfico comparativo entre o sinal imaginário (defasado de 90°) da susceptibilidade magnética e a medida de resistividade efetuada sobre a mesma amostra (Al). O campo aplicado foi $H_{rms} = 0,5 \text{ A/m}$ e a corrente utilizada foi $i_{rms} = 10 \text{ mA}$.

As mudanças observadas no comportamento da resistividade indicam a validade do modelo de Clem [99] aplicado à cerâmica, ou seja, com a mudança da temperatura a região entre os grãos representa uma barreira potencial para a corrente intergranular. Essa região intergranular seria constituída por um segundo supercondutor com um comportamento, frente a temperatura, diferente da região interna do grão.

Na teoria do tunelamento Josephson, a probabilidade de ocorrer o tunelamento entre duas regiões supercondutoras depende de um casamento entre as fases das funções de onda. Segundo Clem [99], a existência de uma região supercondutora diferente entre os grãos levaria a um comportamento de fase flutuante ou fase casada, dependendo da temperatura. A temperatura crítica da região intergranular (T_{c_j}) seria então um parâmetro para tais comportamentos.

Müller et al [157] indicaram em seu trabalho um possível diagrama de fase H-T mais complexo para o composto LaBaCuO . Malozemoff [95] cita essa observação transportando-a para a explanação do que ele chama como a linha de irreversibilidade. Tal linha dividiria a região de fase mista de Abrikosov em duas outras semi-regiões. A idéia básica seria que na região abaixo dessa linha ter-se-ia a presença de vórtices fixos (frozen vortex phase) e na região acima dessa linha encontrar-se-ia a presença de vórtices em um movimento aleatório, tal e qual a um líquido (vortex fluid phases).

Fig.24A - Diagrama de fase H-T de um supercondutor de Tipo II. A região P representa a região de vórtices fixos e a região i representa a região na qual os vórtices estão em movimento aleatório $H_{c1} < H < H_{c2}$.



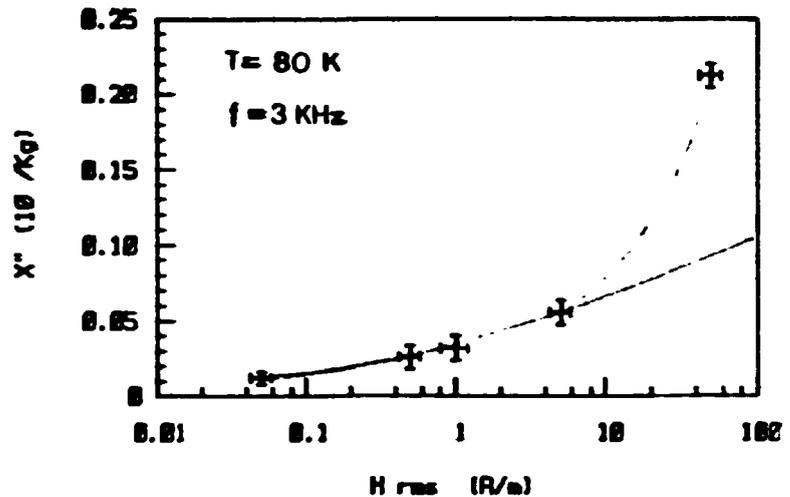
A figura 24A apresenta a idéia de Malozemoff. Neste caso a região denominada como p apresentaria os vórtices "congelados" e a região i apresentaria os vórtices em movimento como um fluido.

Civale et al [100] mostram em seu trabalho que amostras irradiadas com prótons (aumento de regiões de "pinning") praticamente mantém inalteradas as características dessa linha da irreversibilidade. Nesse mesmo estudo, Civale et al salientam que existe um aumento da magnetização (aumento da corrente intergranular a ela associada) quando se irradia as amostras.

Voltando à nossa figura 21, pode-se notar que próximo à 80 K o sinal de X'' cai a zero para campos $H_0 < 50 \text{ A/m}$ (rms). Quando $H_0 \geq 50 \text{ A/m}$ X'' não cai a zero rapidamente. Para $H_0 \geq 50 \text{ A/m}$ X'' diminui suavemente com a diminuição da temperatura, caracterizando a existência de fluxóides fixos (região intergrãos) da amostra. Para

exemplificar esse comportamento fizemos um experimento no qual observamos o valor assumido por X'' quando variávamos a intensidade do campo aplicado. A temperatura escolhida foi 80 K (fig 24b abaixo).

Fig.24B - Gráfico de X'' versus o do campo magnético aplicado. Pode-se notar claramente a mudança de comportamento para $H_a \cong 50$ A/m ($\cong 0,6$ Oe). O valor de H_{c1j} estimado por Clem [99] para $T \cong T_c$ é de $H_{c1j} \cong 1$ Oe.



Novamente neste caso percebe-se a validade do modelo proposto por Clem [99] para a cerâmica policristalina (vide legenda da figura 24B).

Do comportamento de X'' com a temperatura pode-se avaliar o valor do "gap" de energia do estado supercondutor. Por exemplo, Polturak e Fisher [101] realizaram um estudo no qual eles associaram a dependência da corrente Josephson com os contornos de grão. Assumindo um crescimento exponencial de X'' com a temperatura e expandindo em série (esse ajuste é válido somente em baixas temperaturas $T < T_c/3$) eles extraíram de um ajuste o valor da energia do "gap" supercondutor. O resultado obtido por Polturak e Fisher ($\Delta(0) \cong 20$ meV) apresenta-se consistente com medidas diretas da corrente de tunelamento [16].

Goldfarb et al [87] reportaram que o pico da parte imaginária X'' era invariante sobre alterações de frequência. Estudos efetuados em nossas amostras (composto $Y_{1-x}Ba_xCuO_{7-x}$) revelam que essa afirmação pode estar errada [106].

Observando cuidadosamente a figura 25 desenhada abaixo, nota-se que existe um deslocamento do pico imaginário (avança para altas temperaturas) com o aumento da frequência. A conclusão de Goldfarb et al [87] pode ser questionada, uma vez que a máxima frequência por eles utilizada era $f = 1000$ Hz. Em nosso estudo [106] utilizamos frequências de até $f = 30.000$ Hz.

Abaixo (figura 25) mostra-se o estudo do comportamento do composto $YBaCuO$ (amostra A3) em função da frequência .

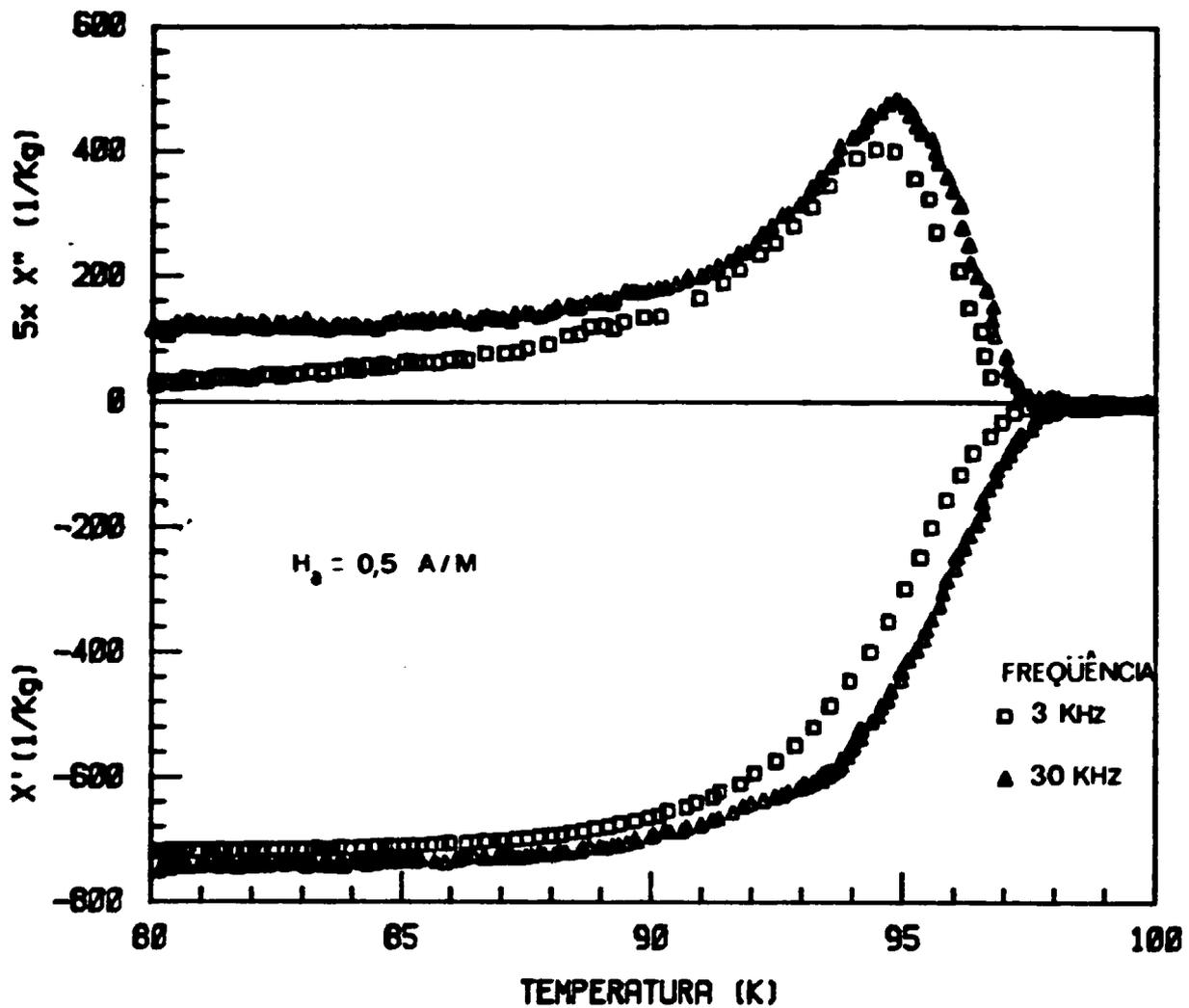


Fig.25 Gráfico de X' e X'' versus temperatura. Foi utilizada a pastilha policristalina ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$) A3 com uma intensidade de campo $H_{rms} = 0,50 \pm 0,01$ A/m e na orientação $H \parallel c$.

Conforme já foi dito, o comportamento do pico da parte imaginária parece variar em função da intensidade do campo aplicado. Essa variação pode ser descrita por :

$$(1 - T/T_c) \propto H^a, \text{ onde } 1/2 < a < 3/4$$

onde T = temperatura relativa ao pico de X'' e H é o campo magnético aplicado.

Segundo a literatura, o expoente "a" da expressão $(1-T/T_c)$ a H^a parece variar com a orientação, frequência e tipo de material. Essas leis de potência tem sido encontradas num impressionante intervalo de intensidade de campo (0,000 T até 20 T).

Existem outras evidências para a natureza não usual da transição supercondutora, sendo uma delas a sua dependência sobre a amplitude H_w do campo AC . No caso de cerâmicas de YBaCuO , Goldfarb et al [87] observaram um deslocamento linear na temperatura de $X''_{max}(T)$ anômalo com H_w , porém suas interpretações iniciais sobre H_{c1} podem conter um erro , uma vez que o campo por ele utilizado era mais alto que o utilizado neste estudo [106].

A dependência da transição sobre a frequência foi primeiramente anunciada por Malozemoff, Worthington et al [98,102]. Medidas de 100 a 10^8 Hz mostraram o deslocamento da linha de transição para altas temperaturas, variando logarithmicamente com a frequência. A dependência de $dT/d \ln(\omega)$ cresce com o campo.

Um deslocamento muito forte com a frequência tem sido observado em cristais de BiSrCaCuO por Yeshurum et al [103] e Van den Berg et al [104]. Nesse composto a temperatura cresce 30 K quando a frequência sobe de quatro ordens de grandeza com a intensidade de campo fixa em 10^5 A/m. Esse tipo de efeito traz consigo um enorme indicativo para o entendimento da física dos novos compostos supercondutores de alto T_c .

Com base nas observações encontradas na literatura [4,16] resolvemos estudar o comportamento magnético dos sistemas Bi(Pb, Sr)CaCuO.

Dada a facilidade de produção e reprodutibilidade, resolvemos trabalhar especificamente com o composto $Bi_{1-x}Sr_xCaCuO$. A literatura [4,16] aponta uma forte influência da frequência sobre o comportamento da susceptibilidade magnética AC no composto $Bi_{1-x}Sr_xCaCuO$. Este foi o motivo que nos levou a estudar esse composto. Tal estudo culminou com o trabalho [105] representado na figura 26 abaixo.

No caso do composto $Bi_{1-x}Sr_xCaCuO$ nota-se claramente na figura 26 (abaixo) a existência de três fases distintas (com $f = 3$ KHz). Uma das fases está em 85 K, a outra está em torno de 90 K e a última a 110 K. Na figura 26 percebe-se a dependência da fase 90 K ($T \approx 92$ K) supercondutora com a frequência.

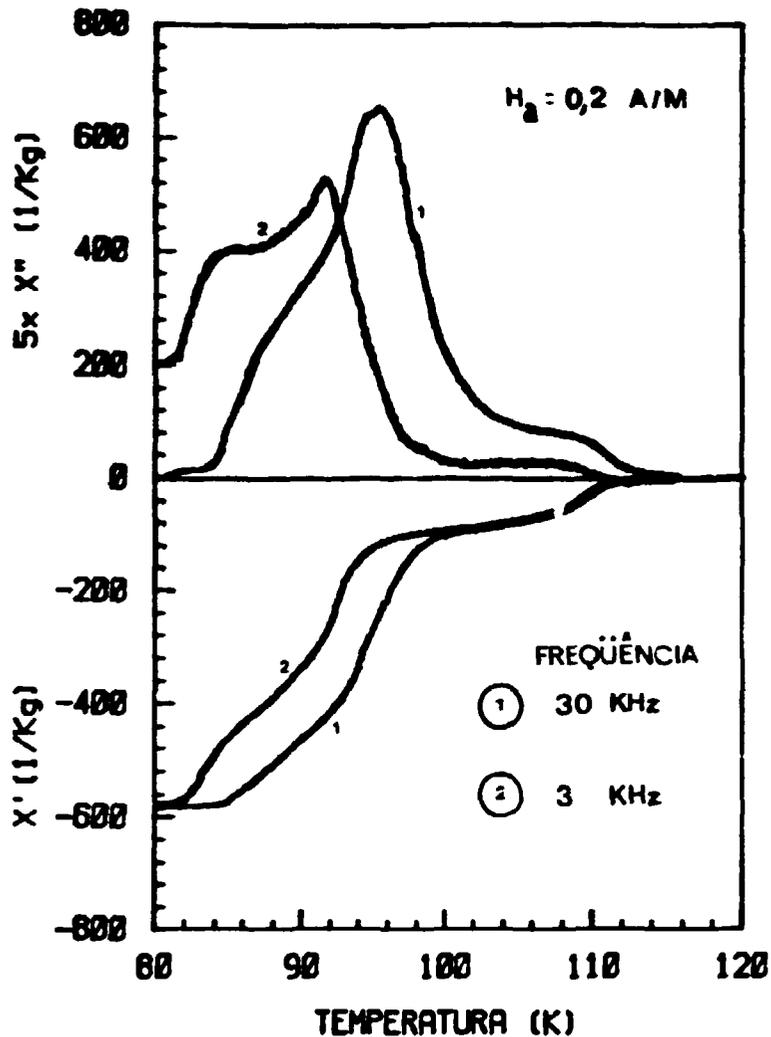


Fig.26 - Gráfico de X' e X'' versus temperatura de uma amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ realizadas a campo constante $H = 0,20 \pm 0,01 \text{ A/m}$ (rms).

Durante nosso estudo [105], verificou-se uma forte dependência da parte imaginária com a intensidade do campo AC na cerâmica de BiSrCaCuO , conforme é ilustrado na figura 27 abaixo .

Na figura 27 (abaixo) percebe-se que, para campos extremamente pequenos ($\approx 0.03 \text{ A/m rms}$), pode ser observada uma estrutura na componente real da susceptibilidade AC. Essa estrutura aparece devido a existência de diferentes fases supercondutoras presentes na cerâmica. Nota-se também uma acentuada blindagem diamagnética de 60% , quando o campo magnético aplicado é baixo.

Essa acentuada blindagem diamagnética de 80% presente em campos com intensidade menor que 0,5 A/m é semelhante ao comportamento encontrado com as cerâmicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Como regra geral podemos concluir que a posição do pico imaginário depende intensamente do valor do campo aplicado. Esse tipo de comportamento reforça o modelo proposto por Clem [99] e a idéia de Malozemoff [95].

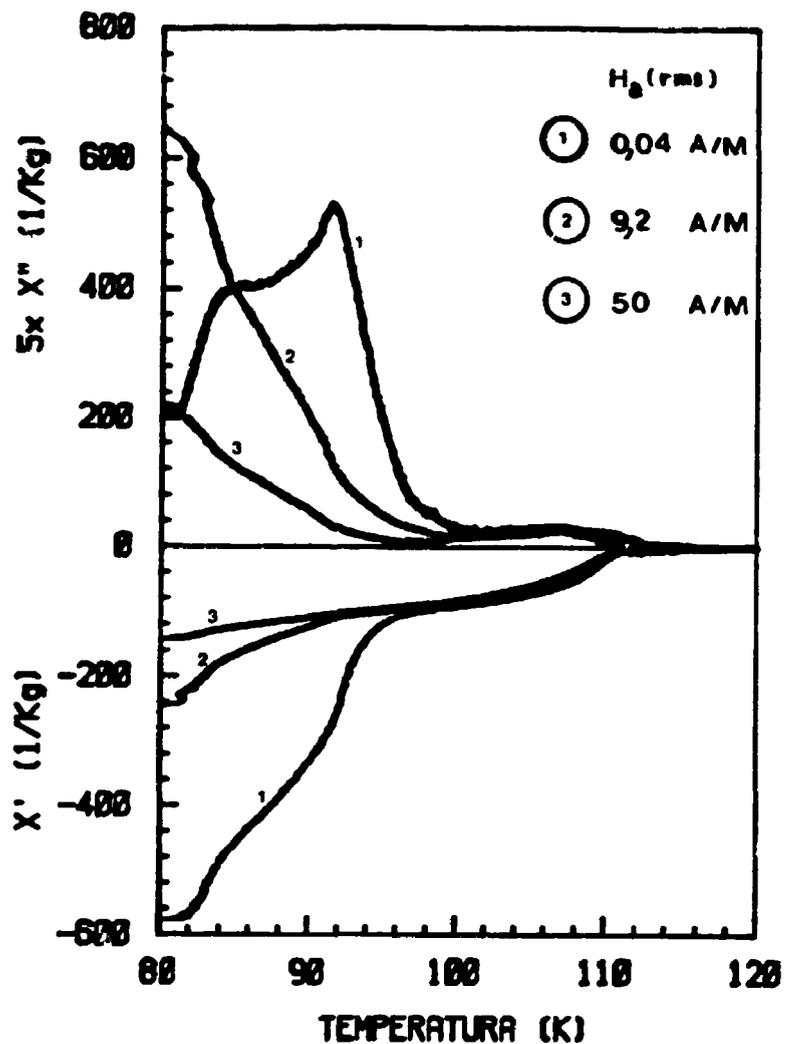


Fig.27 -Gráfico de X' e X'' versus temperatura realizado nas amostras de $\text{Bi}_{1/2}\text{Sr}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{Cu}_{1/2}\text{O}_x$ utilizando $f = 3\text{KHz}$ (IPEN).

Existem muitas controvérsias nas medidas do comportamento de X'' em função do campo e da frequência. Por exemplo, Barbara et al [107] reportaram um deslocamento do pico de X'' no sentido de baixas temperaturas no cristal de YBaCuO , mas com uma forte dependência de $Hw^{2/3}$. Ao mesmo tempo Kes et al [108] não viram nenhuma dependência em suas medidas efetuadas no mesmo tipo de cristal.

4.2.4 A correlação entre χ e ρ

A medida da resistividade de amostras imersas em campos magnéticos tem sido o principal método de determinação do campo crítico superior H_{c2} , sendo portanto fortemente relacionado aos estudos da susceptibilidade AC. Apesar do enorme número de estudos desenvolvidos até a presente data, as conclusões ainda estão muito incertas. Essas conclusões parecem mais relacionadas a uma flutuação dos fluxóides, medidos na linha de irreversibilidade, do que relacionadas às variações de H_{c2} .

Os primeiros estudos realizados por Wu et al [8], Sun et al [109] e outros autores sobre toda família de óxidos supercondutores revelaram um considerável alargamento da transição supercondutora (resistividade x temperatura) com o aumento do campo magnético aplicado. Inicialmente haviam sugestões plausíveis de que esse efeito provinha da anisotropia do material e da orientação randômica dos grãos [110], ou que talvez fosse originado por um efeito de uma percolação entre os grãos [111]. Porém medidas mais detalhadas, particularmente sobre monocristais de YBaCuO realizadas por Iye et al [112] e Oda et al [113], bem como por Palstra et al [114] e Juang et al [115] em monocristais de BiSrCaCuO, mostraram que esse alargamento persistia e era caracterizado por uma anisotropia. Eles observaram também que o alargamento era muito maior para campos aplicados ao longo do eixo c.

Nos supercondutores convencionais homogêneos, o campo magnético desloca a transição da resistividade para baixas temperaturas, de maneira que o comportamento da transição resistiva alarga-se bem menos do que seu deslocamento [28,29]. Dentro desse contexto, o alargamento característico na resistividade para os supercondutores de alto T_c , tem representado um grande enigma para os pesquisadores. A incerteza a cerca de onde definir a temperatura correspondente a H_{c2} tem fornecido uma variedade de critérios de escolha, porém o ponto usualmente escolhido é onde a resistividade cai para valores muito pequenos em relação aos valores do estado normal, ou quando a mesma atinge valores nos quais não se pode mais medir com precisão.

Na literatura encontramos um grande número de trabalhos relacionados com a medida de H_c para toda a família dos óxidos supercondutores. Em particular para as cerâmicas de $La(Ba,Sr)CuO$ destacamos os trabalhos [6,116,117,118,119,120,121,122,123,124] e para o cristal a referência [123]. No composto $YBaCuO$ e $REBaCuO$ na forma de cerâmica citamos as referências [109,125,126,127,128,129,130,131,132] sendo sob a forma de cristal [113,133,134,135,136,137,138,139,140,141,142]. Considerando também o composto de $Bi(Sr,Pb)CaCuO$ sob a forma de cerâmica [143,144,145,146] e sob a forma de cristal [114,115,147,148]. Para o composto $TlBaCaCuO$ sob forma de cristal [149,150].

Os resultados referentes ao monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ fornecidos pelas referências [96,151] encontram-se dispostos na tabela VI abaixo.

Tabela IV - Resultados sobre as características magnéticas do monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ encontrados na literatura (refs [4,96,151]).

$H_{c2}^c (0)$	$(23 \pm 4) \cdot 10^6$	A/m	(c)
$H_{c2}^{ab} (0)$	$(110 \pm 20) \cdot 10^6$	A/m	(\perp c)
$H_{c1}^c (0)$	$(2,0 \pm 1,0) \cdot 10^5$	A/m	(c)
$H_{c1}^{ab} (0)$	$(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^4$	A/m	(\perp c)
dH_{c2}^{ab} / dT	$-(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^6$	A/m	(\perp c)
dH_{c2}^c / dT	$-(0,4 \pm 0,1) \cdot 10^6$	A/m	(c)

Tomando como base a interpretação inicial em relação a H_{c2} , os resultados geralmente sugerem uma curvatura bem definida para $H_{c2}(T)$ próximo de T_c . Contudo as dependências de cada campo apresentam-se inconsistentes, sendo algumas vezes lineares, outras com curvatura semelhante à $(1-T/T_c) \propto H^{2/3}$, aproximando-se das susceptibilidades DC e AC. Através do uso de um campo magnético pulsado, Tajima et al [152] e Yamagishi et al [138] conseguiram mapear $H_{c2} \parallel c$ em baixas temperaturas no cristal de EuBaCuO , sendo que eles obtiveram $H_{c2}(0) \cong 2 \times 10^7 \text{ A/m}$ à 4,2 K. Eles notaram que seus valores para dH_{c2}/dT próximos de T_c nesta orientação diferiu de alguns dos trabalhos apresentados [141,142,153], sendo que essa diferença é por eles atribuída à diferentes estados normais da resistividade. Boon et al [154] também observaram variações peculiares em $H_{c2}(T)$ com a variação do resfriamento em cerâmicas de YBaCuO que serão descritos a seguir.

Vários estudos cuidadosos foram realizados na região onde inicializa-se a variação da resistividade, vulgarmente chamado de rabicho, próximo ao começo da curva em baixas temperaturas. Palstra et al [155] encontraram que para a resistividade no cristal de BiSrCaCuO poderia ser feito um ajuste com a forma:

$$\rho(T,H) = \rho_0 \exp(-U(H)/k_B T) \quad (4.2.4.1)$$

onde ρ_0 é $\cong 1 \times 10^{-9} \Omega\text{-m}$, k_B é a constante de Boltzmann e $U(H)$ é a energia relativa à ativação térmica dos fluxóides (energia necessária para causar o seu deslocamento de um potencial de "pinning").

Com essa expressão Palstra et al [155] sugeriram um comportamento ativado termicamente. A hipótese embutida nesse ajuste é a existência das linhas de fluxo fixas nos defeitos dos materiais, com o "rabicho" da resistividade representando uma resistividade de fluxo flutuante. Esta hipótese foi trabalhada por Tinkham [156], que reproduziu a forma geral do alargamento da resistividade na presença de um campo magnético usando o modelo de flutuação de fluxo.

Com o objetivo de verificar tais resultados, realizamos um experimento semelhante ao utilizado por Palstra et al [155] na

amostra cerâmica policristalina de YBaCuO. Os nossos resultados acham-se expostos na figura 28 abaixo.

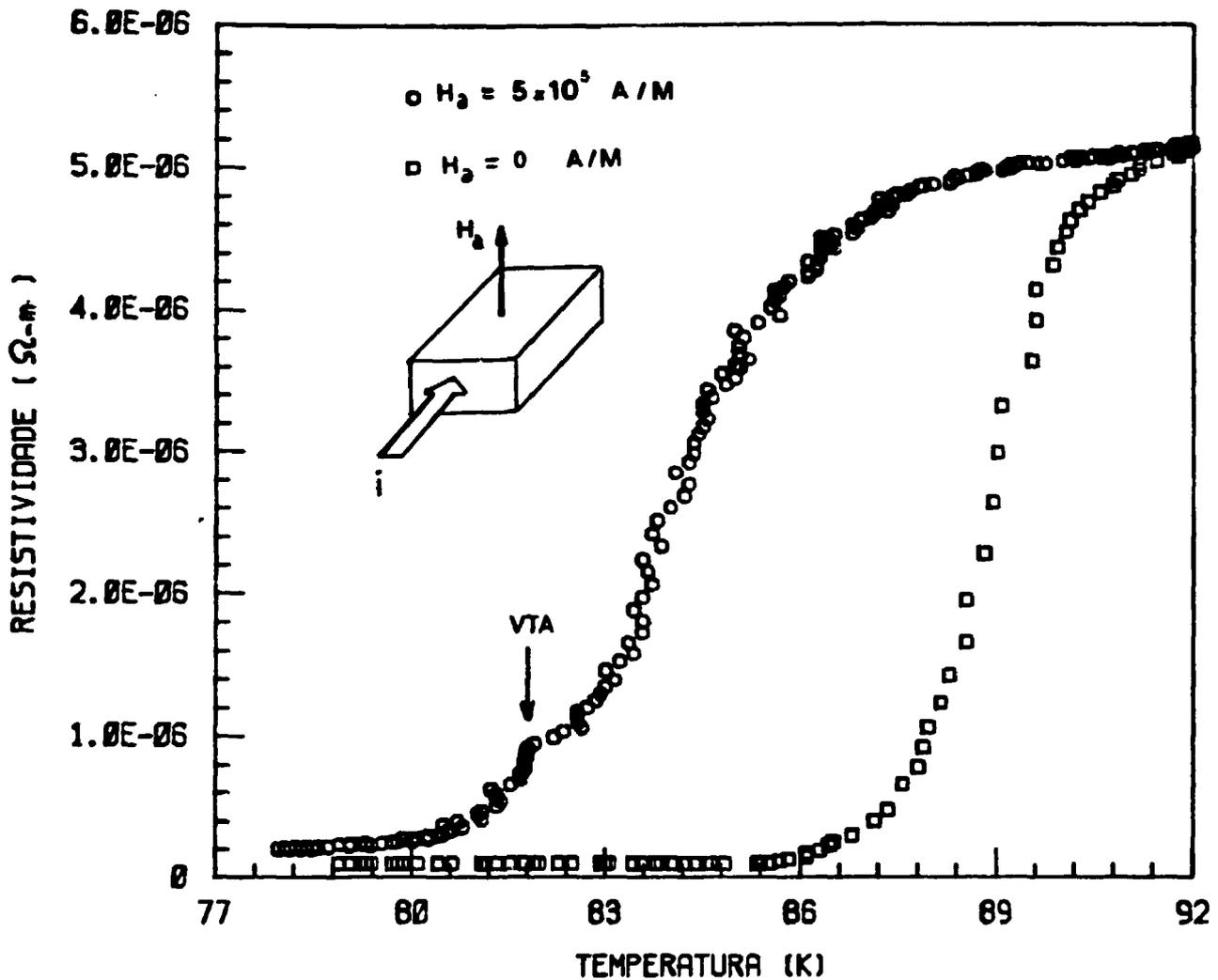


Fig.28- Gráfico da resistividade versus temperatura realizado na amostra policristalina A3 (YBaCuO) com diferentes campos magnéticos aplicados perpendiculares ao plano ab, onde circula a corrente.

Além do deslocamento já esperado da curva para baixas temperaturas (≈ 10 K), observa-se na figura 28 que existe uma alteração no comportamento da resistividade próximo à 81,5 K. Essa variação fica mais larga (prolonga-se até baixas temperaturas) a medida que se aumenta o campo [155]. Segundo Tinkham [156] essa região é caracterizada pelo movimento lento dos vórtices (VTA). Tal movimento assemelha-se a saltos termicamente ativados entre uma região de aprisionamento do vórtice (pinning) e uma outra região também de aprisionamento do mesmo.

4.3 Calor Específico

4.3.1 Conceitos iniciais

Sabe-se que a diferença da energia livre de Gibbs entre o estado normal e o estado supercondutor para uma amostra na presença de um campo magnético aplicado, é dada por:

$$g_n - g_s(H_a) = \mu_0 (H_c^2 - H_a^2)/2 \quad (4.3.1.1)$$

onde H_c é o campo crítico a zero Kelvin e H_a é o campo aplicado.

É conhecido também que a entropia por unidade de volume é representada por :

$$s = - (\partial g / \partial T)_{p, H_a} \quad (4.3.1.2)$$

Aplicando (4.3.1.2) em (4.3.1.1) obtém-se :

$$s_n - s_s = -\mu_0 H_c (d H_c / d T) \quad (4.3.1.3)$$

Se a função energia livre de Gibbs for contínua e sua derivada também, denomina-se tal transição de fase como sendo uma transição de segunda ordem. Neste caso duas características devem ser ressaltadas: a transição não possui calor latente e existe um salto descontínuo no calor específico.

Da segunda condição segue que :

$$C = v T (\partial s / \partial T) \quad (4.3.1.4)$$

onde v é o volume por unidade de massa.

Consequentemente, pode-se determinar a diferença do calor específico entre o estado supercondutor (s) e o estado normal (n) como sendo :

$$C_s - C_n = v T \mu_0 H_c d^2 H_c / d T^2 + v T \mu_0 (d H_c / d T)^2 \quad (4.3.1.5)$$

Para o caso particular no qual a transição ocorre em T_c , ou seja, $H_c = 0$ a expressão (4.3.1.5) reduz-se para :

$$(C_o - C_n)_{T_c} = v T_c \mu_o (dH_c/dT)_{T_c}^2 \quad (4.3.1.6)$$

Existem duas contribuições para o calor específico na teoria de metais. Mais especificamente pode-se dividir o calor específico em duas contribuições distintas, a saber :

$$C = C_{rede} + C_{elet.} \quad (4.3.1.7)$$

Vários experimentos comprovam que a componente do calor específico ligada à rede não sofre alteração quando a amostra entra em estado supercondutor. Sendo assim resta analisar a mudança que ocorre no termo ligado aos elétrons. Para facilitar, foi escrito abaixo a relação correspondente ao calor específico para metais que representa também o calor específico para o estado normal de um supercondutor.

$$C_n = A (T/\theta_D)^3 + \gamma T \quad (4.3.1.8)$$

Na expressão acima A é uma constante que possui o mesmo valor para todos os metais, θ_D é a constante de Debye e γ é a constante de Sommerfeld. Este último parâmetro (γ) representa uma medida da densidade dos estados eletrônicos na superfície de Fermi.

Medidas cuidadosas revelam que em temperaturas bem abaixo da temperatura de transição (T_c) a contribuição eletrônica para o calor específico de um metal no estado supercondutor varia exponencialmente com a temperatura. Abaixo acha-se representado tal comportamento,

$$(C_{el})_s = a \exp(-b/KT) \quad (4.3.1.9)$$

sendo que, "a" e "b" são constantes. Esse comportamento exponencial sugere que com o aumento da temperatura os elétrons podem ser excitados dentro de um gap de energia criado pelo estado supercondutor. Considerando o estado fundamental desse gap, conclui-se que os elétrons são excitados como um gás de bosons.

4.3.2 Arranjo experimental

Tendo em vista a importância da medida do calor específico na caracterização da transição supercondutora, decidiu-se realizar a montagem de um sistema que permita medirmos tal grandeza.

O sistema projetado acha-se descrito esquematicamente na figura 29 abaixo.

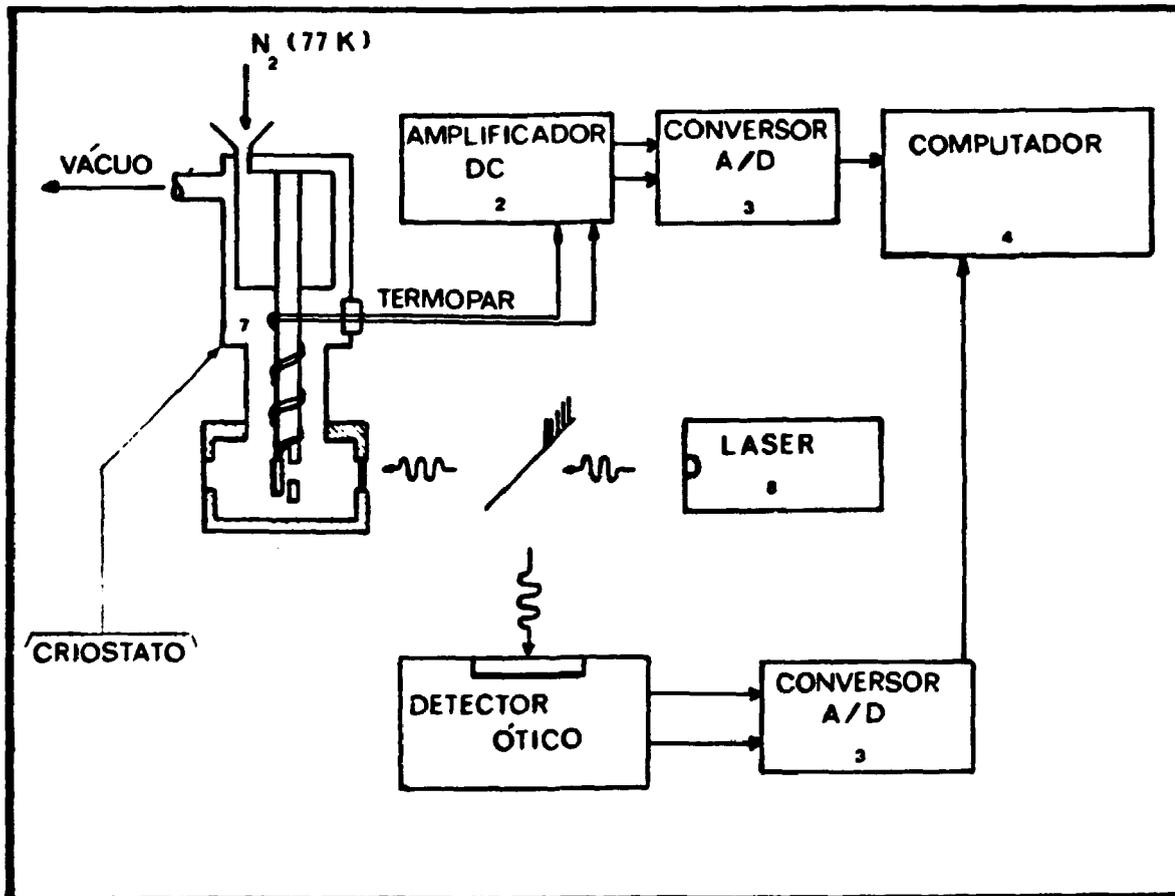


Fig.29- Arranjo experimental usado para obter a medida do calor específico em função da temperatura.

Legenda da figura 29 :

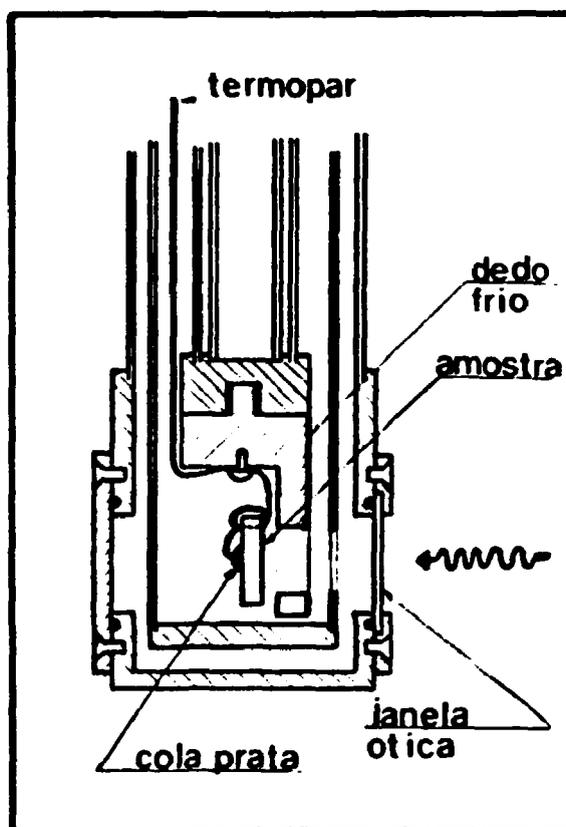
- (2) Amplificador DC, com ganho de 6660 vezes, podendo trabalhar em até 20 Hz sem a deformação do sinal.
- (3) Placa conversora A/D, marca Anamed [52], com 12 bits de precisão, tempo de conversão de 16 μ s, 20 canais de entrada não simultâneos, ganho ajustável para ler de 100mV até 5 V com a mesma precisão.
- (4) Computador Apple IIe, marca Microdigital, 8 bits, 64 Kbytes de RAM.
- (7) CRIÓSTATO
- | | |
|--------|---------|
| Marca | : Janis |
| Modelo | : DT |
- (8) LASER de Nd:YLF
- | | |
|---------------------------|---------------------|
| Protótipo | : IPEN/CNEN |
| Modelo | : PLX-03 |
| Regime de trabalho | : Pulsado |
| Tempo de duração do pulso | : 1 ms |
| Energia entregue p/pulso | : $39,0 \pm 0,8$ mJ |
| Comprimento de onda | : $1,064 \mu$ m |

Obs: O detector ótico representado na figura 29 era um LDR fixo no espelho traseiro do Laser e alimentado por uma pilha comum de 1,5 volts. A variação da resistência (quando o Laser disparava) provocava o disparo do computador.

Na figura 30 abaixo detalhamos o dispositivo de fixação da amostra no dedo frio do criostato.

Fig.30- Detalhe da fixação da amostra no dedo frio do criostato. O termopar usado na montagem é do tipo T fabricado pela firma Omega [53]. A fixação da junção do termopar na amostra foi efetuada através do uso de uma cola de prata marca GE.

Como pode ser visto na figura 30, o único contato térmico da amostra com o dedo frio é feito pelo próprio termopar de diâmetro $\phi = 0,2$ mm. Dessa maneira evita-se a transferência de calor entre a amostra e o dedo frio. Tomou-se o cuidado de sustentar a amostra utilizando regiões do termopar que possuem uma capa de teflon. Essa capa envolve cada um dos fios do termopar separadamente. Dessa maneira a condução de calor na região de sustentação da amostra foi atenuada ao máximo.



4.3.3 Procedimento para efetuar a medida

No compartimento onde instala-se a amostra (fig.30) mantém-se uma baixa pressão de $\cong 1 \times 10^{-6}$ torr. Como quase não existe atmosfera, a amostra resfria muito lentamente. Para obter-se um resfriamento rápido da amostra até 77 K, injeta-se no sistema N₂

gasoso em pequenas quantidades, retirando-o imediatamente através da sua evacuação por um circuito direto conectado à bomba mecânica.

Uma vez resfriada a amostra, dispara-se um pulso do laser e monitora-se a elevação da temperatura na face posterior da amostra em função do tempo. Utiliza-se para esse acompanhamento o amplificador DC e conseqüentemente a placa de conversão A/D acoplada ao computador.

Uma vez estabilizada a temperatura, registram-se os dados em disketes e inicia-se uma nova leitura.

A figura 31 apresenta a curva característica obtida para a amostra A4 (YBaCuO). Nota-se claramente que existe um ruído considerável na medida da temperatura.

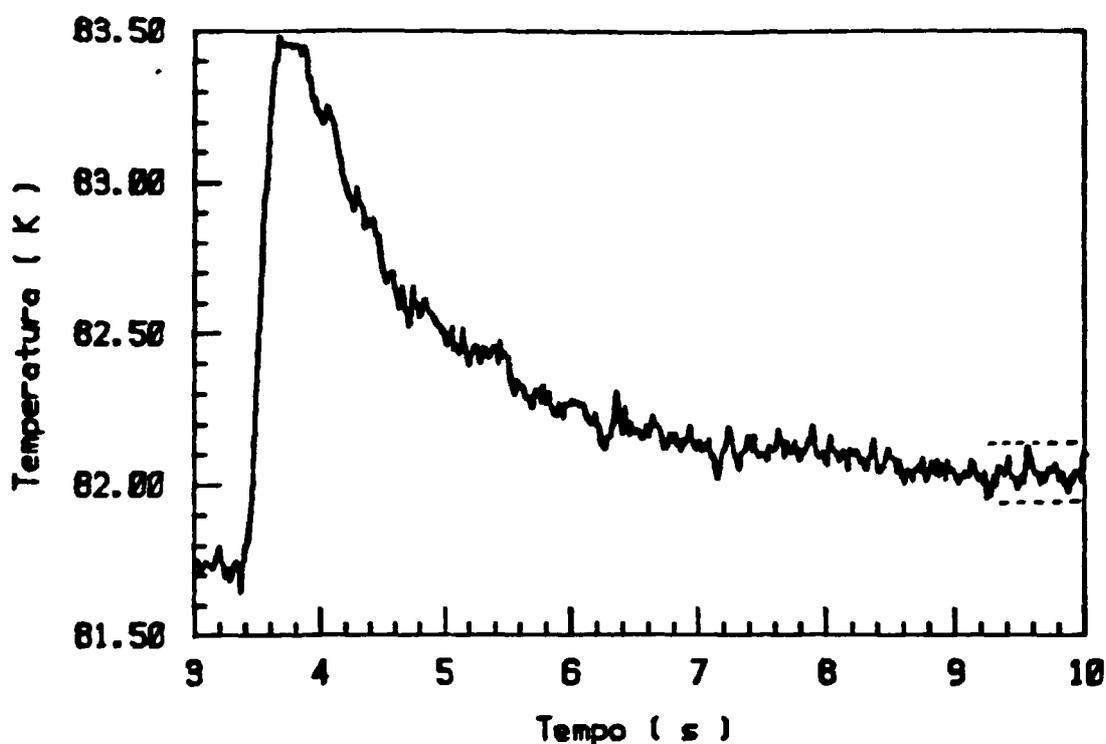


Fig.31- Curva característica da temperatura versus tempo obtida após o disparo do pulso laser sobre a superfície da amostra de YBaCuO. Essa medida foi realizada quando a amostra apresentava sua temperatura estabilizada (durante uma hora) em 81,7 K.

O calor específico da amostra pode ser determinado se pudermos determinar com exatidão a energia entregue na amostra e o acréscimo ocorrido na temperatura da amostra, ou seja, $\Delta T (T_{final} - T_{inicial})$. Essa determinação ocorre ≈ 30 segundos após aplicação do

pulso laser sobre a amostra.

Para determinar a temperatura inicial (T_i) aguarda-se que a amostra estabilize sua temperatura (aproximadamente uma hora). Após essa etapa liga-se o registro de dados (via computador) e registra-se 300 leituras de temperatura imediatamente anteriores ao disparo do Laser. Mantendo-se a placa conversora constantemente ligada registra-se 1700 leituras de temperatura subseqüentes ao disparo. Dessa forma acompanha-se a evolução da temperatura da amostra após a energia do pulso laser ter sido absorvida pela amostra.

Para determinar a temperatura inicial foi feito um ajuste [158] de uma reta nos 300 pontos iniciais registrados. Para determinar a temperatura final foi ajustada [158] novamente uma reta para a região distante do transiente de T . Essa região acha-se detalhada na figura 31 sendo caracterizada pelo espaço contido entre as duas retas tracejadas. O intervalo de tempo considerado para a determinação da temperatura final vai de $\approx 10s$ até tempos da ordem de 30 s .

4.3.4 Resultados Obtidos

A aparato desenvolvido não apresentou bom desempenho, causando uma incerteza muito grande nas medidas do calor específico, o que impossibilitou a determinação do salto previsto. Na figura 32 foram graficados os resultados obtidos por esta técnica e os resultados obtidos por Inderhees et al [159]. A comparação feita com o trabalho de Inderhees foi escolhida porque a cerâmica policristalina por ele utilizada apresentava valores de resistividade e densidade semelhantes aos obtidos na amostra A4. A amostra A4 foi a amostra cujo calor específico acha-se representado na figura 32.

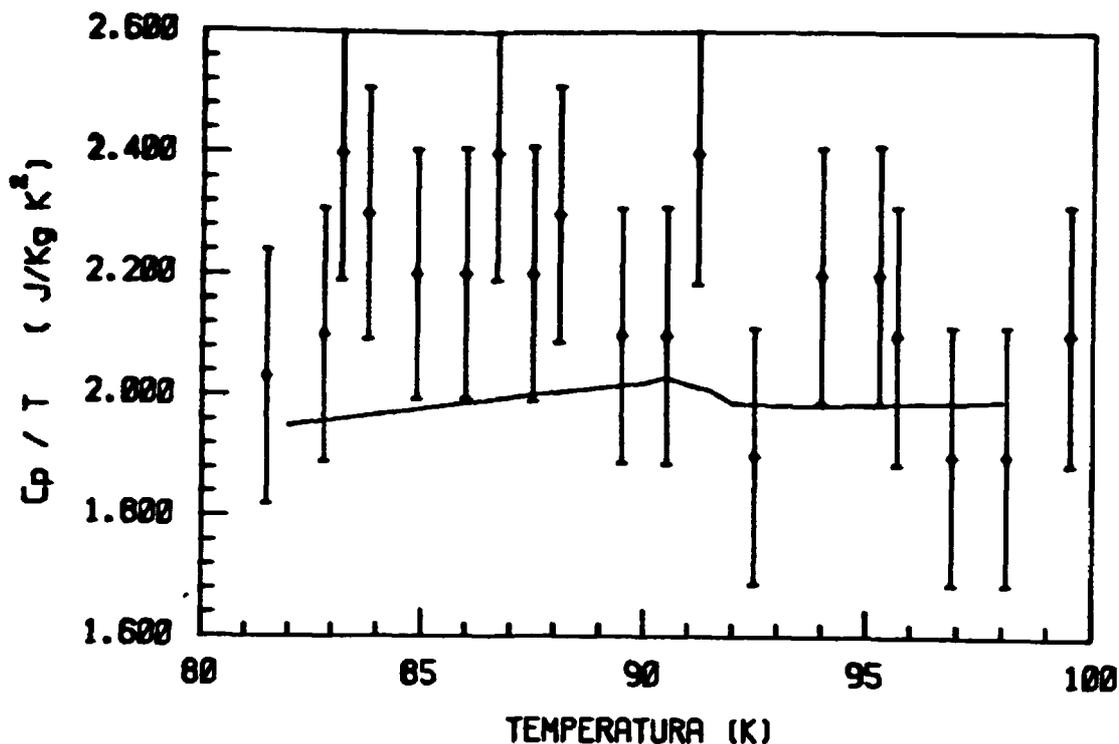


Fig.32- Gráfico do calor específico dividido pela temperatura versus a temperatura. A linha contínua representa os valores obtidos por Inderhees et al [159]. Os pontos com a barra de erro representam dados obtidos por este trabalho.

Como pode ser observado na figura acima, nossos resultados apresentaram um desvio significativo ($\approx 10 \%$), impossibilitando a determinação do comportamento do calor específico próximo a transição supercondutora.

O desvio sistemático que nossos pontos apresentam em relação ao resultado de Inderhees et al [159] é devido ao fato de não ter sido possível avaliar a quantidade de energia do pulso laser que foi refletida pela amostra. Apesar das paredes de cobre do criostato terem sido polidas, acreditamos que a radiação refletida representou a principal fonte de erro sistemático que nossos dados apresentam.

As barras de erro de cada ponto foram produzidas pelo ruído do amplificador utilizado e pelo erro associado ao valor da energia do pulso de excitação do laser de Nd:YLF utilizado. Esse valor foi obtido medindo-se 100 vezes o valor da energia do pulso do laser :

4.3.5 Resultados da literatura sobre o calor específico

Dada a diversidade de resultados obtidos na literatura, resolveu-se montar uma tabela com o maior número de valores obtidos. Essa tabela procurou refletir valores de amostras policristalinas com densidade média de $\langle D \rangle \cong (4000 \pm 1000) \text{ Kg/m}^3$ e valores de resistividade à temperatura ambiente similares à $\rho(300\text{K}) \cong (10 \pm 3) \mu\Omega\text{-m}$. Além disso, destaca-se que todas as pastilhas possuíam BaCO_3 na sua composição de partida.

Segue abaixo a tabela V com os valores encontrados na literatura.

TABELA V - Valores obtidos para o calor específico (MKS)

Referência	T_c (K)	ΔC (J / Kg. K)
Inderhees et al [159].....	91,6.....	6,2
Nevitt et al [160].....	93.....	7,7
Tanaka et al [161].....	92.....	3,0
Beckman et al [162].....	91,3.....	5,7
Junod et al [163].....	91,9.....	7,3
Laegreid et al [164].....	92,1.....	5,2
Fischer et al [165].....	90,3.....	5,4

Pode-se dizer que os valores estão em torno de $\Delta C \cong 5,4 \pm 0,5$ (J / Kg K). Substituindo esse valor na equação (4.3.1.6) e considerando a temperatura crítica $T_c \cong 92$ K, obtém-se o valor :

$$d H_c / d T = - (1,75 \pm 0,2) \cdot 10^4 (A/m) / K$$

Dada a simetria deste composto (ortorrômico), as propriedades físicas envolvidas em qualquer medida devem ser analisadas sobre os três eixos x,y e z. Neste caso, o parâmetro k das equações de Ginzburg-Landau deve possuir um índice que identifique sua direção. Portanto reescreve-se a razão entre a profundidade de penetração e o intervalo de correlação como sendo:

$$K_j = \lambda_j / \xi_j \quad [j = a,b,c \text{ (os três eixos)}] \quad (4.3.4.1)$$

Como já foi salientado nas considerações da resistividade AC, as propriedades físicas referentes aos eixos "a" e "b" sofrem a influência das falhas (maclas) tornando-se indistinguíveis. Portanto a análise de qualquer propriedade física desse composto fica restrita ao plano "ab" e ao eixo "c". Para a análise subsequente vamos admitir que $m_x^* = m_y^* = m_{ab}^*$ e definir $m_z^* = m_c^*$.

Uma vez que as condições utilizadas na teoria de Ginzburg-Landau são válidas próximo a T_c , pode-se reescrever as equações (2.2.15) e (2.2.16) diferenciando-as em relação a temperatura e considerando a assimetria dos eixos envolvidos. Sendo assim obter-se-á as seguintes relações abaixo:

$$dH_{c1}^c / dT = \ln(k_{ab}) \cdot (dH_c/dT) / (2)^{1/2} \cdot k_{ab} \quad (4.3.4.2)$$

$$dH_{c1}^{ab} / dT = \ln(k_c \cdot k_{ab}) \cdot (dH_c/dT) / 2 \cdot (2 \cdot k_{ab} \cdot k_c)^{1/2} \quad (4.3.4.3)$$

$$dH_{c2}^c / dT = (2)^{1/2} k_{ab} \cdot (dH_c/dT) \quad (4.3.4.4)$$

$$dH_{c2}^{ab} / dT = (2 \cdot k_{ab} \cdot k_c)^{1/2} \cdot (dH_c/dT) \quad (4.3.4.5)$$

Substituindo os valores correspondentes de k_{ab} e k_c (verificar a tabela III) e o valor encontrado de dH_c/dT , pode-se construir uma tabela comparativa entre os valores calculados via as equações de Ginzburg-Landau e a média dos valores reportados na literatura (refs. [4,70,71]). Abaixo encontra-se a tabela comparativa (VI) :

TABELA VI - Comparação entre os valores calculados para os parâmetros magnéticos do monocristal de $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ (Ginzburg-Landau) e a média dos valores encontrados na literatura (refs. [4,70,71]).

Parâmetro	Valor calculado	Valor na literatura
$H_{c2}^c(O)$	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^9$ A/m	$(23 \pm 4) \cdot 10^6$ A/m
$H_{c2}^{ab}(O)$	$(3 \pm 1) \cdot 10^9$ A/m	$(110 \pm 20) \cdot 10^6$ A/m
$H_{c1}^c(O)$	$(4 \pm 1) \cdot 10^5$ A/m	$(2 \pm 1) \cdot 10^5$ A/m
$H_{c1}^{ab}(O)$	$(8 \pm 2) \cdot 10^4$ A/m	$(5 \pm 1) \cdot 10^4$ A/m
$(dH_{c2}^c/dT)_{T_c}$	$-(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^6 \frac{(A/m)}{K}$	$-(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^6 \frac{(A/m)}{K}$
$(dH_{c2}^{ab}/dT)_{T_c}$	$-(9 \pm 1) \cdot 10^6 \frac{(A/m)}{K}$	$-(0,4 \pm 0,1) \cdot 10^6 \frac{(A/m)}{K}$
$(dH_{c1}^c/dT)_{T_c}$	$-(6,0 \pm 0,5) \cdot 10^2 \frac{(A/m)}{K}$	$-(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^2 \frac{(A/m)}{K}$
$(dH_{c1}^{ab}/dT)_{T_c}$	$-(2,0 \pm 0,3) \cdot 10^6 \frac{(A/m)}{K}$	$-(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^2 \frac{(A/m)}{K}$

4.4 Difusividade

4.4.1 Conceitos iniciais

A difusividade térmica, quando correlacionada ao calor específico, proporciona meios de se avaliar corretamente a condutividade térmica de um composto. Conhecendo-se a condutividade térmica pode-se determinar a fração da energia térmica que é transportada pelos portadores de carga e a fração que é transportada pela rede (fônons). Através desse estudo obtêm-se informações sobre a interação elétron-fônon e o livre caminho médio.

A condutividade térmica apresenta duas contribuições distintas, a saber:

$$K = K_e + K_{ph} \quad (4.4.1.1)$$

onde K_e é a condutividade térmica eletrônica e K_{ph} é a condutividade térmica da rede.

Considerando a equação de Boltzmann para um campo elétrico nulo ($E = 0$), a contribuição eletrônica para a condutividade térmica do estado normal pode ser descrita pela lei de Wiedemann-Franz [50], a saber:

$$K_{en} = \left(\pi^2 \cdot k_B^2 / 3 \cdot e^2 \right) \cdot T \cdot \sigma \quad (4.4.1.2)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann e σ é a condutividade elétrica.

No estado supercondutor a condutividade térmica eletrônica pode ser relacionada à do estado normal através da teoria BTR [29], conforme abaixo descrito:

$$K_{es} / K_{en} = \left(F(-y) + y \cdot \ln[1 + \exp(-y)] + y^2 \cdot [1 + \exp(y)] / 2 \right) \cdot F(0) \quad (4.4.1.3)$$

$$\text{onde } F(-y) = \int_0^{\infty} \left(1 / [1 + \exp (z + y)] \right) \cdot z \cdot dz$$

$$y = \Delta / k_B \cdot T$$

Δ - gap supercondutor

z - variável numérica de integração

A dificuldade desta teoria é que, além de complicada, proporciona valores com desvios de até 30 % em relação aos valores medidos (que são bem descritos pela expressão 4.4.1.2) para a região próxima do estado normal.

A análise da contribuição da rede na condutividade térmica é de difícil descrição para o estado supercondutor. O modelo da teoria denominada BTR [29] descreve o comportamento no regime em que os fônons (espalhados por quase-partículas) representam a maior quantidade dos portadores térmicos. Segundo esse modelo o comportamento regido pelo espalhamento de fônons torna-se relevante em $T/T_c \cong 0,4$. Neste caso tem-se a seguinte relação:

$$K_{ph}^s / K_{ph}^n = A \cdot \exp [\Delta (T) \cdot \beta] \quad (4.4.1.4)$$

Quando são atingidas temperaturas muito baixas a condutividade exibe um comportamento proporcional a T^3 .

Considerando baixas temperaturas, é interessante observar o trabalho desenvolvido por Heremans et al [109]. Nesse trabalho eles descrevem a condutividade térmica da rede para o composto YBaCuO. Heremans et al propõem que a condutividade térmica (no composto de YBaCuO) pode ser aproximada [106] por :

$$K_{ph} = \left(2 \cdot \pi^2 \cdot k_B^4 \cdot \Lambda_{ph} / 15 \cdot h^3 \cdot v^2 \right) \cdot T^3 \quad (4.4.1.5)$$

onde, Λ_{ph} é o livre caminho médio do fônons, k_B é a constante de Boltzmann, v é a velocidade do som.

O comportamento da difusividade térmica é determinado pela expressão abaixo:

$$\alpha (T) = K (T) / \langle d \rangle \cdot C_p (T) \quad (4.4.1.6)$$

onde, K é a condutividade térmica, $\langle d \rangle$ a densidade média do material e C_p o calor específico do material.

Considerando a densidade do material como sendo constante, pode-se determinar a condutividade térmica se forem conhecidos o calor específico e a difusividade térmica da amostra.

4.4.2 Descrição do Método

Basicamente, pode-se dizer que o método Flash é muito simples para a determinação da difusividade térmica de uma amostra que se apresente na forma de um disco. A única condição para sua aplicação é que a espessura da amostra seja bem menor que seu raio.

Parker et al [187] imaginaram que se fosse disparado um pulso de luz focalizado no centro da superfície de tal disco, após algum tempo perceber-se-ia na face simetricamente oposta da amostra a elevação da temperatura antes que ocorrecem variações da mesma em regiões radiais. Portanto poder-se-ia associar o tempo gasto entre o disparo do pulso de luz até a elevação da temperatura na face oposta da amostra ao tempo de difusão do calor nessa direção do meio estudado.

Realizando os cálculos eles obtiveram duas soluções aproximadas para a determinação da difusividade térmica. Tais soluções acham-se dispostas abaixo (figs. 32a e 32b).

$$\alpha = 0.139 L^2 / t_{1/2}$$

L = (espessura)

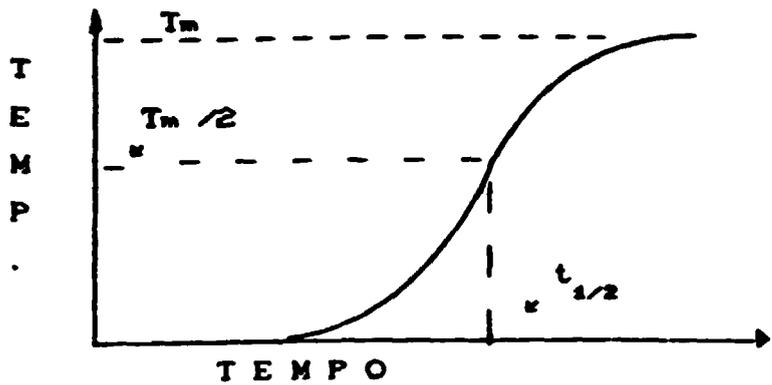


Fig.32a - Gráfico representando como obter a difusividade térmica através do ponto $t_{1/2}$ (tomado no ponto de inflexão da rampa de subida).

$$\alpha = 0.48 L^2 / t_i$$

L = (espessura)

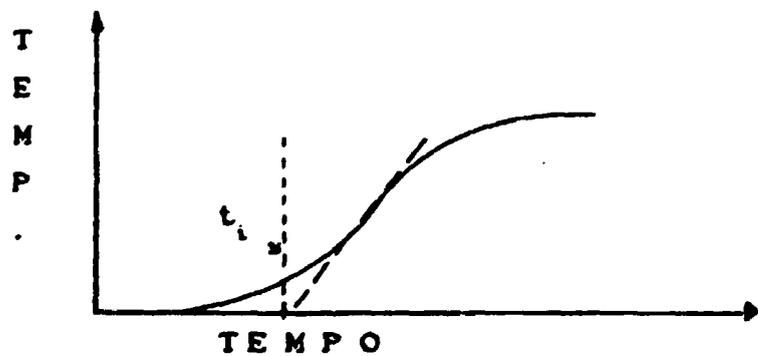


Fig.32b - Gráfico representando como obter a difusividade térmica através do ponto t_i (tempo inicial).

4.4.3 Arranjo experimental

O arranjo experimental utilizado na medida da difusividade térmica encontra-se esquematizado na figura 33 abaixo.

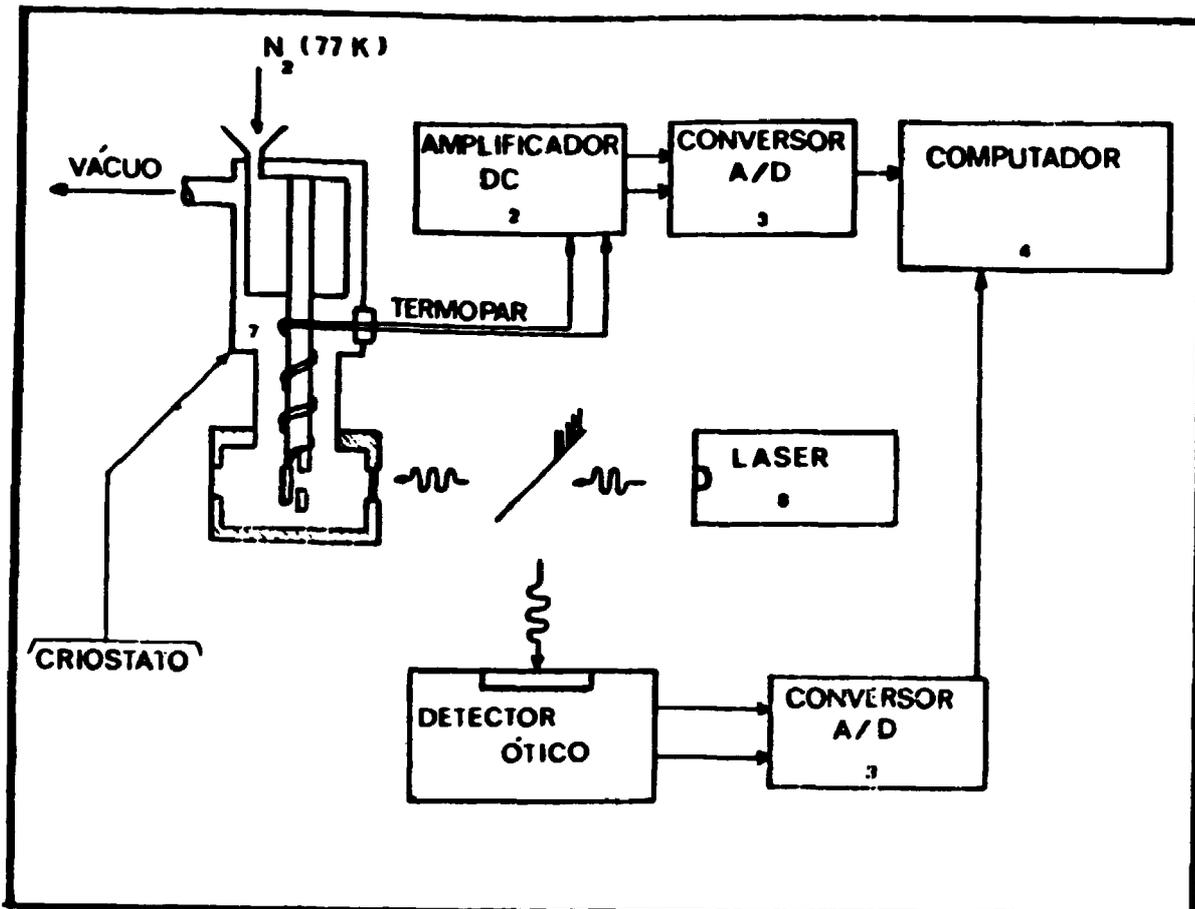


Fig.33 Arranjo experimental utilizado na medida da difusividade térmica da amostra A7 de YBaCuO (método Flash [167]).

A especificação de quase todos os equipamentos utilizados acha-se descrita na legenda da figura 14 no item denominado "arranjo experimental da resistividade AC", sendo que, os únicos equipamentos usados nesta montagem, não descritos na resistividade AC foram o Laser e o criostato. Esses equipamentos acham-se descritos no item arranjo experimental do calor específico.

Na figura 34 abaixo foi desenhado um detalhe da fixação da amostra no dedo frio do criostato.

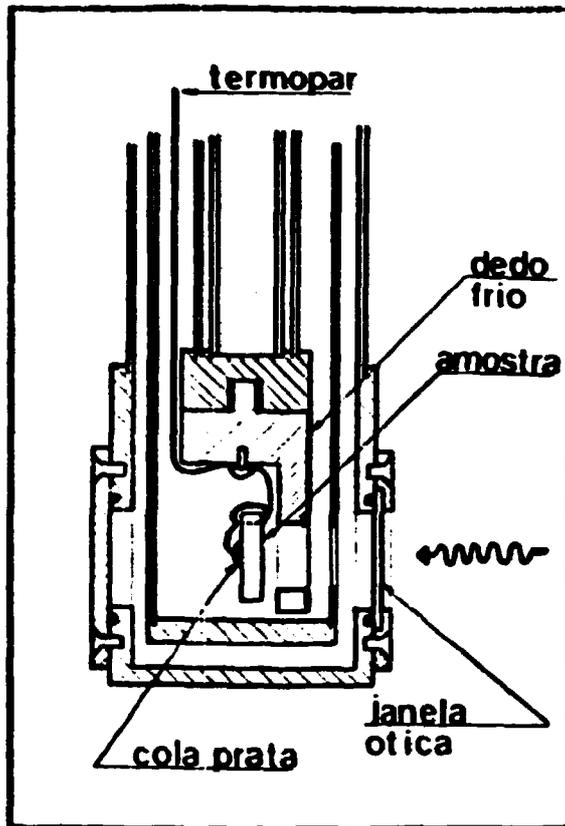


Fig.34- Detalhe da fixação da amostra no dedo frio do criostato. O termopar usado é o Tipo T fornecido pela Firma Omega [53].

Como pode ser visto na figura 34, o único contato térmico da amostra com o dedo frio é o próprio termopar. Dessa maneira evita-se a transferência de calor entre a amostra e o dedo frio. Utiliza-se a cola-prata para a fixação do termopar na face diametralmente oposta ao disparo do laser.

Quando o laser dispara, um sinal elétrico oriundo do sensor ótico aciona a contagem de tempo do computador. Simultaneamente, a temperatura é medida através da f.e.m. térmicamente induzida no termopar, que é registrada pelo computador.

Para o resfriamento da amostra até 77 K (dado que o vácuo é da ordem de 10^{-6} torr) injeta-se N_2 gasoso em pequenas quantidades retirando-o imediatamente através do bombeamento direto pela bomba mecânica. Após repetir este processo quatro vezes, obtém-se uma temperatura na amostra de 77 K.

4.4.4 Resultados Obtidos

Abaixo encontra-se o desenho de um transiente de temperatura (fig.35) obtido na medida da difusividade térmica da amostra A7 em $T = 83.2$ K. A espessura da pastilha (considerando a direção de propagação do calor) era $\langle d \rangle \approx (1,260 \pm 0,005)$ mm. A direção de propagação do calor na amostra é perpendicular a face da pastilha.

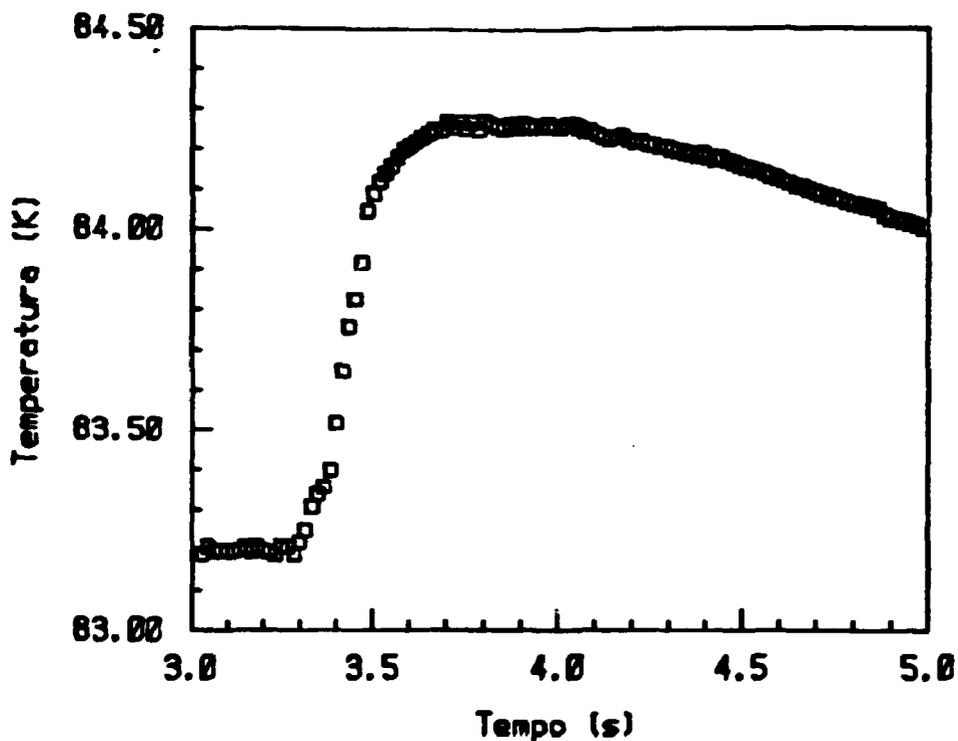


Fig.35 - Gráfico característico da elevação da temperatura em função do tempo (após ter sido disparado o laser). Considerando os resultados da resistividade, pode-se inferir que a medida foi feita sobre a direção "c" da cerâmica policristalina orientada.

Os valores medidos da difusividade térmica foram graficados e comparados aos os resultados obtidos por Gomes et al [12]. Os resultados de Gomes et al foram obtidos através do método Flash e da técnica Fotoacústica "Phase-log". A figura 36 abaixo representa a comparação de nossos resultados com a referência [12].

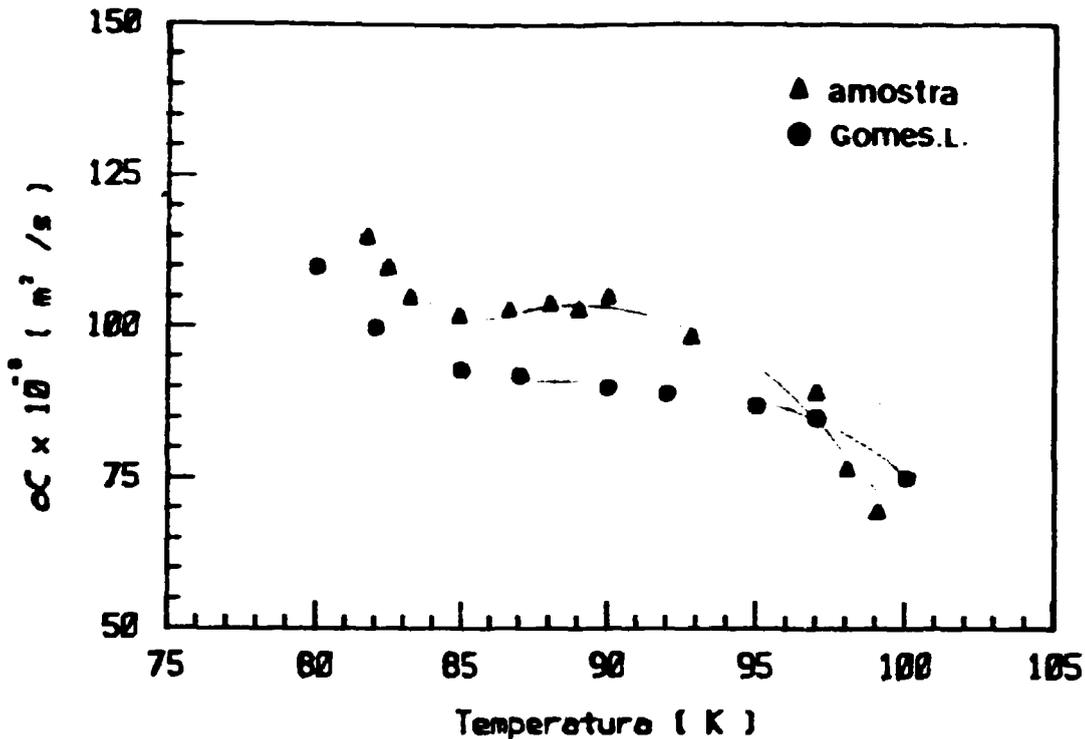


Fig.36- Gráfico da difusividade térmica versus temperatura realizado na amostra A7 (YBaCuO) comparado com o gráfico obtido na ref. [12].

Como pode ser visto na fig.36 acima, o resultado obtido para a amostra A7 é consistente em relação a referência [12]. Nota-se também que o salto na difusividade está mais definido na amostra A7.

4.4.5 Correlação entre $\alpha(T)$, $\rho(T)$, $X'(T)$ e $X''(T)$

(α = difusividade térmica, ρ = resistividade,

X = susceptibilidade magnética AC).

Com o objetivo de avaliar qual a influência da contribuição eletrônica na condutividade térmica, foi realizada uma extensa correlação entre as três amostras de YBaCuO. Tais amostras acham-se especificadas na tabela VII abaixo.

Tabela VII Características das três amostras policristalinas de YBaCuO.

código da amostra	A5	A6	A7
densidade média.....	3250 ± 80.....	3520 ± 70.....	3440 ± 80
(Kg / m ³)			
estequiometria			
do oxigênio	6,86±0,07.....	6,81±0,07.....	6,89±0,08
$d\rho / dT$	8×10^{-9}	$2,9 \times 10^{-9}$	$5,4 \times 10^{-9}$
($\Omega m / K$)			
$\rho(0)$ (extrapolado).....	4×10^{-10}	1×10^{-9}	$2,3 \times 10^{-7}$
(Ωm)			
$\rho(300)$	$2,5 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$
(Ωm)			

Para iniciar a comparação foram efetuadas medidas da susceptibilidade magnética nas três amostras sob uma mesma intensidade de campo ($H_a = 80 \pm 10$ A/m). O resultado dessas medidas acha-se exposto na figura 37 .

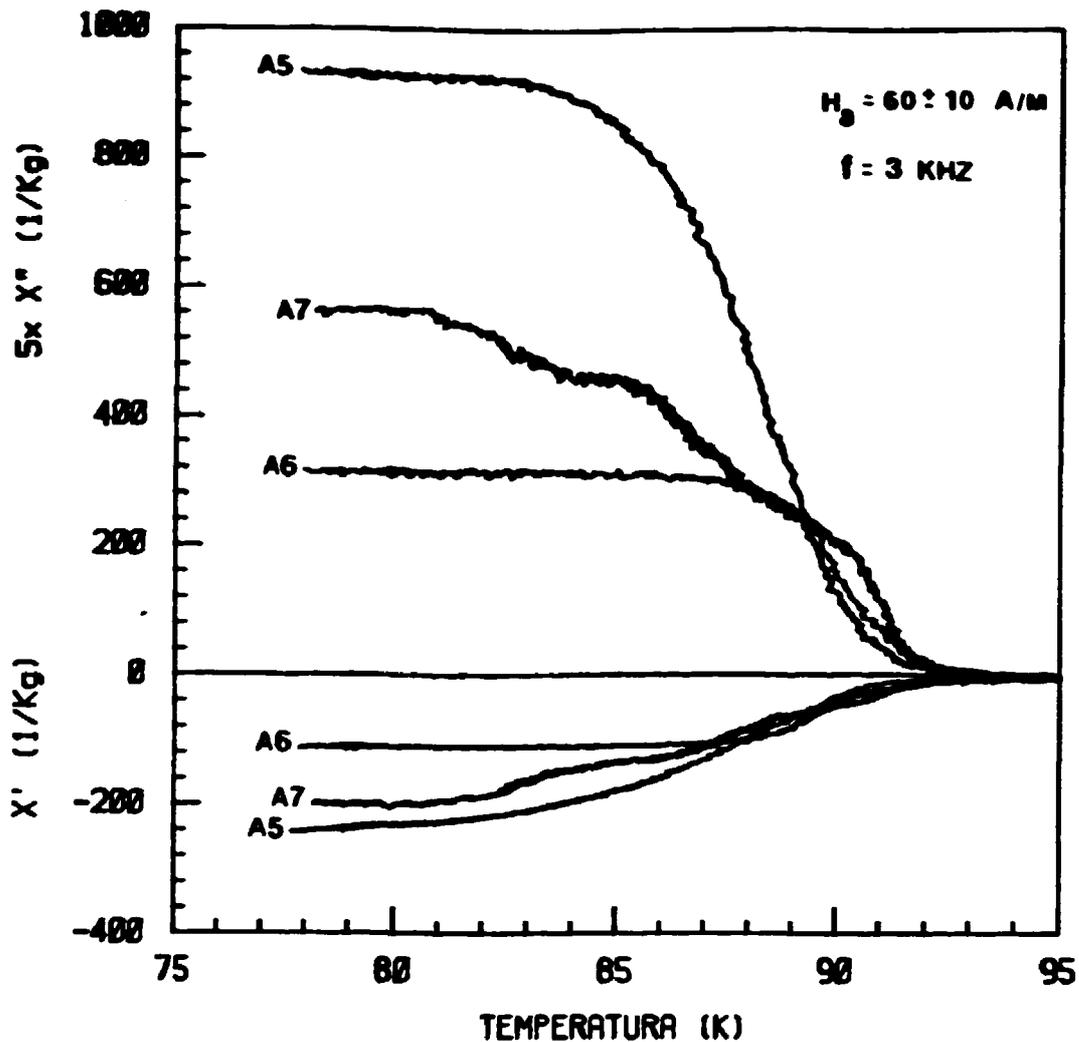


Fig.37 Gráfico de X' e X'' versus temperatura . Medidas efetuadas nas amostras A5,A6 e A7. O resultado acha-se normalizado pela massa da amostra policristalina.

Como pode ser observado na figura 37, a maior blindagem para campo magnético é encontrada na pastilha policristalina A5 ($X' \cong 225 \text{ /Kg}$). Verificando-se que essa amostra também apresenta um sinal imaginário muito maior, conclui-se que o acréscimo da blindagem diamagnética é oriundo do aumento da corrente intergrãos (já que o campo magnético é constante para todas as pastilhas testadas). Uma outra característica do resultado obtido é que as blindagens (X') seguem a seguinte sequência : $|A5| > |A7| > |A6|$.

Continuando a correlação, foram efetuadas medidas de resistividade (AC) mantendo-se a mesma frequência. A corrente utilizada nas amostras foi de $i(\text{rms}) = (10 \pm 1) \text{ mA}$. As amostras foram cortadas em forma de bastão e possuíam as seguintes dimensões: $(1,2 \times 3,8 \times 4,5) \text{ mm}^3$.

Com o objetivo de verificar se a medida de resistividade refletia apenas um efeito superficial das amostras, após a primeira medida da resistividade, as amostras tiveram sua espessura reduzida de $\approx 400 \mu\text{m}$. Os resultados obtidos foram os mesmos que os iniciais e acham-se expostos na figura 38 abaixo.

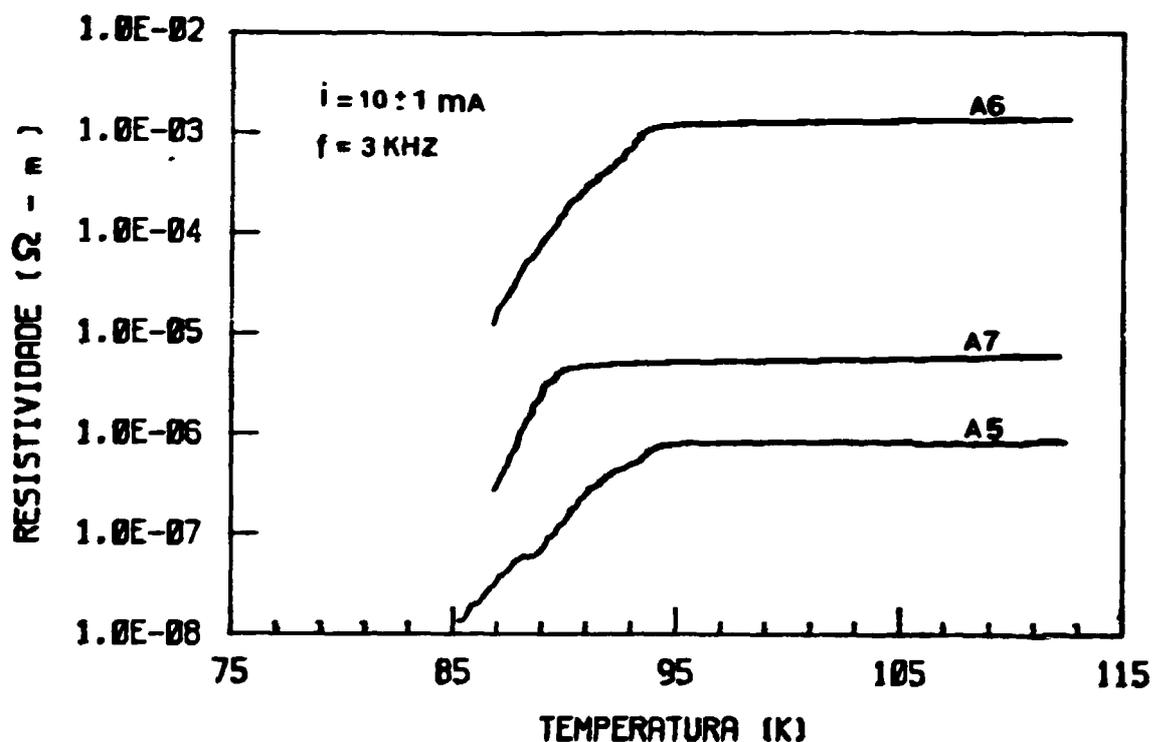


Fig.38 Gráfico do logaritmo da resistividade (método AC) versus temperatura realizado nas amostras A5,A6 e A7. A frequência utilizada é a mesma que foi utilizada na medida da susceptibilidade AC. O campo elétrico aplicado era paralelo ao plano "ab".

Na figura 38 nota-se que a amostra A5 apresentou o menor valor de resistividade. Esse resultado pode ser interpretado como um indicativo de que os contornos de grãos da amostra A5 apresentam baixas resistências de tunelamento, quando a amostra está no estado normal. Tal fato leva a um aumento da corrente de tunelamento

Josephson, quando a amostra está no estado supercondutor.

Continuando o estudo, mostra-se abaixo o resultado obtido para a difusividade térmica das três amostras (figura 39) através do método Flash.

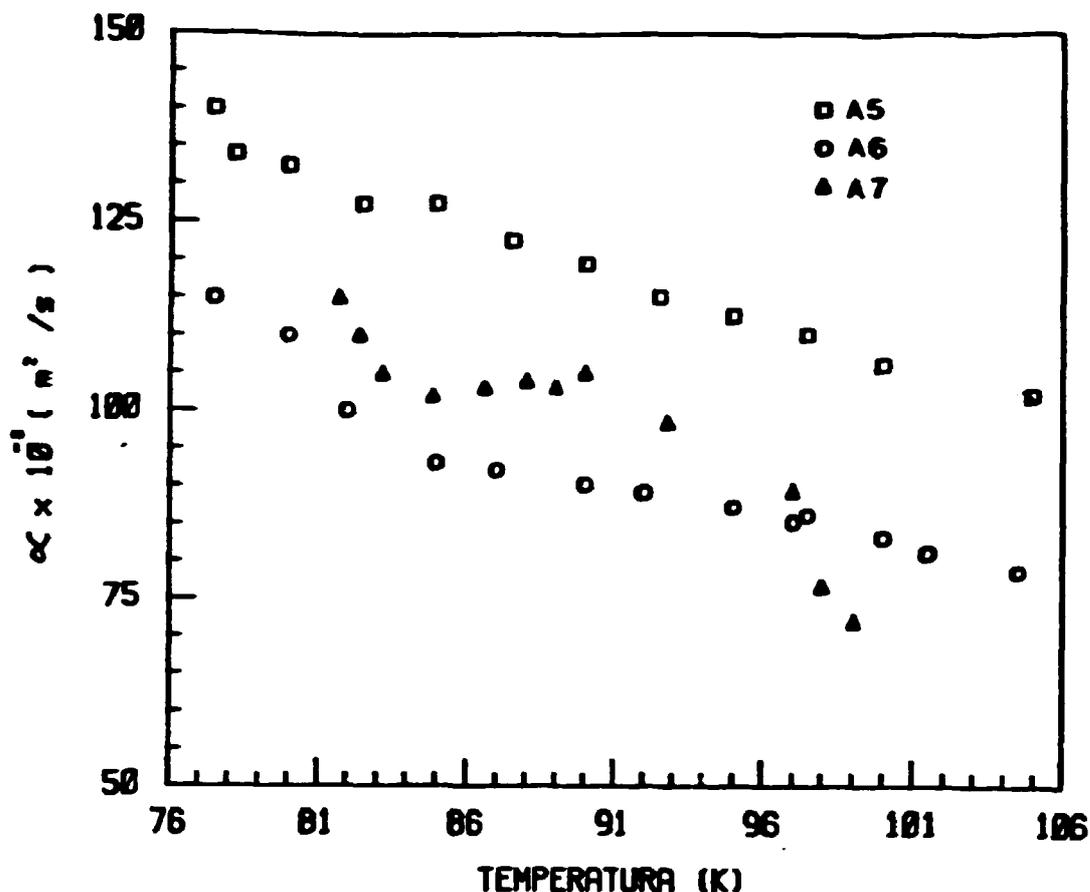


Fig.39 Gráfico da difusividade térmica versus temperatura realizado nas três amostras A5,A6 e A7. As medidas foram feitas através do método Flash.

Como pode ser visualizado na figura 39, as três amostras apresentam resultados similares. A amostra A7 apresenta uma descontinuidade da difusividade mais pronunciada. O resultado da medida da resistividade (AC) indica esse comportamento mais abrupto da transição supercondutora na pastilha A7.

Comparando os resultados obtidos para a difusividade térmica e a resistividade (AC), nota-se claramente que, apesar da resistividade entre as amostras A5 e A6 diminuir de ≈ 1000 vezes, o valor da difusividade das mesmas praticamente mantém-se inalterado ($\approx 110 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$).

Para analisar melhor nosso resultado, construímos um gráfico da condutividade térmica da amostra A5. Para construí-lo utilizamos nossos valores medidos para a difusividade térmica e as medidas de calor específico efetuadas por Inderhees et al [159]. Os resultados de Inderhees foram obtidos para uma pastilha supercondutora de YBaCuO com densidade $\langle d \rangle \cong 5100 \text{ Kg/m}^3$ que é considerada próxima da amostra A5.

A curva (IPEN) obtida está representada com triângulos na figura 40. No mesmo gráfico, apresentamos a curva obtida por Heremans et al [169] (círculos) para a comparação dos resultados experimentais.

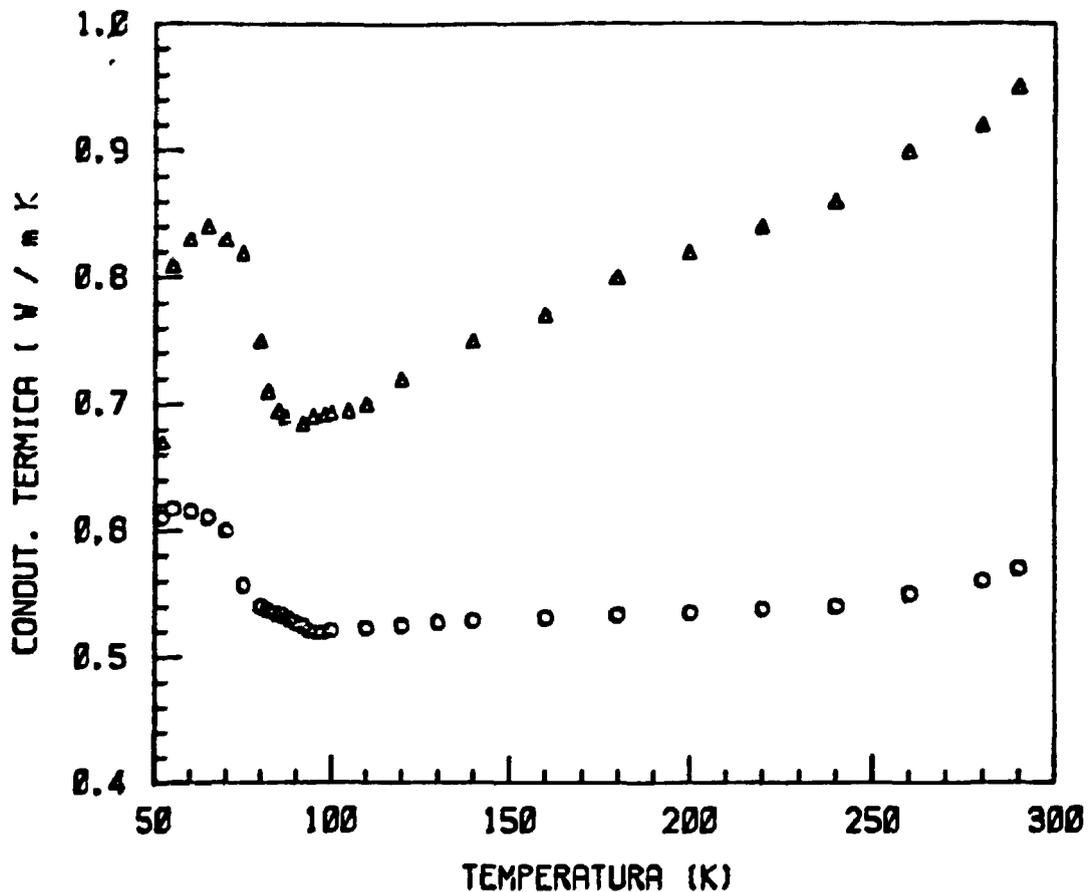


Fig.40 Gráfico da condutividade térmica versus temperatura. O símbolo (Δ) representa o resultado oriundo do nosso cálculo. O símbolo (\circ) representa o resultado fornecido pelo trabalho de Heremans et al [169].

Como pode ser visto, existe uma concordância qualitativa entre o comportamento da condutividade térmica oriundo de nosso cálculo e o resultado obtido por Heremans et al [169].

Efetuada um cálculo da condutividade térmica eletrônica do estado normal (4.4.1.2) (Lei de Wiedemann-Franz) verifica-se que o comportamento esperado para a condutividade térmica eletrônica (K_{en}) no estado não supercondutor da amostra é qualitativamente igual ao obtido em nosso resultado. Porém, o valor esperado através da expressão (4.4.1.2) é oito vezes maior que o obtido. Essa discrepância entre os valores absolutos pode ser justificada se considerarmos que a condutividade elétrica utilizada foi obtida da resistividade medida na direção paralela ao plano "ab" e a medida da difusividade foi realizada sobre o eixo "c". Não foi possível realizar uma medida da difusividade paralela ao plano "ab" dado a dificuldade de produção de amostras espessas.

Admitindo que o comportamento do calor específico nas três amostras seja aproximadamente o mesmo, pode-se inferir (dada a expressão 4.4.1.4) que a condutividade térmica no estado supercondutor seja dominada por processos envolvendo fônons. Essa hipótese pode ser fundamentada pelos resultados obtidos por Uher e Kaiser [168] para a condutividade térmica no estado supercondutor.

Uher e Huang [170] comprovaram (através de bombardeamento de neutrons rápidos) que a cerâmica de YBaCuO apresenta sua condutividade térmica (no estado supercondutor) dependente do livre caminho médio dos fônons. Nossas estimativas sobre o livre caminho médio dos fônons (próximo do estado supercondutor ≈ 90 K) indicam um valor próximo do comprimento de coerência do par (direção c).

Realizando um ajuste da expressão 4.4.1.4 sobre as duas curvas no intervalo de temperatura entre 80 K e 90 K, obtivemos os seguintes resultados para a largura do " gap " supercondutor :

amostra utilizada por Heremans et al $\Delta(0) \approx 1$ meV

amostra A5 (IPEN) $\Delta(0) \approx 3.5$ meV

Analisando o trabalho de Heremans et al, verificou-se que a amostra utilizada por eles não possuía uma estequiometria de oxigênio determinada por uma análise química. Isso indica a existência de uma possível falha na determinação do real comportamento da condutividade térmica na cerâmica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Considerando que o valor obtido pela nossa cerâmica é o correto, podemos agora verificar que nossa estimativa sobre o "gap" supercondutor através da medida da difusividade térmica ($\Delta(0) \cong 3.5 \text{ meV}$) apresenta-se semelhante ao estimado através da expressão 4.1.8.3 (resistividade AC $\Delta(0) \cong 5 \text{ meV}$).

5. Comentários, análises e sugestões

5.1 Sobre a implementação das técnicas

Considerando o intervalo de temperatura de 77K à 300K, podemos afirmar que das quatro técnicas de caracterização para supercondutores de alto T_c propostas (resistividade AC, susceptibilidade AC, difusividade térmica e calor específico), apenas a medida de calor específico não apresentou resultados satisfatórios. A automatização da tomada de dados foi plenamente concluída.

5.1.1 Calor específico

Analisando as fontes de erro envolvidas na medida do calor específico, acreditamos que se a energia do pulso laser for melhor determinada (utilizando um medidor de potência calibrado com precisão melhor do que 0,2% do fundo de escala) e se eliminarmos o ruído gerado pela interface computador-amplificador, possivelmente teremos condição de observar a descontinuidade do calor específico ($\Delta C \approx 0,2\%$ próximo à região da temperatura crítica ($\approx 92K$ no composto $YBa_2Cu_3O_7$)).

5.1.2 Difusividade térmica

O sistema desenvolvido para a medida da difusividade térmica (método Flash [167]) pode ser avaliado com base na concordância dos nossos resultados com os resultados obtidos por Gomes et al [12] e por Paulette, M. [171] que utiliza a técnica foto-acústica.

Para obtermos uma melhor resolução na medida do salto na difusividade térmica (próximo à T_c) sugerimos que seja solucionado o problema do ruído gerado pela interface computador-amplificador. Além disso, sugerimos que essas medidas sejam estendidas até 10 K utilizando o criostato refrigerador.

5.1.3 Resistividade AC

O sistema desenvolvido para a medida da resistividade AC apresentou resultados que reproduzem os encontrados na literatura. Sugerimos que seja efetuada a derivada da resistividade AC para correlacioná-la com a medida da dissipação magnética próximo de T_c . Para isso, devemos melhorar a resolução do sinal da resistividade AC reduzindo o ruído oriundo do gerador de sinais alternado (0,3 dB) marca Delta. Por exemplo, substituindo esse gerador por um sintetizador de funções de alta resolução (marca HP) a relação sinal/ruído melhoraria de aproximadamente 10 vezes.

5.1.4 Susceptibilidade AC

O sistema construído para a medida da susceptibilidade AC foi utilizado para a caracterização magnética de cerâmicas supercondutoras de $YBaCuO$ e $BiSrCaCuO$. Esse sistema permitiu observar o comportamento da parte imaginária na presença de baixas intensidades de campo AC. Foi com base nessas medidas que verificamos com extrema clareza a existência de uma terceira fase supercondutora no composto $Bi_{1-x}Sr_xCaCuO$ [105]. Estes resultados são inéditos a nível de Brasil considerando que não existe até a presente data nenhuma publicação sobre essas medidas efetuadas no país.

5.2 Sobre as propriedades físicas.

5.2.1 Os novos supercondutores de alto T_c.

Existem vários compostos que apresentam o estado supercondutor em temperaturas acima de 77K. Pode-se dizer que o maior número de trabalhos (aproximadamente 10.000) referem-se as famílias dos compostos listados na tabela VIII abaixo :

Tabela VIII Compostos mais estudados até 1989, considerando a referência [172].	
Fórmula unitária do composto	Temperatura crítica
(Y,Gd,Dy,Sm) Ba ₂ Cu _n O ₇	80 K até 92 K
Bi ₂ (Sr,Pb) ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{4+2n+δ} (n=1,2 e 3)	85 K até 110 K
Tl ₂ Ba ₂ Ca _{n-1} Cu _n O _{4+2n+δ} (n=1,2,3 e 4)	80 K até 120 K

Todas as famílias da tabela VIII possuem algumas características comuns, que acham-se indicadas abaixo :

- 1 - Todos os compostos apresentam planos de CuO₂.
- 2 - Nenhum desses compostos apresenta efeito isotópico.
- 3 - Todos esses compostos são anisotrópicos.

O maior número de trabalhos publicados até a presente data referem-se a cerâmicas policristalinas. Sendo assim, parâmetros como densidade, orientação dos grãos, impurezas, tamanho médio do

grão e procedimento de produção utilizado são de extrema importância, quando se deseja correlacionar os resultados para interpretação.

Podemos afirmar (sem nos tornarmos pedantes) que cerca de 30% dos trabalhos publicados sobre cerâmicas tiveram suas interpretações prejudicadas devido à influência dos parâmetros macroscópicos (tais como os descritos no parágrafo anterior) como também pela não consideração da anisotropia intrínseca dessa família de compostos.

Nossa primeira conclusão é que qualquer trabalho desenvolvido sobre cerâmicas policristalinas supercondutoras deva levar em consideração a influência dos parâmetros macroscópicos, da técnica de produção utilizada e da possível influência da anisotropia do composto nos resultados obtidos.

5.2.2 O composto $Y_1Ba_2Cu_3O_7$

A análise efetuada no item 4.1.9 (página 51) garante que o composto $YBa_2Cu_3O_7$ é um supercondutor do tipo II. Dada a anisotropia do composto, os parâmetros como profundidade de penetração e comprimento de coerência devem ser indexados de acordo com a direção estudada (ver tabela III na página 51).

Verificamos que, ao ser compactada, a pastilha cerâmica apresenta uma orientação preferencial de seus grãos (resultado obtido no item 4.1.4 na página 42). Essa orientação coloca o plano "ab" perpendicular à direção de compactação. Resultados obtidos em sistemas não compactados (filmes espessos) por A.F.Coelho [173] mostraram que a resistividade AC apresenta um caráter semicondutor em temperaturas maiores do que T_c , indicando uma orientação randômica dos grãos nas direções (ab) e (c). Esse comportamento da resistividade é contrário ao que normalmente se observa em sistemas compactados como as cerâmicas.

Pudemos comprovar que a orientação dos grãos na cerâmica policristalina sinterizada não é superficial (conforme observado na página 96, 2º parágrafo).

Os cálculos especulativos sobre o comportamento da

resistividade (item 4.1.6 na página 47) levaram-nos a considerar a existência de um acoplamento fraco entre os portadores de carga e os fónons. Em oposição a essa suposição, os resultados oriundos do comportamento da condutividade térmica obtida (item 4.1.5 na página 99, 3^o parágrafo) apontam para a existência de um acoplamento forte entre os portadores de carga e os fónons.

Uma análise mais detalhada do comportamento da condutividade térmica do estado supercondutor permitiu estimarmos o valor do "gap" em 7,5 meV (0 K). Esse valor é consistente com o calculado ($2 \times \Delta(0) = 12 \text{ meV}$) utilizando o valor da constante de acoplamento elétron-fónon (4.1.6.2), a expressão (2.3.11) da teoria BCS e a relação (4.1.8.3) que fornece o valor de E_g (0 K). Porém, medidas da energia do "gap" através de efeitos de tunelamento (tunelamento Josephson) fornecem o valor mais provável de $2 \cdot \Delta(0) \cong 40 \text{ meV}$ [16].

O comportamento da susceptibilidade magnética (componente imaginária χ'') tem sido interpretado na literatura [4] segundo os modelos de Bean [91] e Clem [99]. Um trabalho muito interessante foi desenvolvido por Chen et al [174] usando o modelo de Bean [91] para explicar o comportamento do sinal imaginário da susceptibilidade com o campo magnético

A nossa conclusão é que tanto o modelo de Bean [91] quanto o modelo de Clem [99] fornecem boas descrições sobre o comportamento magnético do composto $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ sob a forma de cerâmica. Isso se deve ao fato que os dois modelos são semelhantes, dado que ambos baseiam-se na existência de duas malhas supercondutoras distintas e sobrepostas produzindo um supercondutor com propriedades peculiares. Uma dessas malhas envolve o interior dos grãos e a outra é ligada a região de contorno destes. Segundo esses modelos a região entre os grãos seria uma região de baixo campo crítico (supercondutor fraco) que possibilitaria a entrada de fluxóides para $H_{c1} < H_c < H_{c2}$. Dessa forma o supercondutor apresenta dois campos críticos: H_{c2} (forte $\cong 10^6 \text{ A/m}$) e H_{c1} (fraco $\cong 100 \text{ A/m}$). Como o diamagnetismo da amostra depende de correntes intergrãos, a interação dessa corrente com os fluxóides causaria o aparecimento de um efeito dissipativo significativo (χ'' grande).

Adicionando ao modelo de Clem, J.R. [99] a idéia de Malozemoff [95] (ver figura 24) teríamos a explicação da existência

de um máximo no sinal imaginário, conforme descrito na página 62. Esse pico seria largo (≈ 5 K) em cerâmicas pouco densas (≈ 3500 Kg/m³) e iria estreitando a medida que a densidade da cerâmica aumentasse. Em monocristais esse pico tem largura de $\approx 0,1$ K. Sua existência em monocristais se deve ao fato que mesmo um monocristal possui regiões com falhas (supercondutor fraco).

A correlação efetuada no item 4.4.5 (página 94) entre três amostras de mesma densidade e estequiometria de oxigênio reforça nossa afirmação sobre a validade do modelo de Clem [99]. Analisando cuidadosamente a figura 37 vemos que a amostra A5 apresenta maior diamagnetismo e resistividade mais baixa que as demais (figura 38). Acreditamos que essa amostra A5 possui nas regiões entre os grãos uma menor densidade de falhas em comparação com as outras amostras. Sendo assim, a região intergrãos pode acomodar uma maior quantidade de fluxóides livres sem "pinning" (interação com defeitos) aumentando a interação da corrente intergrão com os fluxóides (aumento da dissipação). Esse aumento pode ser constatado na mesma figura 37.

Estamos ainda investigando cuidadosamente a proposição acima, porém sua comprovação requer um estudo adicional detalhado em outros sistemas similares (YBaCuO : Gd), que não foi possível incluir neste trabalho de dissertação.

Acreditamos que o entendimento do comportamento do supercondutor YBa₂Cu₃O₇ sob a forma monocristalina depende de considerações precisas sobre sua anisotropia. No caso das cerâmicas acreditamos que se deva trabalhar somente com amostras muito densas ($\langle D \rangle$ maior que 5000 Kg/m³) a fim de minimizar a influência das regiões intergrãos nas propriedades supercondutoras globais aproximando-as das propriedades físicas do composto.

6 Bibliografia

- [1] Morato, S.P. ; Coleção Brasil Ciência, MCT, (1987)
- [2] Bednorz, J.C. and Müller, K.A., Z. Phys B, 64, 189, (1985).
- [3] Cava, R.J. ; et al , Phy. Rev. Lett 58, 408 (1987)
- [4] Poole, C.P. ; Datta , T. ; Farach, H.A., Copper Oxide Superconductors , Wiley - Interscience Publications , John Wiley & Sons , New York , (1988) .
- [5] Wu, M.K. ; et al , in Physics of High Tc Superconductors [143] , pag. 85 (1989).
- [6] Wu , M.K. ; et al , Phys. Rev. Lett. , 58, 908 (1987)
- [7] Michel, C. ; in Copper Oxide Superconductor [123], pag. 19 (1988).
- [8] Maeda , H. ; Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Japanese Journal of Applied Physics, 27, L209, (1988).
- [9] Muccillo, E. N.S. ; J.C. Bressiani, R. Muccillo, L. Gomes e S.P. Morato, Cerâmicas Supercondutoras do tipo Bi-Sr-CaCu-O, publicação IPEN - (1988).
- [10] Sheng, Z.Z. ; and A.M. Hermann, Nature, 332, 55 (1988).
- [11] Dinger , T.R. ; High Temperature Superconducting Couponds : Processing & Related Properties , TMS Publications , Warrendale , Pennsylvania , 15086 , (1989) .
- [12] Gomes, L. ; et al, Journal of Applied Physics, 63 (10) 5044, (1988).
- [13] Reitz , J.R. ; F.J. Milford and Robert W. Christy, Fundamentos da Teoria Eletromagnética, Editora Campos Ltda, (1982).
- [14] Vonsovsky , S.V. ; Yu. A. Izyumov and E. Z. Kurmaev , Superconductivity in Transition Metals , Springer Verlag , New York , 1982 .
- [15] Matthias , B.T. ; Phy. Rev. 92 , 874 (1953)
- [16] Phillips, J.C. ; Physics of High Tc superconductors , Academic Press Inc. , New York (1989).
- [17] Chevrel, R. ; Sargent, M and Prigent, J. ; J. Solid State Chem 3 , 515 (1971)
- [18] Sleight, A.W. ; et al , Solid State Comm . 17 , 27 (1975)
- [19] Hikata, T. ; et al , Phys. Rev B 36 , 5578 (1987)
- [20] Than, T.D. ; A. Koma and S. Tanaka , Appl. Phys. 22 , 205 (1980)
- [21] Masaki, A. ; et al , Japanese J. Appl. Phys. 26 , 403 (1987)
- [22] Michel, C. and Raveu, B. , Chim. Min. Miner. 21 , 407 (1984)
- [23] Fleming, H. ; anotações de aula do curso de Eletromagnetismo Clássico (1989).
- [24] Davidov, A.S. ; Physics Reports, N° 04, 190-306 (1990).
- [25] London, F. ; Superfluids, vol. 1, Dover Publication, Inc., New York. (1960).
- [26] Pippard, A.B. ; Proc. Roy. Soc. (London), A216, 547, (1953).
- [27] Landau, L.D. ; E.M. Lifshitz, Statistical Physics, Mir, Moscow, 1976.
- [28] Ginzburg, V.G. ; Superconductivity, Superdiamagnetism, Superfluidity, MIR Publishers (1987).
- [29] Parks, R.D. ; Superconductivity, Marcel Dekker Inc., New York, (1969).
- [30] Cooper, L.M. ; Physical Review, 104, 4, november, (1956).
- [31] Bardden, J. ; L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, Physical Review, 108, 5, December (1957).
- [32] Torrance, J.B. ; et al , in Physics of High Tc Supercondonctors, J.C. Phillips, Academic Press , Inc. ; New York (1989).

- [33] Tarascon, J.M.; et al, Invited paper presented at international Conference of Magnetism (ICM 88), Paris, July 25-29, (1988).
- [34] Menken, J.M.; et al, J.Crypt.Growth, 96, 1002, (1989).
- [35] Shaw, T.M.; et al, J.Mater.Res., Vol. 5, No 6, Jun 1990.
- [36] Aslan, M.; et al, to be published in proceedings of ICMC 90 Conference on " High Temperature Superconductors Material Aspects ", May 9-11, 1990, Garmisch-Partenkirchen, FRG.
- [37] Aslan, M.; et al, to be published in the Journal of European Ceramic Society, (1990).
- [38] Babcock, S.E.; D.C.Larbalestier, J.Mater.Res., Vol 5, N°5, 919, (1990)
- [39] Balachandran, V.; Argone National Laboratory Presented at the 2nd Summer Course on New Materials, São Carlos, Brasil, Feb. 5-23, 1990.
- [40] Cava, R.J. et al, Phys. Rev. Lett, 58, 1676 (1987).
- [41] Engler, E.M.; et al, J. Am. Chem. Soc. 109, 2849 (1987)
- [42] Wang, G.; et al, Adv. Cer. Mat, 2(3B), 313 (1987).
- [43] Michel, C. and Raveu, B; J. Solid State Chem. 43, 73 (1980).
- [44] Cava, R.J., Scientific American, August, (1990).
- [45] Cava, R.J.; et al, Phys. Rev. B 36, 5719, (1987).
- [46] Davidson, A; et al, in Physics of High Tc Superconductors, J.C. Phillips, Academic Press, Inc.; New York, (1989).
- [47] Manthiran, A.; et al, J. Am. Chem. Soc., 109, 6667, (1987).
- [48] Steiner, P.; et al, Z. Phys. B - Condensed Matter 69, 449 (1988).
- [49] Nazzari, A.I.; et al, Physica C 153-155, 1367, (1988).
- [50] Ashcroft, N.W.; and N.D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston (1975).
- [51] Ziman, J.M.; Principles of the theory of Solids, Cambridge University Press, 2° ed., London (1972).
- [52] Anamed, Rua Franca Pinto, 76, Vila Mariana, Tel. 575-2770.
- [53] Omega Engineering Inc., Box 4047, Stamford, Conn 06907 (203) 322-1666, Telex 996404.
- [54] General Electric Company, Intersil, Representante no Brasil - Artimar Com. e Repres., Rua Marquês de Itu, 70, 10° andar - SP.
- [55] Gonçalves, W.M.; et al, Publicações IFUSP, P-810, Nov. (1989)
- [56] Onnes, H. K. and Tuyn, W., in International Critical Tables of Numerical Data, 06, McGraw-Hill Book Company (1929).
- [57] Tozer, S.; et al, Phys. Rev. Lett. 59, 1768 (1987)
- [58] Hagen, M.; et al, Phys. Rev. B 37, 1205 (1988)
- [59] Otter, F.A.; in Copper Oxide Superconductors, Wiley - Interscience Publications, John Wiley & Sons, New York (1988).
- [60] Penney, T.; et al, Phys. Rev. B 38, 2918 (1988).
- [61] Gurvitch, M.; et al, Physica C 153-155, 1369 (1988).
- [62] Volkenshteyn, N.V.; Fiz. Met. Metalloved 45, 1187 (1978).
- [63] Suzuki, M. and Murakami, T.; Jpn. J. Appl. Phys 26, L524 (1987).
- [64] Allen, P.B.; et al, Phy. Rev. B 37, 7482 (1988).
- [65] Xiao, G.; et al, Nature 332, 238 (1988).
- [66] Wohlleben, D.K.; in Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors, Kluwer Academic Publishers, London (1990).
- [67] Allen, P.B.; Phy. Rev. B 17, 3725 (1978).
- [68] Gurvitch, M. and Fiory, A.T.; Phy. Rev. Lett., 1337 (1987).

- [69] Kossler, W.J. , et al ; in Copper Oxide Superconductors, p.33 (1988).
- [70] Harshman, D.R. , et al ; Phys. Rev. B 36 , 2386 (1987).
- [71] Sridhar, S. , et al ; Phys.Rev.Lett. 63 ,1873 (1989).
- [72] Devecchi, F.P. ; monografia apresentada no IFT, IFT-M.002/90 (1990).
- [73] Couach, M.; A.F.Khoder , F.Monnier , B.Barbara and J.Y.Henry Phys. Rev. B 38 ,748 (1988)
- [74] Khoder, A.F. ; M. Couach and B. Barbara, Physica C 153-155 ,1477 (1988)
- [75] Lima , O.F. ; anotações do Curso de verão ministrado em São Carlos, fevereiro de 1990.
- [76] Handbook of Chemistry and Physics, 56^o edição, CRC Press Inc. - Cleveland, Ohio.
- [77] Purcell ,E. M. ; Electricity and Magnetism, Berkeley Physics Course, vol. 2, McGraw - Hill Book Company, (1965).
- [78] Jackson ,J.D. ; Classical Eletrodynamics, John Wiley & Sons, Inc. (1975).
- [79] Chen, D.-X.; et al, J. Appl. Phys. 63 (3), February (1988).
- [80] Duan, H.; L. Lu and D. Zhang , Solid State Commun. ,67,253 (1988)
- [81] Obradors, X. ; et al , Physica C 153-155 ,389 (1988)
- [82] Babic, E.; Z. Marohnic, D. Drobac, M. Prester and N. Branicevic, Physica C153-155 ,1511 (1988)
- [83] Munoz, J.S.; et al , Physica C 153-155 , 1531 (1988)
- [84] Rillo, C. ; et al , Physica C 153-155 , 1533 (1988)
- [85] Flükiger, R. ; et al , Physica C 153-155 , 1574 (1988)
- [86] Okuda, K. ; S. Noguchi , S. Nakajima and H. Fukuyama , Japanese Journal of Applied Physics, 51, (1988)
- [87] Goldfarb, R.D. ; A.F. Clark , A.I. Braginski and A.J. Panson Cryogenics ,27 ,476 , (1987)
- [88] Campbell ,A.M. ; J. Phys. C2 ,1492 (1989)
- [89] Mc Guire, T.R., et al ; Phys. Rev. B 36 , 4032 (1987).
- [90] Daemling, M.; J. Seuntjens and D.C. Larbalestier , Physica C 153-155 , 318 ,(1988).
- [91] Bean, C.P. ; Phys Rev.Lett. 8 , 250 (1982).
- [92] Chen, D.-X. , et al ; Proceedings of the ICPS'90, edited by R. Nicolisky, pág. 192, Word Scientific, (1990).
- [93] Martins, A.C.G. ; Sidney P. de Campos e Oscar F. Lima , trabalho apresentado no XIII Enc. Nac. de Física da Matéria Condensada , Caxambú , 8-12 de Maio , Brasil (1990) .
- [94] Kúpfér, H.; et al , Zeitschrift. Phys. B 71,63 (1988)
- [95] Malozemoff, A.P. , MRS Bulletin , June (1990).
- [96] Worthington, T.K.; W.J. Gallagher and T.R. Dinger, Phys. Rev. Lett. 59,1160 (1987)
- [97] Worthington , T.K. ; et al , Physica C 153-155 , 32 (1988)
- [98] Worthington, T.K. ; Y. Yeshurun, A.P. Malozemoff , and I.A. Campbell , J. de Physique , (1988)
- [99] Clem, J.R. ; in Physics and Materials Science of High Temperature Superconductors, pág. 79, editado por R. Kossowsky, NATO ASI Series, Vol.181 (1990).
- [100] Civale, L. , et al ; Phy. Rev. Lett. 65 , 1164 (1990).
- [101] Polturak, E. and Fisher, B. ; Phys. Rev. B 35 ,5586 (1987)
- [102] Malozemoff, A.P.; T.K. Worthington , Y. Yeshurun and F. Holtzberg Phys. Rev. B 38 , 7203 (1988)
- [103] Yeshurun, Y.; et al, Int. Conf. on Critical Currents in High Temperature Superconductors , Aug. 16-19 , 1988 , Snowmass Village , Colorado , USA .

- [104] Berg, J. van den ; C.J. van der Beek , P.H. Kes and J.A. Mydash
Superconductor Science and Technology . (1988)
- [105] Orlando, M. T. D. ; L. Gomes, S. P. Morato, E. N. S. Muccillo and
R. Muccillo , Proceedings of ICTPS' 90 , Rio de Janeiro ,Brasil ,
April 29 -May 5, 1990 , ed by R. Nicolisky ,pág.188 , Word
Scientific Singapore , (1990).
- [106] Orlando, M. T. D.; E.P. Maldonado, L.G. Martinez , L. Gomes and
S. Morato, apresented in ICTPS 90 , Rio de Janeiro ,Brasil ,
April 29 - May 5 .
- [107] Barbara, B.; A. F. Khoder , M. Couch and J. Y. Henry, Europhys. Lett
6 , 621 (1988)
- [108] Kes, P. H. ; et al , Superconductor Science and Technology .
preprint , (1988)
- [109] Sun, J. Z. ; et al , Phys. Rev. Lett. , 58, 1574 (1987)
- [110] Welch, O. D.; M. Suenaga and T. Asano , Phys. Rev. B 36 , 2390 (1987)
- [111] Zhao, Y. ; et al , Physica C 153-155 , 304 (1988)
- [112] Iye, Y.; T. Tamegai, H. Akeya and H. Takei , J. Appl. Phys. 26 , L1057
(1987).
- [113] Oda, M.; Y. Hidaka, M. Suzuki and T. Murakami , Phys. Rev. B 38 , 252
(1988) .
- [114] Palstra, T. T. M. ; et al , Phys. Rev. B 38 , 5102 (1988).
- [115] Juang, J. Y.; et al , Phys. Rev. B 38 , 7045 (1988).
- [116] Batlogg, B.; et al , Phys. Rev. B 35 , 5340 (1987).
- [117] Wok, W. K. ; et al , Phys. Rev. B 35 , 5343 (1987).
- [118] Orlando , T. P. ; et al , Phys. Rev. B 35 , 5347 (1987)
- [119] Naughton, M. J. ; et al , Solid State Commun , 62, 531 (1987)
- [120] Esparza, D. A.; et al , Solid State Commun , 63 , 137 (1987)
- [121] Zirngiebl, E. ; et al , Solid State Commun , 63 , 721 (1987)
- [122] Zuo, F. ; et al , Solid State Commun , 64 , 79 (1987)
- [123] Sato, M.; Physica C 153-155 , 38 (1988)
- [124] Capone, D. W. ; et al, Appl. Phys. Lett. 50 , 543 (1987)
- [125] Junod, A. ; et al, Europhys. Lett. 4 , 247 (1987)
- [126] Ousset, J. C. ; et al , Europhys. Lett., 4 , 743 (1987)
- [127] Orlando, T. P. ; et al , Phys. Rev. B 35 , 7249 (1987)
- [128] Orlando, T. P.; et al , Phys. Rev. B 36 , 2394 (1987)
- [129] Bentum, P. J. M. van ; et al , Phys. Rev. B 36 , 5279 (1987)
- [130] Bentum, P. J. M. van ; et al , Physica C 153-155 , 1485 (1988)
- [131] Kobayashi , N. ; et al , Physica C 153-155 , 1525 (1988)
- [132] Ramirez, A. P. ; et al , in Novel Superconductivity , ed S. A. Wolf
and V. Z. Kresin (Plenum, New York , 1987)
- [133] Chaudhari, P. ; et al , Phys. Rev. B 36, 8903 (1987)
- [134] Moodera, J. S. ; et al , Phys. Rev. B 37, 619 (1988)
- [135] Oh , B. ; et al , Phys. Rev. B 37, 7861 (1988)
- [136] Noel, H. ; et al , Solid State Commun 63 , 915 (1987)
- [137] Buder, R. ; et al , Physica C 153-155 , 1441 (1988)
- [138] Yamagishi, A. ; et al , Physica C 153-155 , 1459 (1988)
- [139] Berg , J. van den ; et al , Physica C 153-155 , 1465 (1988)
- [140] Laborde, O. ; et al , Physica C 153-155 , 1467 (1988)
- [141] Hidaka, H. ; et al , J. Appl. Phys. 26 , L726 (1987)
- [142] Sakakibara, T. ; et al , J. Appl. Phys. 26 , L1892 (1987)
- [143] Parkin, S. S. ; et al , Phys. Rev. B 38 , 7101 (1988).
- [144] Avirovic, M. ; et al , Solid State Commun 67 , 795 (1988).
- [145] Lacquet, J. -P. ; et al , Physica C 153-155 , 631 (1988).
- [146] Plechacek, V.; et al , Cryogenics, in press , (1990).
- [147] Oh , B. ; et al , Appl. Phys. Lett. 51 , 852 (1987).
- [148] Naughton, M. J. ; et al , Phys. Rev. B 37 , (1988).
- [149] Chu, C. W. ; et al , submitted to Phys. Review B (1990).
- [150] Kang, J. H. ; et al , Appl. Phys. Lett, in press (1989).

- [151] Fruchter, L ; et al , Physica C 156 , 69 (1988).
- [152] Tajima , Y. ; et al , Phys.Rev.B 37 ,7056 (1988).
- [153] Hidaka, Y. ; et al , Physica B 148 , 329 (1987).
- [154] Boon , W ;et al , Physica C 153-155 ,1499 (1988).
- [155] Palstra,T.T.M. ; et al , Phys.Rev.Lett. 61 ,1662 (1988).
- [156] Tinkhan,M. ; ,Phys.Rev.Lett. 61 ,1658 (1988).
- [157] Muller, K.A. , et al ; Phys. Rev. Lett. 78, 408 (1987).
- [158] Bevington , P.R. ; Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences,MacGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- [159] Inderhees, S.E. , et al ; Phys.Rev.B 36 , 2401 (1987).
- [160] Nevitt, M.V. , et al ; Phys.Rev.B 36 , 2398 (1987).
- [161] Tanaka, S. , et al ; Japanese J.Appl.Phys.Letters 26 , L748 (1987).
- [162] Beckman, O. , et al ; Physics Letters A 125, 425 (1987).
- [163] Junod, A. ; Physica C 52 , 442 (1988).
- [164] Laegreid, T. , et al ; Nature 330 , 637 (1987).
- [165] Fischer, R.A. , et al ; J.Supercond. (1988).
- [166] Berman , R. ; Proc.R.Soc.Ser a289, 46 (1965).
- [167] Parker, W.J. , et al ; J.Appl.Phys. 32, 1679 (1961).
- [168] Uher, C. , et al ; Phys.Rev.B 36 , 5680 (1987).
- [169] Heremans, J. , et al ; Phy.Rev. B 37 , 1604 (1988).
- [170] Uher,C. ; Huang, W.-H. ; Physical Review B 40, 2694 (1989).
- [171] Paulette,M. ; Dissertação de Mestrado , IPEN/CNEN - USP (1991).
- [172] Ginsberg, D.M. ; Physical Properties of High Temperature Superconductors I, Word Scientific (1989).
- [173] Coelho, Alvaro L. ; Dissertação de Mestrado, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, (1991).
- [174] Chen, -X.D ; et al , Cryogenics 29, 800 (1989).