

Maurício Gomes das Virgens

**Supercondutividade,  
ferromagnetismo e efeito  
magnetocalórico nos sistemas  
 $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$   
(Ln=Gd, Eu)**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do  
título de Doutor em Física

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
INSTITUTO DE FÍSICA**

Orientador: **Dr. Mucio Amado Continentino**

Niterói - Rio de Janeiro

2005

## Agradecimentos

Agradeço à toda minha família. Em especial: às minhas mães Alzerina e Maria José, à minha doce noiva Viviane, aos meus irmãos Manoel, André e Antônio e ao meu querido Pai José Francisco (em memória).

Ao meu orientador Mucio Amado Continentino e co-orientadores Luis Ghivelder e Sergio Garcia pelas ótimas idéias e discussões, sem as quais seria impossível realizar este trabalho. Agradeço mais uma vez ao Professor Mucio pelo apoio e confiança que depositou em mim, e ao Professor Luis Ghivelder pelas ótimas condições de trabalho durante os dois anos que passei na UFRJ.

Ao Professor Armando Takeuchi pelas preciosas e elucidativas discussões, pela ajuda nas medidas de magnetização realizadas no CBPF, e por me ter recebido tão bem em seu Laboratório, me oferecendo ótimas condições de trabalho.

Ao Professor Angelo Gomes pelas preciosas discussões e ajuda em todas as medidas feitas nesse trabalho.

Ao Professor Edson Chagas pelo auxílio nas medidas feitas nesse trabalho.

Novamente ao Professor Sergio Garcia pela confecção das amostras de Gadolínio estudadas nessa Tese.

As Professoras Isabel e Ada do CBPF pela confecção das amostras de Európio estudadas nessa Tese.

A todos os Professores do Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) pelo auxílio nas medidas.

A todos os Técnicos do LBT da UFRJ e outros funcionários dessa instituição, em especial ao Luis Carlos, ao Ricardo, ao Dijalma, ao Luis Antônio e a Ana Maria.

Aos queridos amigos amigos Aquino e Luiz Alberto.

Aos amigos Célio e Wemerson pelas discussões que tornaram mais fácil o entendimento do Tema dessa Tese.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos os amigos que de uma forma ou de outra contribuíram para a confecção desse trabalho durante esses quase quatro anos.

# Resumo

Este trabalho é voltado para o estudo de propriedades supercondutoras e magnéticas do supercondutor magnético  $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , com  $\text{Ln}=\text{Gd}$  ou  $\text{Eu}$ . No composto  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Ru1222-Gd) foram estudados os parâmetros supercondutores intergranulares (das bordas dos grãos) densidade de corrente crítica e potencial de ancoramento (*pinning*) em temperatura e campo nulos, e os parâmetros granulares (de dentro dos grãos) primeiro campo crítico e densidade de corrente crítica como funções da temperatura. Os valores obtidos para os parâmetros intergranulares, em comparação com aqueles dos cupratos de alta temperatura crítica, mostraram que a magnetização do Ru afeta consideravelmente a rede de junções fracas entre os grãos. Também desse primeiro trabalho, foi possível calcular o comprimento de penetração de *London*, e o grande valor obtido em comparação com os cupratos de alta temperatura é atribuído ao efeito de forte granularidade dentro do próprio grão, ou seja, presença de regiões com supercondutividade mais forte cercadas por partes onde a supercondutividade é mais deprimida, um fenômeno comum nos cupratos, porém mais forte nos rutenatos-cupratos.

O primeiro campo crítico e a densidade de corrente crítica dos grãos foram determinados pela primeira vez para o rutenato-cuprato Ru1222-Gd através de um estudo sistemático de laços de histereses da magnetoresistência. Um método confiável, baseado nos efeitos da magnetização dentro dos grãos sobre o campo local efetivo nas junções intergranulares, é implementado, superando o problema do forte mascaramento do sinal diamagnético pela fase ferromagnética, presentes na amostra. A dependência com a temperatura dessas grandezas exibe um aumento suave com o decréscimo da temperatura, sem saturação até temperaturas tão baixas quanto 5 vezes menor do que a temperatura de transição supercondutora. Estas dependências foram naturalmente explicadas em termos de um esquema de separação de fases magnéticas, onde os estados supercondutor e ferromagnético são separados espacialmente.

Num terceiro trabalho, o efeito magnetocalórico foi estudado pela primeira vez no rutenato-cuprato  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  (Ru1222-Eu). A entropia do sistema (o efeito magnetocalórico) apresentou, de acordo com os valores de campo magnético aplicado e temperatura, valores negativos e positivos. O efeito foi medido na faixa  $2,0 < T < 160,0 \text{ K}$ . O estado supercondutor é observado nitidamente nas curvas de entropia para campos até 1 kOe, embora não esteja tão claro nas curvas de magnetização  $[M(T)]$ . Para temperaturas abaixo da temperatura crítica supercondutora do material ( $T_{SC} \sim 34 \text{ K}$ ), foi possível observar competição das fases ferromagnética e supercondutora. A variação de entropia no estado supercondutor, para baixos campos ( $< 1 \text{ kOe}$ ), comportou-se da mesma forma que aquela em supercondutores tipo singleto.

# Abstract

In this work we study the superconducting and magnetic properties of the magneto-superconductor  $\text{RuSr}_2(\text{Gd ou Eu})_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . The intergranular superconductor parameters for polycrystalline  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  ruthenate-cuprate were determined and the obtained values, in comparison with the high temperature cuprates, showed that the Ru magnetization affects the connectivity of the weak-linked network. Also, the large value of the London penetration length in comparison to the high temperature cuprates is suggested to arise from a strong intragrain granularity existent in the ruthenate-cuprates.

The lower critical field of the grains and the intragrain critical current density were determined for the superconducting ruthenate-cuprate  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  through a systematic study of the hysteresis of the magnetoresistance loops. A reliable method, based on the effects of the magnetization within the grains on the net local field at the intergranular junctions is provided, circumventing the problem of the strong masking of the superconducting diamagnetic signal by the ferromagnetic background. The temperature dependence of these quantities exhibit a smooth increase on cooling without saturation down to temperatures as low as five times the superconductor transition temperature. These dependencies were naturally explained in terms of a phase separation scheme.

The magnetocaloric effect was studied for the first time in the ruthenate-cuprate  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ . It shows negative and positive values, depending on the value of the applied magnetic field, in the range  $2.0 < T < 150.0 \text{ K}$ . Just before the superconducting phase, we observed phase competition between ferromagnetism and superconductivity. With the nucleation of the superconductor state, we observe that the behavior of the entropy results from a competition between the contribution of this new phase and that of the previous phases. The behavior of the entropy in the superconducting state is characteristic of that associated with singlet superconductivity.

# Conteúdo

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Este Trabalho . . . . .	1
1.2	Supercondutividade e ferromagnetismo: coexistência microscópica ou separação? . . . . .	5
1.3	Os rutenatos-cupratos . . . . .	6
1.3.1	Estrutura cristalina e microestrutura . . . . .	6
1.3.2	Estrutura magnética . . . . .	7
1.3.3	Supercondutividade nos rutenatos-cupratos . . . . .	9
1.3.4	Possíveis diagramas de fase magnético dos RC . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Teorias fenomenológicas: supercondutividade e efeito magnetocalórico</b>	<b>15</b>
2.1	Introdução . . . . .	15
2.2	O modelo de Bean . . . . .	19
2.2.1	Penetração de campo magnético . . . . .	21
2.2.2	Saída de campo magnético (estados críticos reversos) . . . . .	25
2.3	Modelos para os tipos de Movimento de fluxo magnético . . . . .	28
2.3.1	Introdução . . . . .	28
2.3.2	Modelo de <i>Flux creep</i> . . . . .	29
2.3.3	Modelo de <i>Flux Flow</i> . . . . .	33
2.4	O efeito magnetocalórico . . . . .	34

<b>3</b>	<b>Técnicas experimentais</b>	<b>39</b>
3.1	Introdução . . . . .	39
3.2	Resistividade . . . . .	40
3.3	Susceptibilidade ac . . . . .	40
3.4	Magnetização . . . . .	41
3.4.1	PPMS . . . . .	41
3.4.2	VSM . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Propriedades supercondutoras intergranulares do sistema</b>	
	<b>RuSr<sub>2</sub>Gd<sub>1,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10-δ</sub> (Ru1222-Gd)</b>	<b>43</b>
4.1	Introdução . . . . .	43
4.2	Estudo do pico de $\chi''_{ac}$ com a frequência e amplitude do campo ac . . .	47
4.3	Potencial de ancoramento . . . . .	51
4.4	Corrente crítica . . . . .	54
4.5	Campo de penetração total e comprimento de penetração de London .	55
4.6	Campo médio local do Ru nas junções . . . . .	57
4.7	Discussão dos resultados . . . . .	57
4.8	Conclusões . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Primeiro campo crítico e densidade de corrente crítica intragranu-</b>	
	<b>lares do RuSr<sub>2</sub>Gd<sub>1,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10-δ</sub></b>	<b>61</b>
5.1	Introdução . . . . .	61
5.2	Experimental . . . . .	63
5.3	Método para a obtenção de $H_{c1}$ e $J_c$ . . . . .	64
5.4	As curvas de histerese $R(H)$ , $H_{c1}$ e $J_c$ . . . . .	69
5.5	Discussão dos resultados . . . . .	74
5.5.1	Sobre o comportamento das curvas $R(H)$ . . . . .	74
5.5.2	Sobre o comportamento e os valores de $H_{c1}$ e $J_c$ . . . . .	75
5.6	Conclusões . . . . .	80

<b>6</b>	<b>O efeito magnetocalórico no sistema <math>\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}</math></b>	<b>82</b>
6.1	Introdução . . . . .	82
6.2	Experimental e numérico . . . . .	83
6.3	Resultados . . . . .	84
6.3.1	Magnetização acima da $T_{SC}$ . . . . .	86
6.3.2	O efeito Magnetocalórico . . . . .	86
6.3.3	Lei de escala próximo da $T_{SC}$ . . . . .	89
6.4	Discussão dos resultados e conclusões . . . . .	90
<b>7</b>	<b>Conclusões Gerais</b>	<b>92</b>
7.1	Trabalhos . . . . .	92
7.2	Perspectivas . . . . .	93
<b>A</b>	<b>Trabalhos desenvolvidos durante o Doutorado</b>	<b>95</b>
A.1	Diretamente relacionados com a Tese . . . . .	95
A.2	Indiretamente relacionados com a Tese . . . . .	96

# Lista de Figuras

- 1.1 (a) Estrutura cristalina do  $YBa_2Cu_3O_7$ . (b) Estrutura cristalina tetragonal do  $RuSr_2GdCu_2O_8$ . (c) Estrutura cristalina do  $RuSr_2GdCu_2O_8$  destacando os octaedros de  $RuO$ . Embora não seja possível perceber nessa Figura, a estrutura  $Ru1212$  é caracterizada por ter seus octaedros rotacionados  $\approx 13^\circ$  em relação ao eixo  $c$  [25]. . . . . 7
- 1.2 (a) Estrutura cristalina tetragonal do  $RuSr_2GdCu_2O_8$ . (b) Estrutura cristalina tetragonal do  $RuSr_2(R_xCe_{1-x})Cu_2O_{10}$ . (c) Estrutura cristalina do  $RuSr_2(R_xCe_{1-x})Cu_2O_{10}$  destacando os octaedros de  $RuO$ . Embora não seja possível perceber nessa Figura, a estrutura  $Ru1222$  é caracterizada por ter seus octaedros rotacionados  $\approx 13^\circ$  em relação ao eixo  $c$  [25]. . . . . 8
- 1.3 Componente real da susceptibilidade  $ac$  do composto (a)  $Ru_{1-x}Al_xSr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$ . Componente real da susceptibilidade  $ac$  do composto (b)  $Ru_{1-x}Sn_xSr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$  [10, 11]. As transições magnéticas estão indicadas em  $T_{AFM}$  (transição antiferromagnética da amostra, que em  $T_M$  era paramagnética) e  $T_{M2}$  (realce da magnetização do composto, que segundo a literatura pode ser da parte ferromagnética ou da parte antiferromagnética onde ocorreria uma espécie de “canting”). A transição supercondutora ocorre em  $T_{SC}$ . A  $T_M$  (transição ferromagnética de parte da amostra) não é mostrada, mas normalmente é observada através de Espectroscopia Mössbauer [10, 11]. . . . . 14

2.1	<i>Esquemas de um vórtice individual de campo magnético (a) e de um pacote de vórtices com alta densidade. A figura (c) representa uma configuração de equilíbrio que os vórtices adquirem dentro de um supercondutor ideal, chamada rede de Abrikosov [39]. . . . .</i>	16
2.2	<i>Curvas de magnetização para supercondutores tipo II ideal e não ideal [46]. .</i>	17
2.3	<i>(A) Placa supercondutora de comprimento (z) 2L, largura (y) 2L e espessura (x) d (esquerda) submetida a aplicação de um campo magnético <math>\vec{H}_{ap} = H_0\vec{k}</math>. Também neste quadro são mostradas as correntes supercondutoras de blindagem J, que repelem o campo aplicado <math>\vec{H}_{ap}</math>. (B) Corte transversal da placa no plano XZ; as setas neste quadro indicam as linhas do campo magnético aplicado blindadas pelas correntes supercondutoras <math>\vec{J}</math> [39]. .</i>	19
2.4	<i>Rede triangular de vórtices de Abrikosov com gradiente de campo <math>\vec{\nabla}\vec{H} = dH_z(x)/dx</math> na direção x. Devido a aplicação do campo surge uma corrente perpendicular a direção do campo <math>J_y(x)</math> [46]. . . . .</i>	20
2.5	<i>(a) Perfil de penetração do campo magnético no plano XZ da placa supercondutora da Fig. 2.3, segundo o modelo de Bean, para o caso de baixos campos aplicados. (b) Perfil da densidade de corrente <math>J_y(x) = J_c</math> que surge devido a aplicação de campo [39]. . . . .</i>	22
2.6	<i>(a) Perfil de penetração do campo magnético no plano XZ da placa supercondutora da Fig. 2.3, segundo o modelo de Bean, para o caso de baixos campos aplicados. (b) Perfil da densidade de corrente <math>J_y(x) = J_c</math> que surge devido à aplicação de campo [39]. . . . .</i>	24

- 2.7 (a) Perfil de campo magnético aprisionado no estado reverso, com  $H_{ap} = 0$ , no plano  $XZ$  da placa supercondutora da Fig. 2.1, segundo o modelo de Bean, para o caso de baixos campos máximos aplicados ( $H_{ap} < H^*$ , onde  $H^*$  é o campo de penetração total da amostra, ou seja, penetração até o centro do plano  $XZ$ ). **1** e **2** indicam a linha do retorno que limita o fluxo aprisionado do lado esquerdo da placa ( $x < 0$ ) e a linha do retorno que limita o fluxo aprisionado do lado direito ( $x > 0$ ), respectivamente. (b) Perfil de campo magnético no estado reverso com  $H_{ap} = 0$  após à aplicação de um campo máximo maior do que  $H^*$ . (c) Perfil de campo magnético no estado reverso com  $H_{ap} = 0$  após à aplicação de um campo máximo igual a  $2H^*$ . Repare que nesse caso o perfil de campo foi completamente revertido, sendo simétrico, com relação a reta  $H = H^*$ , ao perfil de campo para  $H_{ap} = 2H^*$ . Isso indica que a magnetização também foi toda revertida, mudando de sinal com relação a primeira etapa de penetração do campo (penetração virgem). (d) Esse último quadro ilustra o perfil de campo no estado reverso para  $H_{ap} = 0$  após a amostra ter sido submetida à aplicação de um campo magnético máximo maior do que  $2H^*$ . Repare que nesse caso, para qualquer  $H_{ap} > 2H^*$ , que o perfil de campo aprisionado é sempre igual ao perfil do caso (c), onde o campo magnético máximo aplicado foi  $H_{ap} = 2H^*$ . O quadro também ilustra os fluxos aprisionados e blindados durante a reversão do campo aplicado. Em todos os casos o campo magnético  $H_{ap}$  foi aplicado com a amostra no estado virgem, ou seja, sem histórico magnético. . . . . 26
- 2.8 Diagrama esquemático da energia de condensação ao longo de uma direção paralela a força de Lorentz. (a) mostra o potencial de ancoramento não perturbado; (b) o potencial perturbado por uma interação finita menor que o potencial de ancoramento; (c) mostra o caso onde ocorre o desancoramento do pacote de linhas de campo [46]. . . . . 31

2.9	<i>Ilustração esquemática de <math>E</math> vs <math>J</math> para diferentes regimes. Com <math>J</math> crescente temos as regiões “TAFF”(fluxo fácil ou flu flow com ativação térmica), “FC”(fluxo difícil ou flux creep) e “FF”(fluxo fácil ou flux flow). <math>E_{af}</math> define a amplitude do campo necessário ao surgimento do regime FC, e <math>E_c</math> a amplitude do campo que separa os regimes FC e FF [46]. . . . .</i>	33
2.10	<i>Comportamento da entropia total do composto <math>ErAgGa</math> em campos magnéticos <math>H_1 = 0</math> (linha cheia) e <math>H_2 = 52</math> kOe (linha pontilhada). O efeito magnetocalórico em termos de ambos a variação de entropia magnética isotérmica, <math>\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H,P}</math>, para uma dada temperatura <math>T</math>, e da variação de temperatura adiabática, <math>\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H,P}</math>, para uma dada temperatura, é mostrado como barras vertical e horizontal, respectivamente [61]. . . . .</i>	36
2.11	<i>(a) Isotérmicas da magnetização de um monocristal de Gadolínio com o campo magnético paralelo ao eixo <math>c</math>. (b) Isotérmicas ilustrando como <math>\Delta S_{mag}</math> é extraído das curvas de magnetização [68]. . . . .</i>	38
4.1	<i>(a) (principal) Gráfico da componente real da susceptibilidade ac (<math>\chi'_{ac}</math>) versus a temperatura, na faixa <math>2 \leq T \leq 180K</math>, com campo magnético DC aplicado nulo, para as amostras de <math>RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}</math> AOP1 e AOP50. A medida foi feita com os parâmetros <math>h_{ac} = 0,01Oe</math> e <math>f = 5kHz</math>. (Inset) Gráfico da resistividade ac (<math>\rho</math>) versus a temperatura, na faixa <math>2 \leq T \leq 300K</math>, com campo magnético DC aplicado nulo, para as amostras de <math>RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}</math> AOP1 e AOP50. (b) Quadro da Figura (a) nas escalas de temperatura <math>2 \leq T \leq 40K</math>, para a susceptibilidade (principal), e <math>2 \leq T \leq 55K</math>, para a resistividade (inset). Em todas as curvas dos quadros (a) e (b) as linhas desempenham o papel de guia para os olhos . . . . .</i>	46

4.2	(a) Componente real de $\chi_{ac}$ ( $\chi'_{ac}$ ) versus a temperatura para a amostra AOP1 de Ru1222-Gd. Em destaque as temperaturas de transição intragranular ( $T_{SC-intra}$ ) e intergranular ( $T_P$ ). (b) Componente imaginária de $\chi_{ac}$ ( $\chi''_{ac}$ ) versus a temperatura da mesma amostra. Em destaque a temperatura de transição intergranular ( $T_P$ ). A medida foi feita com $h_{ac} = 0,01$ Oe e $f = 5$ kHz. As linhas em ambos os quadros desempenham o papel de guia para os olhos. . . . .	48
4.3	$\chi''_{ac}$ versus a temperatura para a amostra AOP1, com $h_{ac}$ igual a 1, 0,3, 0,1 e 0,03 Oe (da esquerda para direita) e $f$ igual a 0,1, 1 e 10 kHz para cada valor de $h_{ac}$ . As linhas desempenham o papel de guia para os olhos. . . . .	49
4.4	$\ln(f)$ versus $(1/T_p)$ para a amostra AOP1 com $h_{ac}$ (da esquerda para direita) igual a 0,03, 0,1, 0,3 e 1 Oe. As linhas são ajustes com a função $\ln(f/f_0) = -E_a/K_B T_p$ . . . . .	51
4.5	Representação de uma barra supercondutora com grãos cúbicos de dimensão $R_g$ e centros de ancoramento intergranulares de linhas de fluxo, em um arranjo regular de junções Josephson [48]. . . . .	52
4.6	Gráfico de $E_a$ versus $h_{ac}$ para as amostras AOP1 e AOP50. As linhas sobre os pontos experimentais são resultados dos ajustes lineares aparentes feitos com o programa Origin. . . . .	53
4.7	Gráfico de $T_P$ versus $h_{ac}$ para as amostras AOP1 e AOP50. A linha representa um ajuste polinomial aparente, de grau 4, feito pelo programa Origin. . . . .	56
5.1	(a) Laços de histerese isotérmicos (LHI) reversíveis da magneto-resistência da amostra AOP1 para $T=11,3$ com $H_{max}=350$ Oe e $T=10,0$ K com $H_{max}=450$ Oe. (b) LHI irreversíveis da amostra AOP50, com $H_{max}=5000$ Oe e $T = 7,5$ e $10,0$ K. As setas indicam a direção do campo durante a medida. As curvas em (a) e (b) foram normalizadas pelo valor de resistência máxima, $R(H_{max})$ . . . . .	65

5.2	<i>Gráfico da a diferença entre as curvas virgem e de retorno, <math>\Delta R(H, T)</math>, da amostra AOP50 para <math>T=12,5</math>, como uma função do campo aplicado <math>H</math>. . . .</i>	66
5.3	<i>Gráfico da amplitude do pico de <math>\Delta R(H)</math>, <math>A_P</math>, da amostra AOP50 para <math>T=12,5</math>, como uma função do campo máximo aplicado <math>H_{max}</math>. . . . .</i>	68
5.4	<i>Esquema das linhas de campo externo (<math>H</math>) somado a magnetização gerada pelos grãos de diferentes formas gerando um campo efetivo na junção, <math>H_i</math>. As linhas de campo induzida variam nas fronteiras dos grãos em acordo com suas formas [94]. . . . .</i>	69
5.5	<i>(principal) Gráfico do primeiro campo crítico <math>H_{c1}</math> como uma função da temperatura para as amostras AOP1 e AOP50 de <math>RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}</math>. O inset traz o comportamento de <math>H_{c1}</math> em função da temperatura para uma amostra de <math>YBa_2Cu_3O_7</math> [96]. . . . .</i>	71
5.6	<i>(principal) Gráfico da densidade de corrente crítica <math>J_c</math> como uma função da temperatura para as amostras AOP1 e AOP50 de <math>RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}</math>. O inset traz o comportamento de <math>H_{sat}</math> em função da temperatura para essa amostra. . . . .</i>	72
5.7	<i>Esquema de perfis de campo entrando e saindo em um grão retangular [39]. .</i>	73
5.8	<i>Densidade de corrente crítica normalizada versus campo magnético dos compostos (a) <math>YBa_2Cu_3O_7</math> e (b) <math>Bi(Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}</math> para alguns valores de campo máximo aplicado, <math>H_{max}</math>. <math>J_c0</math> é a densidade de corrente crítica para <math>H = 0</math> [99]. . . . .</i>	75

6.1	<i>Componente real da susceptibilidade ac do composto <math>RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}</math>. As transições magnéticas estão indicadas em <math>T_M</math> (transição ferromagnética de parte da amostra, normalmente observada através de Espectroscopia Mössbauer) [11], <math>T_{AFM}</math> (transição antiferromagnética do restante da amostra, que em <math>T_M</math> era paramagnética) e <math>T_{M2}</math> (realce da magnetização do composto, que segundo a literatura pode ser da parte ferromagnética ou da parte antiferromagnética onde ocorreria uma espécie de “canting”). A transição supercondutora ocorre em <math>T_{SC}</math>.</i> . . . . .	84
6.2	<i>Curvas ZFC da magnetização em função da temperatura do sistema <math>RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}</math> para baixos (30, 50 e 100 Oe) e altos (5, 10 e 30 kOe) valores de campo magnético.</i> . . . . .	85
6.3	<i>“Arrot Plot” do sistema <math>RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}</math> para <math>60 \leq T \leq 120</math> K e campo magnético máximo <math>H_{max}=30</math> kOe. A linha em <math>T=92</math> K é um ajuste linear. As outras linhas conectando os pontos funcionam como guias para os olhos.</i> . . . . .	87
6.4	<i>Curvas típicas da entropia, para diversos valores do campo aplicado <math>H</math>, no sistema <math>RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}</math>. (a) Entropia para baixos valores de campo (menores do que 1 kOe). (b) Negativo da entropia para altos valores de <math>H</math>.</i> . . . . .	88
6.5	<i>Curvas de entropia para o cuprato de alta temperatura <math>SmBa_2Cu_3O_7</math>.</i> . . . . .	89
6.6	<i>scaling form to the superconducting state in <math>Ru1222-Eu</math>.</i> . . . . .	90

# Lista de Acrônimos

- *RC*: rutenatos-cupratos.
- *SC*: supercondutor (a).
- *FM*: ferromagnético (a).
- *AFM*: antiferromagnético (a).
- Ln: átomo genérico para representação dos íons Sm (Samário), Eu (Európio) e Gd (Gadolíneo).
- *ZFC*: “Zero Field Cooling”.
- *FC*: “Field Cooling”.
- PPMS: “Physical Properties Measurement System”.
- VSM: “Vibration Sample Magnetometer”.
- EMC: Efeito Magnetocalórico.

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Este Trabalho

Esse trabalho tem por objetivo o estudo de propriedades supercondutoras (SC) e magnéticas em compostos que apresentam volumetricamente a coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo, chamados de rutenatos-cupratos (RC). Os RC são compostos híbridos com fórmulas químicas  $\text{RuSr}_2\text{LnCu}_2\text{O}_8$  (Ru1212) e  $\text{RuSr}_2(\text{Ln}_{1+x}\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Ru1222), onde Ln=Sm, Eu e Gd, obtidos a partir da estrutura do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [1]. Essa obra, dividida em 07 capítulos, se dedica a estudar compostos tipo  $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  com Ln=Gd e Ln=Eu. Foram estudadas 03 amostras diferentes: duas amostras com Ln=Gd, preparadas em diferentes atmosferas de oxigênio, a saber, em 1 atmosfera (1 atm) e 50 atmosfera (50 atm), e uma terceira amostra com Ln=Eu, preparada em 1 atm de oxigênio. Para diferenciar as duas amostras de  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$  adotamos a seguinte nomenclatura: a amostra preparada em 1 atm foi rotulada de *AOP1* ( $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta_1}$ ) e aquela em alta pressão de oxigênio (50 atm) de *AOP50* ( $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta_2}$ ). A amostra com Ln=Eu,  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ , produzidas em 1 atm, ficou denominada com uma notação mais simples, a saber, Ru1222-Eu. As amostras de com Ln=Gd e Ln=Eu diferenciam principalmente do ponto de vista da supercondutividade. Esta aparece mais facilmente

no composto com Ln=Gd e por isso escolhemos esse composto para estudar a influência do ferromagnetismo nas suas propriedades supercondutoras. Na amostra com Ln=Eu estudamos o comportamento da variação de entropia em função do campo, num vasto intervalo de temperatura.

Os RC chamam bastante a atenção por que apresentam, pela primeira vez, a coexistência das fases supercondutora e ferromagnética (FM) num vasto intervalo de temperatura (20 – 60K) [2, 3]. A supercondutividade é originada nos planos de CuO e se resume apenas nestes. Já o ferromagnetismo é gerado nos planos de RuO (veja Figuras 1.1 e 1.2 páginas 08 e 09). A supercondutividade surge numa temperatura  $T_{SC}$  (20-60 K) em que o ferromagnetismo já está bem estabelecido no material, diferente do que ocorre nos compostos intermetálicos (por exemplo:  $RRh_4B_4$ ,  $RMo_6S_8$ ,  $RNi_2B_2C$ ) [4, 5, 6, 7]. Nesses intermetálicos a coexistência das fases SC e FM e/ou antiferromagnética (AFM) se dá em curtos intervalos de temperatura (da ordem de 0.9 K). Nos RC a transição FM ocorre numa temperatura duas ou três vezes maior do que a  $T_{SC}$ , dependendo do íon Ln, da concentração de Ce e dos procedimentos durante as preparações dos mesmos [8, 9, 10, 11].

Outro fato interessante nos RC é que a assinatura da supercondutividade depende fortemente da forma em que as amostras são produzidas. Embora quimicamente e estruturalmente parecidas, elas apresentam propriedades supercondutoras bastante diversificadas, sendo extremamente sensíveis aos detalhes dos métodos de preparação e aos procedimentos de *annealing* (tratamentos térmicos) em atmosfera de  $O_2$  [1, 12]. É necessário um bom número de tratamentos térmicos em atmosfera de  $O_2$  para se ter uma amostra com características próximas a do ótimo de supercondutividade, embora uma amostra otimizada ainda não foi obtida. Aumentando a pressão de  $O_2$  também se melhora as características supercondutoras [1, 13, 14]. Nos compostos Ru1222 a supercondutividade é bem definida, enquanto que nas amostras Ru1212 a supercondutividade se pronuncia com muita dificuldade. Embora houvesse muita dúvida sobre a existência de supercondutividade de volume (“bulk” supercondutor) nas amostras de RC logo após a descoberta das mesmas, nos dias de hoje essas dúvidas não

existem mais. Porém, as poucas propriedades supercondutoras estudadas e discutidas na literatura são bastante diferentes daquelas nos cupratos convencionais, conforme discutido logo a seguir. Outro ponto de muito debate nos RC é como o ferromagnetismo e/ou antiferromagnetismo ocorre nesses materiais. Embora exista algumas propostas para descrição desses estados, nenhuma delas o faz com consistência.

Como nessa Tese apresentamos estudos de propriedades supercondutoras e magnéticas nos RC, dedicamos esse **Capítulo 1** à introdução desses compostos. Nas próximas seções apresentaremos as estruturas e microestruturas e as propriedades supercondutoras e ferromagnéticas dos RC. Antes de falar diretamente dos RC comentaremos brevemente sobre a coexistência de supercondutividade e magnetismo. Também descreveremos as propostas existentes na literatura para explicar a coexistência dos estados SC, FM e AFM. No **Capítulo 2** apresentaremos as teoria fenomenológicas que descreveram os fenômenos relacionados ao estado SC no sistema em estudo. Este capítulo dará base para o entendimento dos estudos dos Capítulos 4 e 5. O **Capítulo 3** descreve as técnicas experimentais utilizadas nas confecções dos trabalhos dessa Tese.

As propriedades intergranulares transição supercondutora larga na resistividade, pico da transição SC intergranular que é bastante intenso e estreito e a redução abrupta na taxa de supressão da energia de ativação intergranular com o aumento do campo magnético aplicado [15, 16], fazem parte de um pequeno conjunto de propriedades supercondutoras pouco estudadas e reportadas na literatura. Os resultados existentes evidenciam claramente que a magnetização do Ru afeta consideravelmente a conectividade da rede de junções entre os grãos. No **Capítulo 4** apresentamos um estudo da variação do comportamento do pico da componente imaginária da susceptibilidade ac com a temperatura, a amplitude e a frequência do campo magnético ac aplicado em uma amostra do tipo Ru1222. Essa amostra possui concentração  $Gd_{1,5}Ce_{0,5}$  e é rotulada por nós como *AOP1*. Desse estudo foi possível determinar os parâmetros intergranulares, *densidade de corrente crítica* e *potencial de ancoramento (pinning)*. Logo, o trabalho desse capítulo se dedica a verificar como e quanto a presença do

ferromagnetismo muda a essência das propriedades supercondutoras intergranulares que caracterizam o acoplamento intergranular nos RC. Uma comparação com os supercondutores convencionais de alta  $T_{SC}$  é feita.

Outro campo aberto à pesquisa nos RC é aquele das propriedades intragranulares. Existe apenas um único estudo sobre o comprimento de coerência e o segundo campo crítico no RC [17] e apenas alguns poucos resultados sobre o comprimento de penetração de *London* [13, 18]. Desde a descoberta dos RC por Bauernfeind e colaboradores em 1995 [1], os estudiosos se concentraram em entender e explicar, principalmente, como a coexistência da supercondutividade e do ferromagnetismo ocorre e acabaram deixando um pouco de lado os estudos das propriedades supercondutoras. Ou seja, como elas são influenciadas pelo ferromagnetismo. O **Capítulo 5** tem a proposta de estudar as propriedades intragranulares, *primeiro campo crítico e densidade de corrente crítica intragranular* em duas amostras tipo Ru1222 com concentração  $Gd_{1,5}Ce_{0,5}$ , produzidas em 1 atm (*AOP1*) e em 50 atm (*AOP50*) de  $O_2$ , respectivamente. A motivação foi a carência dessas grandezas na literatura para os RC. A influência do ferromagnetismo sobre estas propriedades, tanto do ponto de vista qualitativo como quantitativo, era ainda um ponto em aberto. O trabalho deste capítulo também implementou um método inovador e confiável para determinar a densidade de corrente crítica intragranular e o primeiro campo crítico, contornando a impossibilidade de se usar laços de histerese da magnetização, que é um método clássico usado em supercondutores de alta e baixa temperaturas críticas para determinação destas grandezas. Os resultados permitiram verificar a influência do ferromagnetismo e da pressão de  $O_2$  sobre essas grandezas. Além disso, eles foram bem explicados por uma das propostas de coexistência das fases SC e FM, em que as mesmas são separadas microscopicamente, reforçando dessa forma aquela proposta teórica.

Uma das questões mais discutidas quando os RC foram descobertos era se alguma mudança ocorria no estado FM anteriormente ou logo após o estabelecimento do estado SC nesses compostos. Ou seja, se o ferromagnetismo estaria, de alguma forma, promovendo o estabelecimento da supercondutividade. Segundo algumas me-

didadas microscópicas [8], o estado FM não sofre muita alteração com a nucleação da supercondutividade. Entretanto, os únicos dois trabalhos discutindo medidas de calor específico na literatura dos RC mostram que a situação é um pouco mais complexa [19, 20]. O comportamento de  $T_{SC}$  com o campo aplicado ainda não está ainda bem determinado. Enquanto um trabalho mostra que  $T_{SC}$  diminui com o aumento do campo aplicado [19], como nos cupratos de supercondutividade tipo *singlete*, o segundo traz que o campo magnético favorece a supercondutividade, o seja,  $T_{SC}$  aumenta com o aumento do campo aplicado [20]. Por outro lado, não existe nenhum estudo sobre o comportamento da entropia com o campo magnético nos compostos RC. Sendo assim, o **Capítulo 6** apresenta uma proposta de estudar o efeito magnetocalórico (EMC) no Ru1222-Eu. Este capítulo dispõe de um estudo da variação de entropia no RC  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  numa vasta faixa de temperatura (2-150 K), para diversos valores de campo magnético. Um estudo desse tipo permite verificar a presença das fases SC e FM nesse sistema através de curvas de magnetização, algo ainda não existente na literatura.

## 1.2 Supercondutividade e ferromagnetismo: coexistência microscópica ou separação?

Em 1957, Ginzburg [21] propôs o primeiro trabalho sobre a coexistência de ferromagnetismo e antiferromagnetismo, ressaltando a impossibilidade desses dois estados em escala microscópica. Os pares de *Cooper*, quando na presença de campo magnético, interagem com este e se desfazem. Esse efeito é chamado de “magnetic pair-breaking”. Os compostos que a princípio permitem o estado supercondutor, quando dopados com impurezas magnéticas tem a supercondutividade deprimida nas regiões de magnetização de longo alcance [4, 5, 6]. Em 1961, Abrikosov e Gor’kov [22] desenvolveram uma teoria sobre impurezas magnéticas em supercondutores, predizendo o comportamento de  $T_{SC}$  com a concentração de impurezas.

No entanto, em um número limitado de compostos, o estado SC ocorre mesmo na presença de íons magnéticos. Isto pode acontecer se os sítios ocupados pelos íons magnéticos estão distantes do caminho de passagem dos pares de *Cooper*. Dessa forma a interação entre os mesmos é fraca e os dois estados podem coexistir. Nos compostos intermetálicos  $\text{RRh}_4\text{B}_4$ ,  $\text{RMo}_6\text{S}_8$ ,  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  [4, 5, 6, 7] ocorre a coexistência de supercondutividade com uma alta densidade de íons magnéticos. O resultado é a formação de supercondutividade exótica, que não é nada mais do que a formação de estados magnéticos exóticos que, dependendo da forma em que são arranjados, permitem a coexistência dos estados SC e FM/AFM em curtos intervalos de temperatura.

## 1.3 Os rutenatos-cupratos

### 1.3.1 Estrutura cristalina e microestrutura

Os RC cristalizam-se na simetria tetragonal com grupos espaciais  $P4/mmm$  para o Ru1212 e  $I4/mmm$  para o Ru1222 [1, 23, 24, 25, 26]. A estrutura do Ru1212 (Figuras 1.1b, 1.1c) é obtida da estrutura do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Figura 1.1a) pelas seguintes substituições:  $\text{Y} \Rightarrow \text{Gd}$ , camada  $\text{BaO} \Rightarrow$  camada  $\text{SrO}$  e cadeias  $\text{CuO} \Rightarrow$  planos  $\text{RuO}$  (Figura 1.1). É importante ressaltar que, diferente do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123), as camadas de  $\text{RuO}_2$  nos RC são completamente ocupadas pelo oxigênio, o que resulta numa mudança de simetria tipo ortorrômbica (Y123) para tetragonal (Ru1212).

A estrutura do Ru1222 (Figura 1.2) é derivada da estrutura do Ru1212 substituindo-se o íon terra rara por um bloco de três camadas, tipo fluorita  $(\text{R}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_2$  [27]. O bloco sofre um deslocamento na direção [110] e dobra o tamanho da célula unitária ao longo do eixo  $c$ . A célula tetragonal tem parâmetros de rede  $a=b= 3,85 \text{ \AA}$   $c= 28,7 \text{ \AA}$  [1, 23]. Como no Ru1212, os octaedros de  $\text{RuO}_6$  são distorcidos e rotacionados com relação ao eixo  $c$  [28].

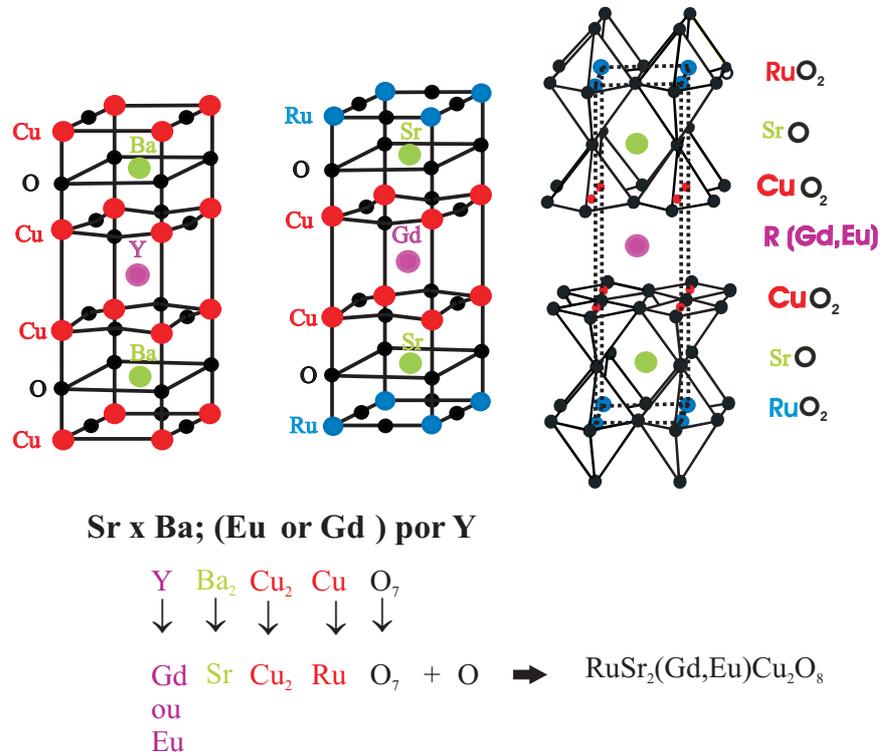


Figura 1.1: (a) Estrutura cristalina do  $YBa_2Cu_3O_7$ . (b) Estrutura cristalina tetragonal do  $RuSr_2GdCu_2O_8$ . (c) Estrutura cristalina do  $RuSr_2GdCu_2O_8$  destacando os octaedros de  $RuO$ . Embora não seja possível perceber nessa Figura, a estrutura  $Ru1212$  é caracterizada por ter seus octaedros rotacionados  $\approx 13^\circ$  em relação ao eixo  $c$  [25].

### 1.3.2 Estrutura magnética

Até o dia de hoje não existe uma concordância geral sobre a estrutura magnética dos RC. Diversas técnicas de sondagem de estruturas magnéticas já foram empregadas nesse estudo, como: difração de nêutrons em amostras em pó (NPD) [24, 29, 30], ressonância magnética nuclear com e sem campo magnético (RMN, ZFRMN) [31, 32], ressonância ferromagnética (FMR) [33], “ $\mu$ on-spin rotation” ( $\mu$ SR) [34], espectroscopia Mössbauer (MS) [10] e magnetização macroscópica [34, 35]. Os resultados mostram-se excludentes mesmo quando as técnicas deveriam ser convergentes em suas conclusões. É claro que esses resultados experimentais são válidos e não devem ser descartados.

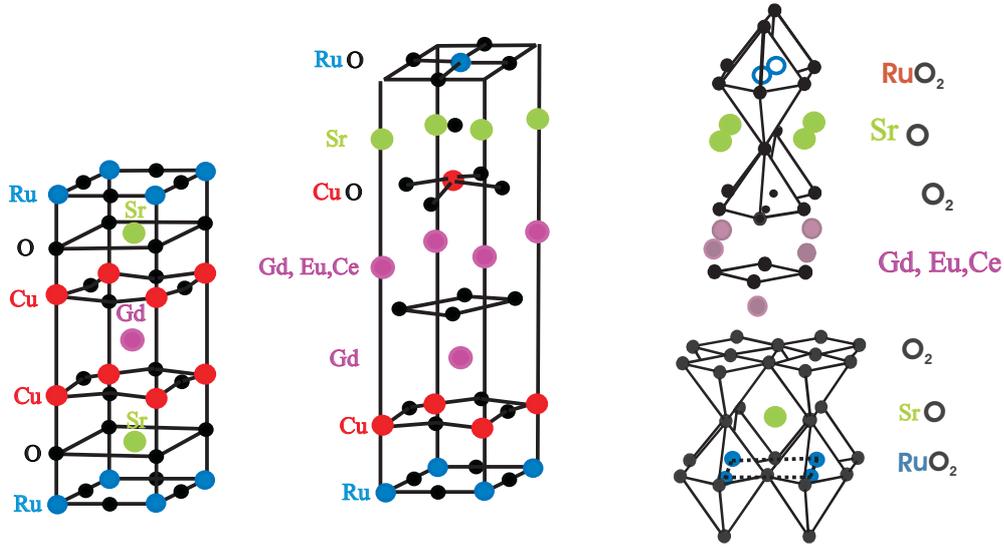


Figura 1.2: (a) Estrutura cristalina tetragonal do  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ . (b) Estrutura cristalina tetragonal do  $\text{RuSr}_2(\text{R}_x\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . (c) Estrutura cristalina do  $\text{RuSr}_2(\text{R}_x\text{Ce}_{1-x})\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  destacando os octaedros de  $\text{RuO}$ . Embora não seja possível perceber nessa Figura, a estrutura  $\text{Ru1222}$  é caracterizada por ter seus octaedros rotacionados  $\approx 13^\circ$  em relação ao eixo  $c$  [25].

Entretanto, o grande desafio é explicar como o estado supercondutor se estabelece mediante a componente ferromagnética.

Nas amostras do tipo  $\text{Ru1212}$ , medidas de NPD, RMN e magnetização macroscópica divergem no que diz respeito a orientação dos spins do Ru e a magnitude da componente FM. As linhas de NPD (1/, 1/2, 1/2) sugerem uma estrutura AFM tipo G para este composto e com base nesse resultado e colaboradores por NPD, um modelo em que o magnetismo é do tipo *canting* e homogêneo em toda a amostra é proposto. De acordo com a intensidade das linhas (00l) abaixo e acima da temperatura de ordem FM, três investigações independentes de NPD concluíram que as possíveis componentes FM são (i)  $< 0,3 \mu_B/\text{Ru}$ , (ii)  $< 0,1 \mu_B/\text{Ru}$  para o  $\text{Ru1212-Gd}$  e  $0,34 \mu_B/\text{Ru}$  para o  $\text{Ru1212-Y}$  em campo magnético externo nulo (H=0). Lynn e colaboradores [29] sugeriram que a contribuição do Ru para a componente FM em 80 K é menor do que  $0,2 \mu_B/\text{Ru}$  para campos aplicados até 7 Tesla. Nesse trabalho Lynn e colaboradores [29] subtraíram a

componente paramagnética do Gd ao calcular a contribuição do Ru.

A magnetização espontânea, obtida através de medidas de magnetização macroscópica, foi reportada com o valor de 800 emu/mol na amostra cerâmica de Ru1212 (com Gd), o que corresponde a uma componente FM de  $0,28 \mu_B/\text{Ru}$  em 5 K com  $H=0$  (esse resultado já leva em conta a correção relacionada a distribuição aleatória dos grãos) [9]. Também das medidas de magnetização macroscópica, foi obtido um valor de aproximadamente 4000 emu/mol ( $0,6 \mu_B/\text{Ru}$ ) em 50 K para o momento saturado da amostra de Ru1212-Gd. Tal resultado leva em conta a subtração da componente paramagnética do Gd, que é linear para altos campos e pode ser estimada por extrapolação para  $H=0$  num gráfico magnetização versus campo magnético. Nessa mesma curva esperamos que o momento saturado do Ru seja mais ou menos independente do campo H. Repare que os momentos obtidos através das medidas de magnetização macroscópica apresentam valores muito maiores do que aqueles fornecidos por NPD. Além disso, os dados de magnetização ainda fornecem uma constante de Curie-Weiss *positiva* menor do que a temperatura de ordenamento indicando que a interação predominante entre os íons de Ru é FM. Medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostram que existe um campo magnético líquido de 600 Oe no sítio do Gd, campo esse gerado pela sub-rede do Ru [33, 37].

### 1.3.3 Supercondutividade nos rutenatos-cupratos

A supercondutividade nos RC foi descoberta, ou evidenciada pela primeira vez, em medidas de resistividade e susceptibilidade magnética ac [1]. Ela ocorre somente nos planos de CuO e os octaedros de RuO da célula cristalina formam os reservatórios de carga. As amostras são supercondutoras para conteúdos de Ce entre  $x=0,4$  e  $x=,8$  [38]. A temperatura de transição supercondutora atinge um máximo para o conteúdo de Ce é igual a 0,6.

Os RC são do tipo *underdoped*, ou seja, a densidade de portadores de carga é menor do aquela em que a supercondutividade se manifesta no seu máximo no mater-

ial, e possuem supercondutividade similar aquela nos cupratos *underdoped* de alta  $T_{SC}$  [8]. A primeira indicação da natureza *underdoped* veio das medidas de resistividade no estado normal (fora do estado supercondutor,  $T > T_{SC}$ ), onde observa-se que a resistividade diminui com o aumento da temperatura, como num semi-condutor. Medidas de calor específico numa amostra de Ru1222 com Ln=Gd mostra que a magnitude do salto em  $T_C$  é típica de supercondutores *underdoped*, com  $\Delta C/T$  (0,08 mJ/K<sup>2</sup>), indicando volume supercondutor nesse RC [19, 20]. A resistividade nos RC mostra uma curvatura no estado normal (veja Figura 4.1a, por exemplo), que é típica de cupratos com baixa densidade de portadores de carga. Evidência mais forte da baixa densidade de transportadores é o alto valor do coeficiente termoelétrico, entre 70 e 80  $\mu\text{V/K}$  para o  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$  e 20  $\mu\text{V/K}$  para o  $\text{RuSr}_2(\text{Gd,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10+\delta}$ , tomados em 290 K [8]. Também, o coeficiente termoelétrico (S) para o Ru1222-Eu, tratado termicamente sob pressão de 54 atm, é positivo em toda a faixa 2-200 K [12, 37], indicando que os transportadores de carga são positivos.

A densidade de buracos (portadores) nos planos de CuO, ou o desvio da valência formal do Cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ), é um parâmetro que afeta a  $T_{SC}$  na maioria dos compostos supercondutores de alta temperatura. No diagrama de fase do  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , o composto pai  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  é isolante e é ordenado antiferromagneticamente. As interações magnéticas são bem descritas por um modelo de Heisenberg, com uma forte interação de troca ( $J=1500$  K). No  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO), a concentração de carga pode ser variada por substituir  $\text{La}^{+3}$  por  $\text{Sr}^{+2}$ , permitindo o surgimento da supercondutividade. Os valores da  $T_{SC}$  ficam de acordo com a variação de  $x$ , tendo um comportamento tipo sino com pico em  $x=0,15$  [8].

O composto  $\text{MSr}_2\text{LnCeCu}_2\text{O}_{10}$ , onde  $M=Y, \text{Ru}$  e  $\text{Ln}=\text{Gd}, \text{Eu}$ , possui os elementos com valências bem determinadas  $M^{+5}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ln}^{+3}, \text{Ce}^{+4}, \text{Cu}^{+2}$  e  $\text{O}^{-2}$  e pode ser tomado como um composto pai isolante, da mesma forma que no  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [?, 39]. A dopagem nos planos CuO, na qual resulta em comportamento metálico e/ou supercondutor, pode ser feita e otimizada com variação apropriada da razão  $\text{R}^{+3}/\text{Ce}^{+4}$ , onde os íons de  $\text{Ce}^{+4}$  substituem os íons de  $\text{R}^{+3}$ . A supercondutividade ocorre para conteúdos

de Ce entre 0,4 e 0,8 (incluindo os extremos), sendo a dopagem óptima para  $x=0,6$ . Esse quadro justifica o comportamento positivo de  $S(T)$  observado nas amostras de RC. Ao contrário do sistema LSCO, esta substituição não altera significativamente os transportadores tipo buraco nos planos de CuO. Uma mudança em  $x$  de 0,8 para 0,6 resulta em um pequeno aumento em  $T_{SC}$ . De fato, se todos os portadores de carga forem introduzidos nos planos de CuO, então das amostras *underdoped* ( $x=0,8$ ) para a optinamente *doped* ( $x=0,6$ ), o número de buracos  $p$  deveria variar 0,2 e o resultado seria um largo deslocamento (para temperaturas mais altas) em  $T_{SC}$ , como observado no LSCO e em outros compostos supercondutores de alta temperatura. Logo, é possível que em todos os compostos M-1222 os buracos introduzidos por reduzir o conteúdo de Ce são parcialmente compensados por deficiência de oxigênio [27] e no  $MSr_2R_{2-x}Ce_xCu_2O_{10-\delta}$  a deficiência no conteúdo de oxigênio ( $\delta$ ) aumenta com o aumento de  $R^{+3}$ . Este mecanismo de dopagem de buraco parcial é também reforçado por medidas de difração de nêutrons feitas no  $RuSr_2Gd_{1,3}Ce_{0,7}Cu_2O_{10-\delta}$ , de onde têm-se  $\delta=0,22$ , em vez de 0,3 como requerido e previsto por neutralidade de carga [40].

O comportamento da temperatura de transição granular no Ru1222 é bem diferenciada dos supercondutores policristalinos de alta temperatura [15]. Devido a supercondutividade granular fracamente acoplada, suas propriedades SC intrínscas são bastante complicadas. A microestrutura do Ru1222 para  $x=0,5$  exhibe grãos bem definidos com tamanhos de 1-2  $\mu m$  e pronunciadas fronteiras de grãos [15, 41]. A transição na medida de transporte para o estado supercondutor ocorre via dois estágios [15, 18]: uma queda abrupta intragranular iniciada em  $T_{SC}$  quando os grãos viram supercondutor. Nessa faixa de temperatura os contornos entre os grãos ainda não se tornaram supercondutores. Em temperaturas mais baixas ( $<T_{SC}$ ) esses contornos tornam-se supercondutores e finalmente a resistência no material torna-se zero. A transição das fronteiras de grão é chamada intergranular e nos RC tem a característica de ser muito sensível a aplicação de campo magnético externo. O alargamento da transição resistiva (intragranular e intergranular) nos RC é atribuído à não homogeneidade na concentração de oxigênio que promove uma distribuição de contornos de grãos com

supercondutividade muito deprimida, deprimida e forte, e também uma distribuição de valores de  $T_{SC}$  [15, 16].

### 1.3.4 Possíveis diagramas de fase magnético dos RC

Em meio a tantos desencontros entre diversas medidas, conforme discutido na seção 1.3.2, surge o grande desafio de montar um diagrama de fases (DF) para os RC, que permitiria a coexistência espacial ou não da supercondutividade e do ferromagnetismo. Aqui vamos propor três DF magnético para os RC. Esses DF explicariam grande parte dos resultados de medidas microscópicas e macroscópicas que aferem uma possível estrutura magnética para os RC. No intuito de facilitar a visualização faremos as propostas destacando o comportamento da susceptibilidade ac em função da temperatura para os compostos  $\text{RuSr}_2\text{Ln}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Ru1222), com  $\text{Ln}=\text{Gd}$  e  $\text{Eu}$ .

Embora parte da física dos RC tenha sido estudada, a coexistência destas fases e a origem do ferromagnetismo fraco ainda continuam em debate, em especial nos RC tipo Ru1222. Até o momento existem três propostas para explicar as propriedades magnéticas nesses RC, que são: (A) nos compostos  $\text{RuLn}_{1+x}\text{Ce}_{1-x}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  (Ru1222, com  $\text{Ln}=\text{Eu}$  e  $\text{Gd}$ ) a sub-rede do Ru ordena-se de forma AFM em  $T_M$  ( $T_M = 125\text{-}180\text{ K}$ , dependendo da razão  $\text{Ln}/\text{Ce}$  e da concentração de oxigênio determinada pelos tratamentos térmicos); Em  $T_{M2} = 80 - 105\text{ K}$  (transição mais forte presente na medida de  $\chi_{ac}$  ou  $M(T)_{ZFC}$ ), com  $T_{M2} < T_M$ , um tipo de ferromagnetismo fraco surge no material devido ao *canting* dos momentos de Ru. Este *canting* é um resultado das rotações com relação ao eixo  $\mathbf{c}$  dos octaedros  $\text{RuO}_6$ . Em  $T_{SC}$ , com  $T_C < T_{M2}$ , o estado SC é estabelecido, e este estado e o de ferromagnetismo fraco passam a coexistir uniformemente numa escala microscópica, na mesma estrutura cristalina. O cenário A é baseado principalmente nos resultados provenientes das medidas de Mossbauer e  $\mu\text{on Spin Rotation}$ , que sugerem volumes ferromagnético e supercondutor coexistindo microscopicamente [10, 11]. As curvas de  $\chi'_{ac}(T)$  da Figura 1.3 ilustram o comportamento da magnetização nos RC e o cenário A pode ser observado. Além disso, essa

proposta explica de forma coerente os máximos do campo coercivo nas temperaturas entre  $T_M$  e  $T_{M2}$  e as vésperas do estabelecimento do estado SC ( $T \approx 50 - 60K$ ). Entretanto, ela falha quando se tenta explicar os efeitos de granularidade dos RC, e os altos e divergentes valores para o momento do Ru ( $1 - 2.6 \mu_B$ ), obtidos por medidas de magnetização e diversas sondas microscópicas [8, 9]. (B) Baseado em estudos da magnetização sob diversas condições magnéticas e térmicas, essa proposta sugere que no Ru1222 ocorre separação espacial de fases FM e AFM. Em  $T_M = 2-3.T_{M2}$ , aglomerados FM nanométricos precipitam na grande matriz paramagnética, que representa o estado magnético do RC; Numa temperatura  $T_{AFM}$ , com  $T_{M2} < T_{AFM} < T_M$ , o restante da matriz paramagnética se torna AFM. Em  $T_M$ , onde ocorre a transição mais forte no material que é presente na medida de  $\chi_{ac}$  ou  $M(T)$  tipo ZFC), estabelece-se um ordenamento de longo alcance dos *spins* FM. A presença dos aglomerados, localizados dentro dos grãos, explicam os efeitos de granularidade (efeito Josephson granular, por exemplo) presentes nas propriedades supercondutoras [43, 44]. Na matriz AFM ocorre a supercondutividade e os aglomerados FM não são supercondutores. Eles desempenhariam o papel de espalhadores de pares de Cooper. O cenário B também explica as divergências entre os diversos valores para o momento de Ru obtidos por técnicas microscópicas e macroscópicas (magnetização). Ou seja, as sondas microscópicas estariam na verdade hora medindo acima dos aglomerados outrora não. (C) Esse cenário [11], que é uma combinação de A e B, assume separação de fases, porém de uma forma diferente. Devido as não homogeneidades no conteúdo de oxigênio na amostra, uma fração de 10-20% começa a se ordenar em  $T_M$ , promovendo os laços de histereses. Com o resfriamento, o ordenamento dos *spins* de forma AFM se fortalece e o campo coercivo passa por um máximo. Com o resfriamento, a parte restante da amostra (maior parte) se ordena de maneira tipo FM fraca devido as rotações dos octaedros em  $T_{M2}$ . Repare que os três cenários podem ser vistos claramente na Figura 1.3.

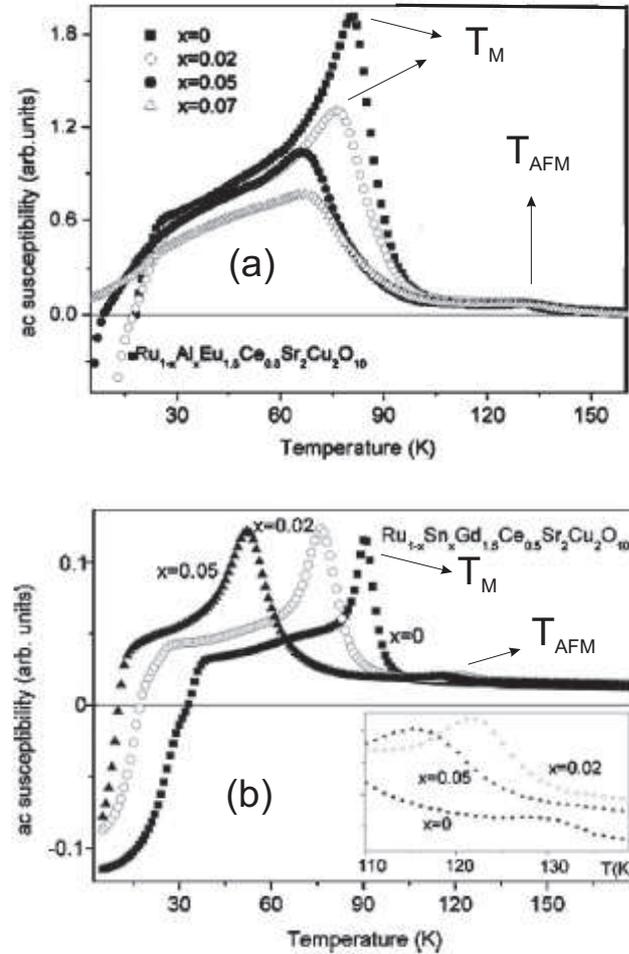


Figura 1.3: Componente real da susceptibilidade ac do composto (a)  $Ru_{1-x}Al_xSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ . Componente real da susceptibilidade ac do composto (b)  $Ru_{1-x}Sn_xSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$  [10, 11]. As transições magnéticas estão indicadas em  $T_{AFM}$  (transição antiferromagnética da amostra, que em  $T_M$  era paramagnética) e  $T_{M2}$  (realce da magnetização do composto, que segundo a literatura pode ser da parte ferromagnética ou da parte antiferromagnética onde ocorreria uma espécie de “canting”). A transição supercondutora ocorre em  $T_{SC}$ . A  $T_M$  (transição ferromagnética de parte da amostra) não é mostrada, mas normalmente é observada através de Espectroscopia Mössbauer [10, 11].

## Capítulo 2

# Teorias fenomenológicas: supercondutividade e efeito magnetocalórico

### 2.1 Introdução

Quando um material supercondutor ideal tipo II é submetido à aplicação gradual de um campo magnético, ele permite a penetração de campo se o valor desse campo aplicado ultrapassar o valor do primeiro campo crítico do supercondutor [45]. A penetração de campo magnético é dada na forma de “tubos” de campo magnético chamados vórtices (Figuras 2.1a e 2.1b). Os vórtices se acomodam dentro do supercondutor, e esse passa a apresentar um estado com supercondutividade e tubos de campo magnético. Esse estado, caracterizado por um tipo de coexistência, é chamado de *estado misto*. Esses tubos de campo são compostos de uma região central cilíndrica de alta densidade de linhas campo magnético, cujo raio é  $\xi$ , o *comprimento de correlação* dos “super-transportadores” de carga. A região externa ao tubo central do vórtice tem um perfil de campo tipo “vulcão”, onde o campo magnético decresce quase exponencialmente com a distância. A determinação deste perfil é feita pelas correntes

de blindagem que mascaram o campo ao longo da distância do tubo central. Esta distância do centro do vórtice até o ponto em que o valor do campo é nulo é dada por  $\lambda$ , o comprimento de penetração do material (Estas grandezas estão representadas na Figura 2.1a). Cada vórtice no supercondutor tem um “quantum” de fluxo  $\Phi_0$  de valor  $\Phi_0 = h/e^*$ [39]. Na situação de equilíbrio do estado misto de um supercondutor ideal os vórtices formam uma rede triangular, como aquela da Figura 2.1c [39].

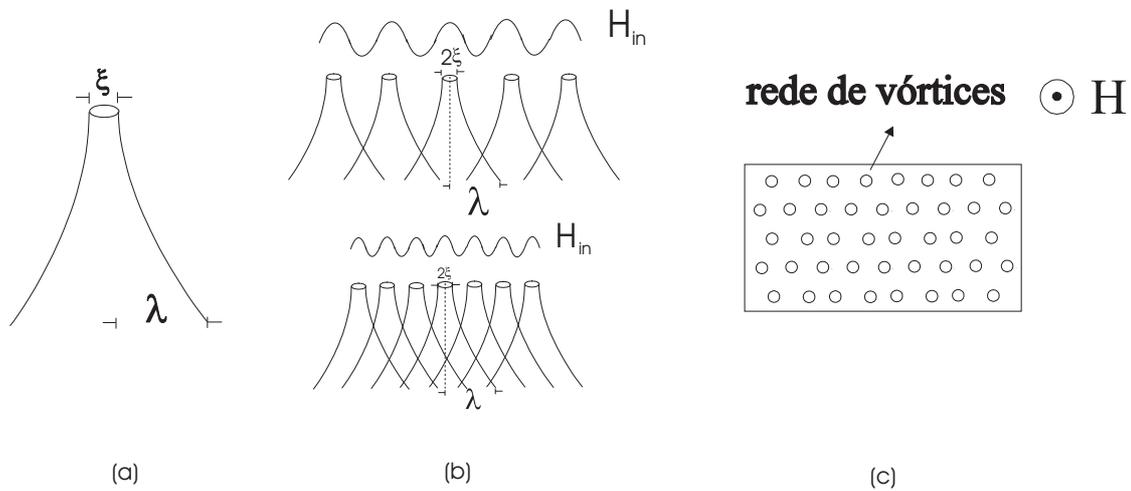


Figura 2.1: *Esquemas de um vórtice individual de campo magnético (a) e de um pacote de vórtices com alta densidade. A figura (c) representa uma configuração de equilíbrio que os vórtices adquirem dentro de um supercondutor ideal, chamada rede de Abrikosov [39].*

Os supercondutores que trabalhamos no dia a dia são supercondutores que chamamos de não ideais. Em um supercondutor não ideal vários tipos de imperfeições estruturais ou defeitos estão presentes, fazendo com que o material se torne um supercondutor não homogêneo. Estes defeitos interagem com os vórtices de Abrikosov e como consequência a magnetização do estado supercondutor é influenciada consideravelmente. Uma evidência bem clara da presença de imperfeições e defeitos, que diferem os supercondutores ideais dos não ideais, pode ser explicada através da curva de magnetização versus campo magnético mostrada na Figura 2.2. Considere que um supercondu-

tor tipo II foi resfriado sob a aplicação de campo nulo para o estado supercondutor ( $T < T_{SC}$ ). Com o aumento do campo aplicado até atingir  $H_{c2}$ , o supercondutor ideal segue o caminho  $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$ , e com a diminuição do campo o caminho  $2 \rightarrow 1 \rightarrow 0$ . Ou seja, sua curva de magnetização é completamente não-histerética (reversível). Já o supercondutor não ideal exhibe perfeito diamagnetismo até o valor de campo  $H_{c1}$ , ( $-4\pi M=H$ ), e com o aumento do campo a magnetização desvia desta linearidade atingindo um máximo no ponto  $p$ , para  $H = H_p$ . Aumentando-se mais o campo a magnetização decresce para zero em  $H = H_{c2}$ . Acima de  $H_{c2}$  o material passa para o estado normal. Quando o campo é retornado para zero, a magnetização não segue o caminho  $2 \rightarrow p \rightarrow 1 \rightarrow 0$ , mas sim  $2 \rightarrow 3$ . Logo, a magnetização de um supercondutor não ideal é irreversível e possui valor não nulo em  $H = 0$ , após a aplicação de campo magnético [46].

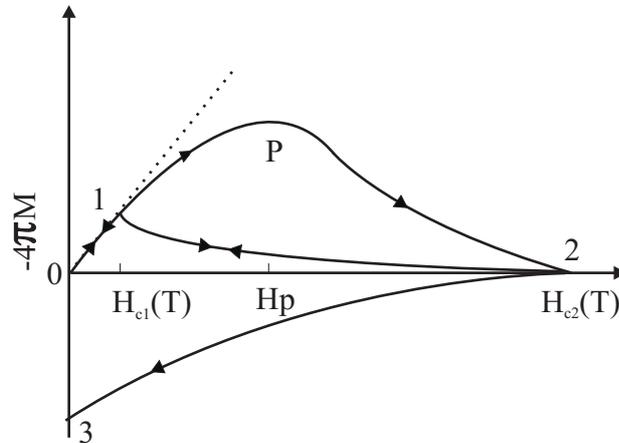


Figura 2.2: *Curvas de magnetização para supercondutores tipo II ideal e não ideal [46].*

Na penetração ou na retirada do campo aplicado sobre um supercondutor não ideal os defeitos que determinam o carácter de não homogeneidade atuam como centros de ancoramento de campo. Estes vórtices ancorados podem ser movimentados de acordo com as condições do aprisionamento, que são determinadas por fatores externos como campo magnético aplicado, corrente aplicada, temperatura, pressão, etc; ou de fatores

intrínsecos relacionados ao tamanho dos poços de potencial que dependem do tipo de supercondutor (de baixa ou alta temperatura), de como foi confeccionado (presença de impurezas e defeitos nas estruturas)[46]. Além disso, o próprio tipo de movimento de fluxo também depende destas condições. Uma descrição completa dos tipos de movimentos de fluxo magnético em supercondutores tipo II não ideais está disposta na seção 2.3. Daqui para frente quando for usado o termo *supercondutores tipo II* estaremos nos referindo aos *supercondutores tipo II não ideais*. Quando a diferenciação for necessária o adjetivo *ideal* será sempre usado.

Os supercondutores tipo II, ao contrário daqueles tipo I, que só possuem um campo crítico, se destacam por possuírem dois campos críticos. Os valores do primeiro campo crítico são relativamente baixos, mas em compensação os valores para o segundo campo crítico são bastante altos. O estado misturado, existente para campos aplicados entre o primeiro e o segundo campos críticos, recebe muita atenção dos Físicos do mundo todo. Grandezas como, por exemplo, a densidade de corrente crítica, a energia de ativação dos vórtices, a descrição precisa da força de ancoramento, etc, são alvos de muitos estudos [47, 48, 49]. Dentre as teorias fenomenológicas existentes que são voltadas para descrição das características deste estado destacamos os *modelos de estados críticos*. Os modelos de estados críticos têm como função descrever o perfil de penetração do campo magnético nos supercondutores tipo II com determinadas geometrias. Dentre os modelos mais conhecidos podemos citar os modelos de “*fixed pinning*”, Kim [50], Bean [51], etc. A escolha de qual modelo usar é determinada de acordo com o resultado experimental. Por exemplo, para determinação da densidade de corrente crítica intragranular de um sistema supercondutor-magnético, um dos trabalhos desta Tese, utilizou-se o modelo de Bean [51]. Na próxima seção será apresentada uma descrição quantitativa e qualitativa desse modelo. Outra fenomenologia utilizada, que também será discutida neste capítulo, foi o modelo de *flux creep*. Este modelo leva em conta a dinâmica do estado crítico, a dependência com a frequência e a amplitude do campo magnético  $\mathbf{ac}$  aplicado. Ele é utilizado classicamente para estudar propriedades intergranulares e intragranulares em supercondutores.

## 2.2 O modelo de Bean

O modelo de Bean [51, 46, 39] assume que a magnitude da densidade de supercorrente  $\vec{J}$  no supercondutor tem o módulo  $J_c$  no estado crítico, onde  $J_c$  é a amplitude da densidade de corrente crítica. Ou seja, o modelo de Bean toma  $J^1$  como sendo constante e de magnitude igual a densidade de corrente máxima, a partir da qual o material deixa de ser supercondutor. Em todos os modelos de estados críticos o campo magnético  $\vec{H}$  e a densidade de super corrente  $\vec{J}$  são acoplados através da equação de

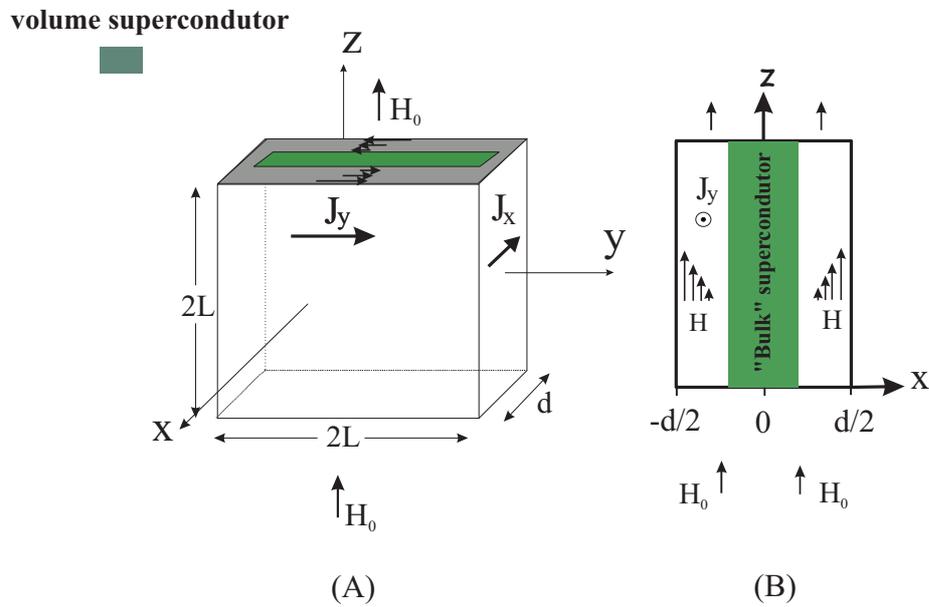


Figura 2.3: (A) Placa supercondutora de comprimento ( $z$ )  $2L$ , largura ( $y$ )  $2L$  e espessura ( $x$ )  $d$  (esquerda) submetida a aplicação de um campo magnético  $\vec{H}_{ap} = H_0\vec{k}$ . Também neste quadro são mostradas as correntes supercondutoras de blindagem  $J$ , que repelem o campo aplicado  $\vec{H}_{ap}$ . (B) Corte transversal da placa no plano  $XZ$ ; as setas neste quadro indicam as linhas do campo magnético aplicado blindadas pelas correntes supercondutoras  $\vec{J}$  [39].

rotação de Maxwell  $\vec{\nabla} \times \vec{H} = \mu_0 \vec{J}$  [52]. Para o modelo de Bean podemos escrever que

<sup>1</sup>Aqui consideraremos a seguinte convenção: seja  $\vec{R}$  um vetor qualquer. O módulo de  $\vec{R}$  é sempre dado por  $R$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \mu_0 \vec{J}_c.$$

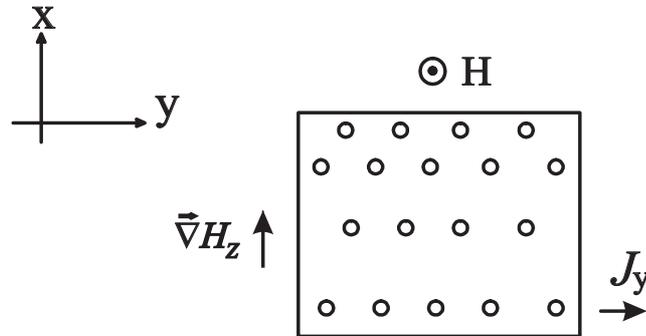


Figura 2.4: Rede triangular de vórtices de Abrikosov com gradiente de campo  $\vec{\nabla} \vec{H} = dH_Z(x)/dx$  na direção  $x$ . Devido a aplicação do campo surge uma corrente perpendicular a direção do campo  $J_y(x)$  [46].

Embora o modelo de Bean possa ser aplicado a algumas geometrias, aqui iremos considerar o caso mais simples, que é o de uma placa longa de comprimento  $2L$ , largura  $2L$  e espessura  $d$ , com  $d \ll L$  (Figura 2.3). Considere um campo aplicado,  $\vec{H}_{ap} = H_0 \vec{k}$ , sobre a placa supercondutora tendo componente apenas na direção  $Z$ . O campo dentro do material, definido como  $\vec{H}(x)$ , uma função de  $x$ , é assumido ter componente apenas na direção  $Z$ , ou seja,  $\vec{H} = H_Z(x) \vec{k}$ . Já a densidade de corrente dentro do material é escrita como  $\vec{J} = J_y(x) \vec{j}$ , onde se assumiu  $J_x$  muito pequena e desprezou-se a mesma. Logo, a partir da equação do rotacional de Maxwell, pode-se escrever que,

$$\frac{d}{dx} H_Z(x) = \mu_0 J_y(x) \quad (2.1)$$

, que para o modelo de Bean fica escrito como

$$\frac{d}{dx} H_Z(x) = \mu_0 J_c \quad (2.2)$$

A eq.(2.2) “diz” que o rotacional do campo magnético produz um gradiente na densidade de vórtices em uma direção perpendicular ao fluxo da corrente (Figura 2.4).

Isto fica fácil de ver se escrevemos a componente  $Z$  do campo aplicado como  $H_Z(x) = H(x) = \Phi_0 n(x)$ , onde  $n(x)$  é definido como a densidade de vórtices por unidade de área e  $\Phi_0$  é o "quantum" de fluxo.

O modelo de Bean, assim como todos os outros modelos de estados críticos, assume que os vórtices estão em situação de equilíbrio estático. Nesse quadro, a força de ancoramento <sup>2</sup>,  $\vec{F}_p$ , mantém os vórtices presos nos poços de potencial, balanceando a força de Lorentz  $\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{H}$ , decorrente das interações entre os vórtices. Daí, podemos escrever para o nosso caso, que é o de uma placa, que:

$$\vec{F}_p = \vec{J} \times \vec{H} = (\vec{\nabla} \times \vec{H}) \times \vec{H} / \mu_0 = J_y H_Z \vec{k} \quad (2.3)$$

### 2.2.1 Penetração de campo magnético

As equações que descrevem os perfis de penetração de campo magnético para a placa da Figura 2.3 podem ser obtidas a partir da eq.(2.2). Para melhor entendimento vamos dividir o problema em dois intervalos de campo aplicado, a saber, o de baixos campos aplicados (campos aplicados penetrando até o centro da placa, ou seja, em  $x = 0$ ) e altos campos (campos maiores do que aquele que penetra o centro da placa em  $x = 0$ ).

#### Para baixos campos aplicados

Considere um supercondutor na forma de placa como o da Figura 2.3, onde está sendo aplicado um campo magnético  $\vec{H} = H_0 \vec{k}$ . Da eq.(2.2) pode-se perceber que o perfil da amplitude do campo magnético na direção  $X$  da placa,  $H_Z(x)$ , é representado por uma reta. Para escrever de forma explícita as equações para  $H_Z(x)$  vamos tomar um corte transversal na direção  $Z$  da placa da Figura 2.3, como mostra a ilustração da

---

<sup>2</sup>Na literatura encontramos o termo inglês *pinning* representando a palavra ancoramento. Entretanto, aqui usaremos a terminologia ancoramento tanto para a grandeza força de *pinning* (força de ancoramento) quanto para o potencial de *pinning* (potencial de ancoramento)

direita desta figura. O campo que penetra este corte da placa tem os perfis ilustrados na Figura 2.5a.

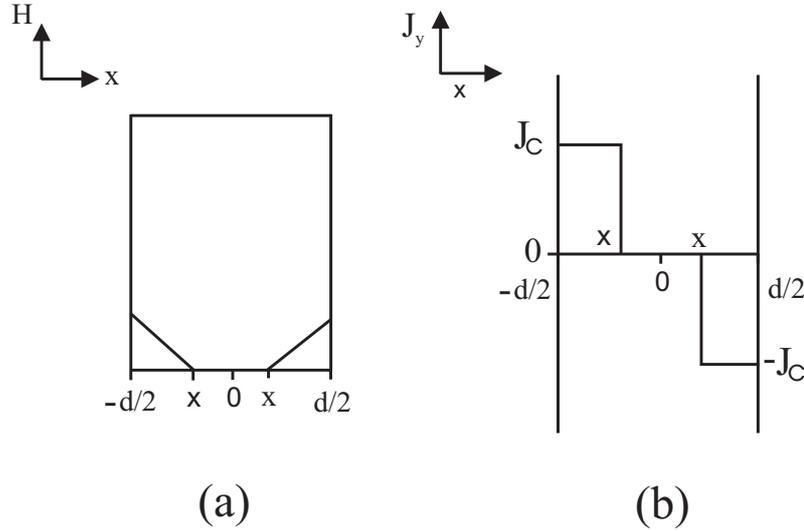


Figura 2.5: (a) Perfil de penetração do campo magnético no plano XZ da placa supercondutora da Fig. 2.3, segundo o modelo de Bean, para o caso de baixos campos aplicados. (b) Perfil da densidade de corrente  $J_y(x) = J_c$  que surge devido a aplicação de campo [39].

Considerando apenas o lado positivo da placa ( $x > 0$ ) na Figura 2.5a, o campo se estende de uma distância  $x_1 = x$  do centro da placa até a superfície  $x_2 = d/2$ , onde  $d$  representa a largura da placa na direção  $x$  (Figura 2.5). Portanto, da eq.(2.2), podemos integrar  $dH'_Z(x') = \mu_0 J_c dx'$  no intervalo  $x_1 \leq x' \leq x_2$ . Logo,

$$\int_{H_z(x)}^{H_0} dH_Z(x') = \int_{x_1}^{x_2} \mu_0 J_c dx' \quad \Rightarrow \quad \int_{H_z(x)}^{H_0} dH_Z(x') = \int_x^{d/2} \mu_0 J_c dx' \quad (2.4)$$

Da eq.(2.4) podemos escrever que:

$$H_z(x) = H_0 + \mu_0 J_c(x - d/2) \quad (2.5)$$

Satisfazendo (2.5) para um determinado  $x = d'$ , em que  $H_Z(x = d') = 0$ , onde  $d'$  é um valor no eixo  $x$  compreendido entre  $x > 0$  e  $x < d/2$ :

$$\mu_0 J_c = \frac{H_0}{(d/2 - d')} \quad (2.6)$$

Daí, a eq. para descrição de  $H_Z(x)$  para  $x > 0$  fica escrita como:

$$H_z(x) = H_0 \frac{(x - d')}{(d/2 - d')} \quad (2.7)$$

Procedendo da mesma forma para a região  $x < 0$ , podemos escrever que:

$$H_z(x) = H_0 \frac{(x + d')}{(d' - d/2)} \quad (2.8)$$

Assim, para o caso de baixos campos aplicados na direção  $Z$  penetrando a placa supercondutora, temos as seguintes equações descrevendo os perfis de campo:

$$H_z(x) = H_0 \frac{(x + d')}{(d' - d/2)} \quad -d/2 \leq x \leq -d' \quad (2.9)$$

$$H_z(x) = 0 \quad -d' \leq x \leq d' \quad (2.10)$$

$$H_z(x) = H_0 \frac{(x - d')}{(d/2 - d')} \quad d' \leq x \leq d/2 \quad (2.11)$$

A densidade de corrente crítica no material fica escrita como,

$$J = J_c \quad -d/2 \leq x \leq -d' \quad (2.12)$$

$$J = 0 \quad -d' \leq x \leq d' \quad (2.13)$$

$$J = -J_c \quad d' \leq x \leq d/2 \quad (2.14)$$

A Figura 2.5b ilustra o comportamento da amplitude de densidade de corrente  $J$  segundo o modelo de Bean.

### Para altos campos aplicados

Como comentado anteriormente, a região de altos campos compreende valores de campos maiores do que o necessário à penetração do mesmo ao centro da amostra (Figura

2.6a). As eqs.(2.9-2.11) valem até este valor de campo. Definiremos este campo então como  $H^*$ , o campo de penetração total do supercondutor, que é o campo que define a continuidade das eqs.(2.9-2.11) com as equações. para altos campos. O campo característico  $H^*$  tem a propriedade de que quando  $H_0 = H^*$  (campo e corrente alcançando o centro da amostra), então  $H^* = \mu_0 J_c d/2$ . Daí:

$$J_c = \frac{H^*}{\mu_0 d/2} \quad (2.15)$$

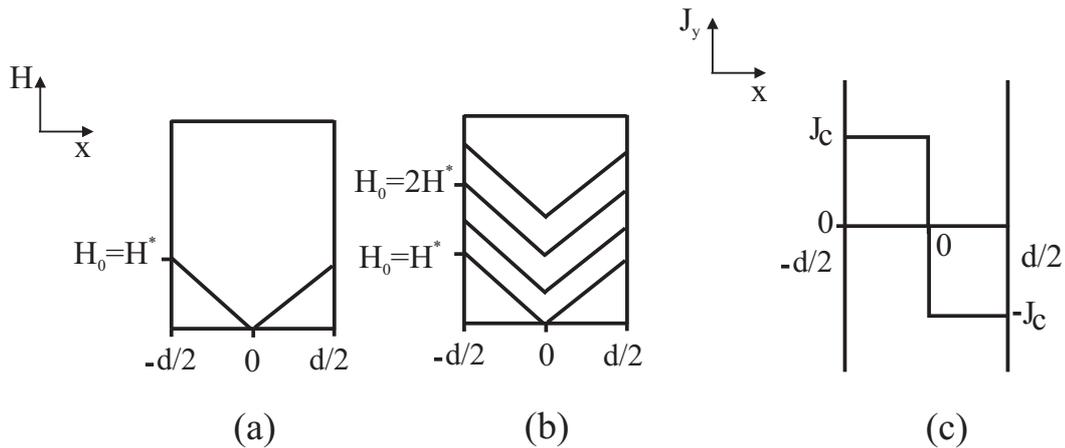


Figura 2.6: (a) Perfil de penetração do campo magnético no plano  $XZ$  da placa supercondutora da Fig. 2.3, segundo o modelo de Bean, para o caso de baixos campos aplicados. (b) Perfil da densidade de corrente  $J_y(x) = J_c$  que surge devido à aplicação de campo [39].

Para obter as equações de descrição dos perfis de campo magnético para  $H_0 > H^*$  (Figura 2.6b) procede-se da mesma forma que para o caso de baixos campos ( $H_0 < H^*$ ). Logo, é fácil mostrar que:

$$H_z(x) = H_0 + H^* \left( \frac{x + d/2}{d/2} \right) \quad -d/2 \leq x \leq 0 \quad (2.16)$$

$$H_z(x) = H_0 + H^* \left( \frac{x - d/2}{d/2} \right) \quad 0 \leq x \leq d/2 \quad (2.17)$$

As eqs. para a densidade de corrente  $J$  para este caso, obviamente, são idênticas às aquelas do caso de baixos campos, só mudando o intervalo de  $x$  (Figura 2.6c).

### 2.2.2 Saída de campo magnético (estados críticos reversos)

Os estados críticos reversos são os estados que surgem quando o campo aplicado ao supercondutor é retirado. A Figura 2.7 traz o comportamento do campo magnético dentro de uma placa supercondutora para diversos valores de campo aplicado. Pode-se perceber que o comportamento de  $H(x)$  se desloca com relação ao centro e ao eixo  $Z$  simetricamente, como era de se esperar pelas eqs.(2.9-2.11, 2.16-2.17). Da mesma forma que no caso da penetração virgem, onde o campo penetra a amostra pela primeira vez, ou seja, com a amostra sem histórico magnético, os perfis de campo retirado também se deslocam simetricamente. Aqui não serão apresentadas as equações dos estados reversos, que na verdade são combinações daquelas que descrevem os estados de penetração. Na verdade pretende-se apenas ilustrar através de figuras os perfis dos estados reversos e definir da mesma forma os fluxos blindados e armadilhados devido a retirada do campo magnético. Para isso considere a Figura 2.7 e os seguintes casos abaixo.

#### **Campo menor do que o campo de penetração total $H^*$**

Para esse valor de campo aplicado o estado de retorno tem o perfil da Figura 2.7a. Quando o campo aplicado é reduzido pra zero, uma quantidade de fluxo é aprisionado na placa supercondutora (setor em cinza da Fig. 2.7a), criando um perfil tipo “*orelha em folha de papel*” para o fluxo aprisionado. Outros pontos interessantes nessa figura

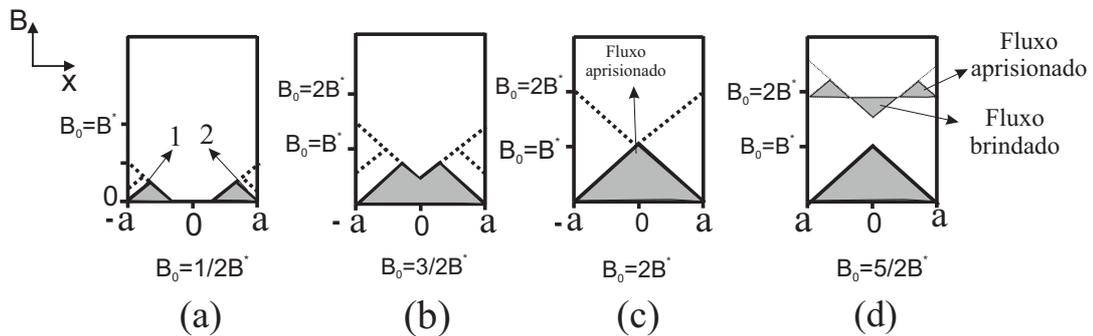


Figura 2.7: (a) Perfil de campo magnético aprisionado no estado reverso, com  $H_{ap} = 0$ , no plano  $XZ$  da placa supercondutora da Fig. 2.1, segundo o modelo de Bean, para o caso de baixos campos máximos aplicados ( $H_{ap} < H^*$ , onde  $H^*$  é o campo de penetração total da amostra, ou seja, penetração até o centro do plano  $XZ$ ). **1** e **2** indicam a linha do retorno que limita o fluxo aprisionado do lado esquerdo da placa ( $x < 0$ ) e a linha do retorno que limita o fluxo aprisionado do lado direito ( $x > 0$ ), respectivamente. (b) Perfil de campo magnético no estado reverso com  $H_{ap} = 0$  após à aplicação de um campo máximo maior do que  $H^*$ . (c) Perfil de campo magnético no estado reverso com  $H_{ap} = 0$  após à aplicação de um campo máximo igual a  $2H^*$ . Repare que nesse caso o perfil de campo foi completamente revertido, sendo simétrico, com relação a reta  $H = H^*$ , ao perfil de campo para  $H_{ap} = 2H^*$ . Isso indica que a magnetização também foi toda revertida, mudando de sinal com relação a primeira etapa de penetração do campo (penetração virgem). (d) Esse último quadro ilustra o perfil de campo no estado reverso para  $H_{ap} = 0$  após a amostra ter sido submetida à aplicação de um campo magnético máximo maior do que  $2H^*$ . Repare que nesse caso, para qualquer  $H_{ap} > 2H^*$ , que o perfil de campo aprisionado é sempre igual ao perfil do caso (c), onde o campo magnético máximo aplicado foi  $H_{ap} = 2H^*$ . O quadro também ilustra os fluxos aprisionados e blindados durante a reversão do campo aplicado. Em todos os casos o campo magnético  $H_{ap}$  foi aplicado com a amostra no estado virgem, ou seja, sem histórico magnético.

são: a linha do retorno que limita o fluxo aprisionado do lado esquerdo da placa ( $x < 0$ ), indicado por **1** na Figura 2.7a, é uma paralela da reta que descreve o perfil

de penetração do campo do lado direito da placa; já a linha do retorno que limita o fluxo aprisionado do lado direito desta figura (indicado por **2**) é uma paralela da reta que descreve o perfil de penetração do campo do lado esquerdo da placa. Este comportamento para as linhas que circundam os fluxos aprisionados nos dois lados da placa também se mantém para os outros valores de campo aplicado, como discutido abaixo. A justificativa de tal simetria é o fato das correntes nos lados esquerdo e direito da placa possuírem sentidos opostos. Para o caso da Fig.2.7b, por exemplo, quando estamos retirando o campo aplicado, o sentido da corrente inverte. Portanto, ela passa a ter o sinal da corrente que blindava a penetração do lado esquerdo, que por sua vez, no lado direito acontece o oposto. Quando estamos retirando o campo aplicado o sentido da corrente passa a ter o sinal da corrente que blindava a penetração do lado direito.

### **Campo maior ou igual ao campo de penetração total $H^*$ e menor do que $2H^*$**

Para essa magnitude de campo aplicado o perfil de fluxo aprisionado é bem ilustrado pela Fig. 2.7b. Nesse caso, embora o campo tenha penetrado o interior da amostra, o perfil do campo ancorado é resultante da superposição da duas grandes “*orelhas em folhas de papel*”. A quantidade de fluxo aprisionado é bem maior agora devido ao aumento do campo.

### **Campo maior ou igual a $2H^*$**

Nesse caso o fluxo aprisionado aumenta bastante quando o campo retorna ao valor zero. Outro fator fundamental para este intervalo de campo aplicado é que, para  $H \geq H^*$ , a quantidade de fluxo aprisionado é sempre a mesma na placa quando o campo é desligado (Figs.2.7c e 2.7d). A Fig. 2.7d também permite ilustrar de forma clara os fluxos aprisionados e blindados na amostra no modo reverso de campo. O fluxo aprisionado é o fluxo que fica mantido pela rede de vórtices quando o campo está sendo diminuído pra zero. Já o fluxo blindado é aquele que não consegue penetrar na amostra devido às correntes de blindagem do supercondutor.

## 2.3 Modelos para os tipos de Movimento de fluxo magnético

### 2.3.1 Introdução

Como já comentado acima, os supercondutores tipo II que trabalhamos em nossos laboratórios, como os metálicos e os cerâmicos, não são homogêneos quanto à composição. Eles são constituintes de fases secundárias, impurezas intersticiais (átomos), vacâncias, junções entre os grãos (no caso de supercondutores policristalinos), etc, que na fase supercondutora atuam como centros de aprisionamento de vórtices. A penetração do campo magnético então, seguida de acomodação dos vórtices, ocorre de uma forma irregular. Com isso, um gradiente de campo magnético ocorre. Uma situação pouco realista ilustrando tal fenômeno está disposta na Figura 2.4. Este gradiente de campo está diretamente relacionado com a presença de uma força de Lorentz no material que acaba gerando uma direção preferencial para a movimentação dos vórtices. Isto fica mais fácil de ver quando expressamos a força de Lorentz em função apenas do campo magnético no material, como está feito logo a seguir. Considere um supercondutor tipo II sob a aplicação de campo e no estado misturado. O campo no material é dado por  $H$  e as correntes de blindagem por  $J$ . Do cálculo vetorial [53] podemos escrever:

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}(\vec{H} \cdot \vec{H}) = (\vec{H} \cdot \vec{\nabla})\vec{H} + \vec{H} \times (\vec{\nabla} \times \vec{H}) \quad (2.18)$$

Da eq. do rotacional de Maxwell temos,

$$\frac{1}{2}\vec{\nabla}(\vec{H} \cdot \vec{H}) = (\vec{H} \cdot \vec{\nabla})\vec{H} + \vec{H} \times \vec{J} \quad (2.19)$$

Portanto, a força de Lorentz fica escrita como

$$\vec{F}_L = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}(\vec{H} \cdot \vec{H}) + (\vec{H} \cdot \vec{\nabla})\vec{H} \quad (2.20)$$

Fica claro que  $\vec{F}_L$  é não nula se existe gradiente do módulo do campo dentro do material (primeiro termo) ou se há alguma tensão sobre as linhas de campo (segundo termo).

Para o caso de um cilindro longo na direção  $Z$ , por exemplo, podemos desconsiderar os efeitos de demagnetização e tomar o campo no material como sendo unicamente paralelo a  $Z$ . Logo, o segundo termo em (2.21) é não nulo e  $F_L$  fica dada como:

$$\vec{F}_L = -\vec{H}\vec{\nabla}H \quad (2.21)$$

Portanto, a força de Lorentz fica dada unicamente pelo gradiente de campo magnético e pela magnitude do mesmo ao longo do eixo do cilindro.

Numa rede de vórtices existem interações de dois tipos: vórtices interagindo entre si (interação vizinho-vizinho) e vórtices interagindo com uma corrente elétrica de transporte. Em ambos os casos a interação é dada pela força de Lorentz ( $\vec{F}_L$ ). Essa interação pode fazer com que os vórtices se movimentem, caso este em que  $\vec{F}_L$  é maior do que a força de ancoramento. Dependendo do tipo de movimentação, temos dois tipos de fluxos: um que flui mais facilmente, onde a força de Lorentz é maior do que a força de ancoramento, chamado **fluxo fácil** (ou *flux flow*); ou um fluxo mais arrastado chamado **fluxo difícil** (ou *flux creep*), em que a força de ancoramento é maior do que a força de Lorentz e os vórtices só conseguem se movimentar quando vencem as barreiras de ancoramento através de ativação térmica. Devido a alta temperatura e aos baixos potenciais de ancoramento, o *flux creep* é mais pronunciado nos cupratos de alta  $T_{SC}$ . A seguir discutimos analiticamente os modelos de *flux creep* e *flux flow*.

### 2.3.2 Modelo de *Flux creep*

Em 1962, Anderson [54] propôs o primeiro modelo para descrição do *flux creep*. Segundo ele, o *flux creep* manifesta-se de duas formas: ocorre uma suave relaxação da magnetização devido ao campo magnético preso nos centros de ancoramento e surge uma voltagem resistiva mensurável devido a movimentação dos vórtices. Em 1964, o Modelo de *flux creep* foi melhorado com o trabalho de Anderson e Kim [55]. A idéia inicial de Anderson foi representar os vórtices como linhas de campo. Essas linhas podem ser correlacionadas para formar um pacote (*bundle*) de fluxo com volume finito.

Este pacote de fluxo quando ancorado pode ser considerada uma entidade localizado no fundo de um poço de potencial de profundidade  $U_0$ . A energia de ativação  $E_a$ , ou seja, a energia necessária para o pacote de linhas sair do poço, é a diferença na energia livre de Gibbs do sistema entre uma situação em que o pacote de linhas de fluxo está aprisionado no poço e uma em que ele pode se movimentar [54]. O modelo assume que na ausência de uma força motriz o pacote de linhas de fluxo pode ser ativado termicamente para fora do poço (para frente ou para trás) com uma frequência dada pela **Lei de Arrhenius** [47, 56, 49, 57, 48, 58]:

$$\nu = \nu_0 e^{-U_0/K_B T}, \quad (2.22)$$

onde  $\nu_0$  é uma frequência de ajuste, cujo valor se encontra no range  $10^7 - 10^{12} Hz$  para os cupratos [48]. Para o caso da não existência de uma direção preferencial (ausência de gradiente de campo) as probabilidades do pacote se movimentar para a esquerda ou para direita são iguais, não ocorrendo nenhum movimento líquido dos vórtices. Porém, quando um gradiente de campo magnético está presente o pacote de linhas de fluxo passa a experimentar a força de Lorentz por volume,  $\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{H}$ . “O pacote, agora, passa a ter uma energia a seu favor”.

Em 1964, Anderson e Kim propuseram uma energia de ativação  $U_L$  cuja dependência com a corrente é linear, sendo dada por:

$$U_L = \frac{1}{c} J H V_c r_p, \quad (2.23)$$

onde  $V_c$  é o volume do pacote de fluxo e  $r_p$  o alcance do potencial de ancoramento. Quando o pacote sente o efeito do potencial  $U_L$  ele passa a “enxergar” a barreira com uma altura menor (no sentido do gradiente de campo) ou maior (no sentido contrário ao gradiente de campo), veja Figura 2.8. A taxa de salto do pacote na direção da força de Lorentz é então dada por

$$\nu_D = \nu_0 e^{-E_a/K_B T} = \nu_0 e^{-(U_0 - U_L)/K_B T}, \quad (2.24)$$

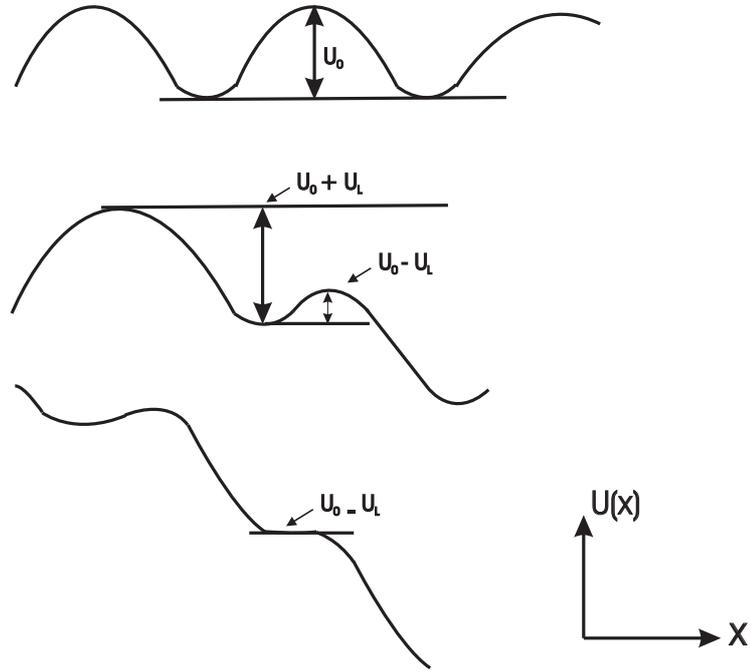


Figura 2.8: Diagrama esquemático da energia de condensação ao longo de uma direção paralela a força de Lorentz. (a) mostra o potencial de ancoramento não perturbado; (b) o potencial perturbado por uma interação finita menor que o potencial de ancoramento; (c) mostra o caso onde ocorre o desancoramento do pacote de linhas de campo [46].

enquanto a taxa de salto na direção oposta é dada por

$$\nu_E = \nu_0 e^{-(U_0 + U_L)/K_B T} \quad (2.25)$$

Portanto, um pacote submetido a uma força de Lorentz salta do poço de potencial com uma taxa:

$$\nu = \nu_D - \nu_E = \nu_0 e^{-(U_0 - U_L)/K_B T} - \nu_0 e^{-(U_0 + U_L)/K_B T} \quad (2.26)$$

Logo,

$$\nu = \nu_0 e^{-U_0/K_B T} (e^{U_L/K_B T} - e^{-U_L/K_B T}), \quad (2.27)$$

ou

$$\nu = 2\nu_0 e^{-U_0/K_B T} \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

A velocidade média do fluxo é  $v = \nu l$ , onde  $l$  é a distância que o pacote percorre. Sendo  $E = vH = \rho J$ , o campo elétrico resultante sobre o pacote, podemos escrever que:

$$E = \nu l H = 2\nu_0 l H e^{-U_0/K_B T} \sinh\left(\frac{U_L}{k_B T}\right) \quad (2.29)$$

Usando a mesma simplificação utilizada por Anderson-Kim para escrever  $U_L$ , pode-se escrever  $U_0$  como  $U_L = \frac{1}{c} J_{c0} H V_c r_p$ , onde  $J_{c0}$  é a densidade de corrente crítica na eminência do *flux creep*.

O fenômeno de *flux creep* é descrito por equações derivadas da eq.(2.30) para  $J \approx J_{c0}$ , ou seja, quando o supercondutor está no estado crítico. Nessas condições  $U_L \approx U_0 \gg K_B T$ . Com  $U_L$  da ordem de  $U_0$ , a probabilidade do pacote saltar para à esquerda pode ser desprezada. Daí, com o desprezo do termo negativo da eq.(2.28), o campo elétrico  $E$  em (2.30) fica reescrito como:

$$E = \nu l H = \nu_0 l H e^{-U_0(1-U_L/U_0)/K_B T} = E_c e^{-U_0(1-J/J_{c0})/K_B T}, \quad (2.30)$$

onde  $E_c \equiv \nu_0 l H$  é definido como um campo elétrico criterioso para a densidade de corrente crítica, o campo a partir da qual dá-se o início do *flux creep* (Figura 2.9). Uma expressão para a densidade de corrente crítica  $J$  no regime de *flux creep* é obtida diretamente de (2.31). Logo,

$$J = J_{c0} \left[ 1 + \frac{K_B T}{U_0} \ln\left(\frac{E}{E_c}\right) \right] \quad (2.31)$$

Antes do regime de *flux creep*, para  $J$  crescente, temos um estado de ativação térmica de vórtices que surge devido as condições  $J \ll J_{c0}$  e  $U_L \ll k_B T$ . Este estado é chamado de TAFF, que significa “*Thermally assisted flux flow*”, e é um regime que ocorre em baixos valores de corrente e a ativação térmica tem grande peso. A expressão

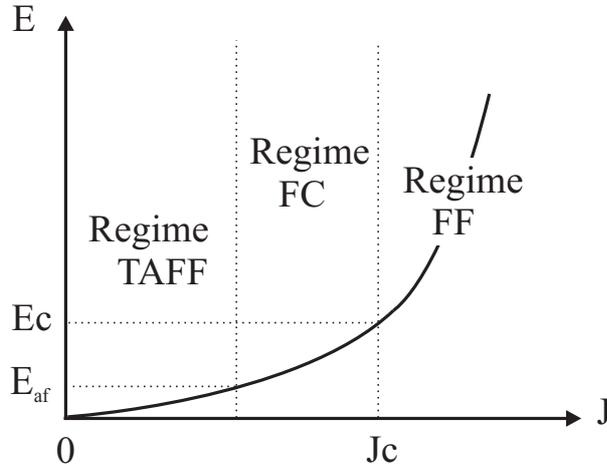


Figura 2.9: Ilustração esquemática de  $E$  vs  $J$  para diferentes regimes. Com  $J$  crescente temos as regiões “TAAF” (fluxo fácil ou flux flow com ativação térmica), “FC” (fluxo difícil ou flux creep) e “FF” (fluxo fácil ou flux flow).  $E_{af}$  define a amplitude do campo necessário ao surgimento do regime FC, e  $E_c$  a amplitude do campo que separa os regimes FC e FF [46].

para o campo elétrico  $E$  neste regime é obtida mediante a expansão do  $\sinh(U_L/K_B T)$  em (2.30). Portanto, na região do TAAF,  $E$  é dado por:

$$E = \frac{2\nu_0 H l J U_0}{J_{c0} K_B T} e^{-U_0/K_B T} \quad (2.32)$$

Para chegar a expressão acima utilizamos as relações  $U_L = J H V_c R_p / c$ ,  $U_0 / J_{c0} = H V_c R_p / c$ . Então, sendo  $E = \rho J$ , o regime TAAF tem o comportamento Ôhmico com uma resistividade ativada termicamente  $\rho_{TAAF} \sim e^{-U_0/K_B T}$ .

### 2.3.3 Modelo de *Flux Flow*

O *flux flow* (fluxo fácil) ocorre quando a densidade de corrente  $J$  é suficientemente grande tal que a força de Lorentz  $\vec{F}_L$  seja maior do que a força de ancoramento  $\vec{F}_p$ . As linhas de campo, agora ativadas pela  $\vec{F}_L$ , entram em movimento viscoso podendo dissipar energia devido a movimentação que enfrenta grandes e irregulares forças de

ancoramento. O regime de *flux flow* é caracterizado pela seguinte equação:

$$\eta \vec{v}_L = \vec{f}_L + \vec{f}_p \quad (2.33)$$

Num estado estacionário podemos escrever que

$$\vec{E} = \vec{H} \times \vec{v}_L; \quad (2.34)$$

com  $\vec{f}_L = \vec{J} \times \vec{H}$ , temos:

$$\eta \vec{v}_L = \vec{J} \times \vec{H} + \vec{f}_p \quad (2.35)$$

O regime de FF está bem ilustrado na Fig. 2.9. Se considerarmos o caso em que  $f_L \gg f_p$ , podemos desprezar o segundo membro de (2.36). Daí,

$$\eta \vec{v}_L = \vec{J} \times \vec{H} \quad \Rightarrow \quad \eta \vec{H} \times \vec{v}_L = \vec{H} \times \vec{J} \times \vec{H}. \quad (2.36)$$

Logo,

$$\eta \vec{E} = (-\vec{H} \times \vec{H}) \times \vec{J} = \vec{J} \times (\vec{H} \times \vec{H}) = H^2 \vec{J} \quad (2.37)$$

Portanto, no regime de FF para grandes valores de corrente, temos:

$$\vec{E} = \rho \vec{J}, \quad \rho = \frac{H^2}{\eta}, \quad (2.38)$$

ou seja, para  $J \gg J_c$ , o gráfico  $E vs J$  é uma reta, e o coeficiente da mesma é proporcional ao quadrado do campo.

## 2.4 O efeito magnetocalórico

O efeito magnetocalórico (EMC), descoberto em 1881 por E. Warburg [59], é resumido como o aquecimento ou resfriamento de sólido magnéticos devido a variação do campo DC aplicado [60, 61]. Ele está diretamente relacionado com o magnetismo e a termodinâmica e seu estudo permite um entendimento mais completo do comportamento dos sólidos magnéticos em função da temperatura e do campo magnético aplicado. O EMC tem sido alvo de muita investigação em diversos materiais tais como sais

paramagnéticos, metais lantanídeos ou compostos destes (intermetálicos), manganitas, supercondutores, etc, devido a sua possível aplicação no setor de refrigeração. Nessa direção, a busca por materiais com grandes variações na magnetização com a temperatura e o campo magnético tem crescido consideravelmente [60, 61, 62, 63, 64, 65, 66]. Ou seja, o EMC é pronunciado em regiões em que há mudança significativa da magnetização com a temperatura, ou seja, em faixas de temperatura onde ocorrem transições magnéticas do material (como exemplo: mudança de estado paramagnético para FM, AFM para FM).

Em essência, o EMC em sólidos é o resultado da variação de entropia devido ao acoplamento de um sistema de *spins* magnéticos presos a uma rede cristalina com o campo magnético externo. A entropia total  $S$  em função do campo magnético, onde o magnetismo é dado por um sistema de *spins* localizados (terras-raras), é dada pela soma das entropias eletrônica ( $S_E$ ), da rede ( $S_L$ ) e magnética ( $S_{mag}$ ), respectivamente [67, 68]. Entre as três, é a entropia magnética que depende fortemente do campo magnético aplicado  $H$ , enquanto geralmente  $S_E$  e  $S_L$  são praticamente independentes do campo [67, 68]. Por exemplo, se um campo magnético ao redor de um sólido magnético varia de  $H_1$  para  $H_2$ , ou seja por  $\Delta H = H_2 - H_1$ , então a entropia do sólido magnético em uma temperatura constante é reduzida ou aumentada por  $\Delta S_{mag}$ , e ambos  $\Delta S_E$  e  $\Delta S_L$  podem ser desprezíveis. Como exemplo vamos tomar o comportamento da entropia para o composto ErAgGa, mostrado na Figura 2.10 para os campos  $H_1 = 0$  e  $H_2 = 50$  kOe [61]. O efeito magnetocalórico numa dada temperatura  $\mathbf{T}$  é dado pela variação da entropia magnética isotérmica  $\Delta S_{mag}$  [67, 68]:

$$\Delta S_{mag}(T)_{T,\Delta H,P} = [S_{mag}(T, H_2) - S_{mag}(T, H_1)]_{T,P} = [S(T, H_2) - S(T, H_1)]_{T,P} \quad (2.39)$$

Portanto, a amplitude, o sinal e o comportamento de  $\Delta S_{mag,\Delta H,P}$  dependem das relações entre  $S(T, H_2)$  e  $S(T, H_1)$  em pressão constante. Para uma mudança de campo adiabática as entropias magnética, da rede e eletrônica devem se combinar de forma que a variação de entropia total seja nula, ou seja,  $\Delta(S_L + S_E) = -\Delta S_{mag}$ . O efeito magnetocalórico quando dado em função da variação adiabática da temperatura,

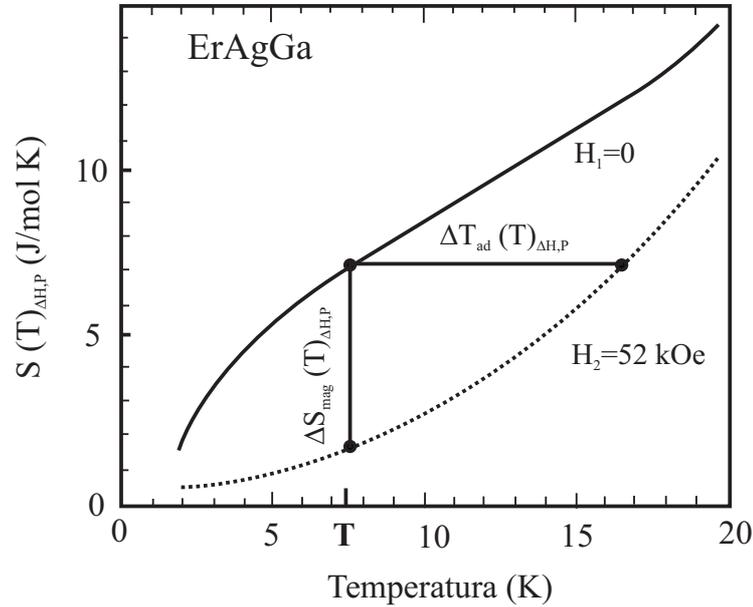


Figura 2.10: *Comportamento da entropia total do composto ErAgGa em campos magnéticos  $H_1 = 0$  (linha cheia) e  $H_2 = 52$  kOe (linha pontilhada). O efeito magnetocalórico em termos de ambos a variação de entropia magnética isotérmica,  $\Delta S_{mag}(T)_{\Delta H, P}$ , para uma dada temperatura  $T$ , e da variação de temperatura adiabática,  $\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H, P}$ , para uma dada temperatura, é mostrado como barras vertical e horizontal, respectivamente [61].*

$\Delta T_{ad}(T)_{\Delta H, P}$ , é também uma função da temperatura, e para um determinado  $\Delta H$  e uma dada temperatura  $T$ , é escrito como [67, 68]:

$$\Delta T_{ad}(T)_{T, \Delta H, P} = [T(S, T, H_2) - T(S, T, H_1)]_{S, P} \quad (2.40)$$

Logo, de acordo com (2.39) e (2.40), se o comportamento da entropia total de um sólido magnético é conhecido em função de ambas a temperatura e o campo magnético, então seu EMC é completamente caracterizado. A seguir, utilizaremos equações da Termodinâmica para relacionar o EMC com grandezas físicas mensuráveis em laboratório. O EMC pode ser obtido a partir de medidas de calor específico ou de magnetização, sendo que das primeiras é possível o conhecimento de  $\Delta S_{mag}$  e  $\Delta T_{ad}$ , e da segunda apenas  $\Delta S_{mag}$ .

Considere a segunda lei da Termodinâmica [69, 70]

$$dS(T, H)_P = \frac{C(T, H)_P}{T} dT \quad (2.41)$$

, onde  $C(T, H)_P$  é a capacidade térmica em pressão constante  $P$  e campo magnético  $H$ ;  $S(T, H)_P$  é a entropia total em pressão constante e na presença do campo  $H$ ;  $T$  é a temperatura absoluta. Assumindo que  $C(T, H)_P$  é medido em pressão constante na faixa de temperatura entre  $T_1$  e  $T_2$ , com  $T_2 > T_1$  e  $T_1 \rightarrow 0$ , e sob a aplicação de dois campos magnéticos  $H_1$  e  $H_2$  com  $H_2 > H_1$  e  $H_1 \rightarrow 0$ , podemos integrar (6.3) e escrever que:

$$S(T, H_1)_P = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T, H_1)_P}{T} dT \quad (2.42)$$

e

$$S(T, H_2)_P = \int_{T_1 \rightarrow 0}^T \frac{C(T, H_2)_P}{T} dT \quad (2.43)$$

Logo, considerando (2.39) e (2.40), temos:

$$\Delta S_{mag}(T, \Delta H)_P = \Delta S(T, \Delta H)_P = \int_0^T \frac{C(T, H_2) - C(T, H_1)}{T} dT \quad (2.44)$$

A variação adiabática da temperatura fica então dada por (2.45), que a partir de medidas de calor específico fica escrita como:

$$\Delta T_{ad}(T, \Delta H)_{T,P} = [T(S, T, H_2) - T(S, T, H_1)]_{S,P} = T \int_0^T \frac{C(T, H_2) - C(T, H_1)}{T} dT \quad (2.45)$$

O EMC obtido das medidas de magnetização tem como ponto de partida a equação termodinâmica de Maxwell [69, 70]

$$\left( \frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial M}{\partial T} \right)_{H,P} \quad (2.46)$$

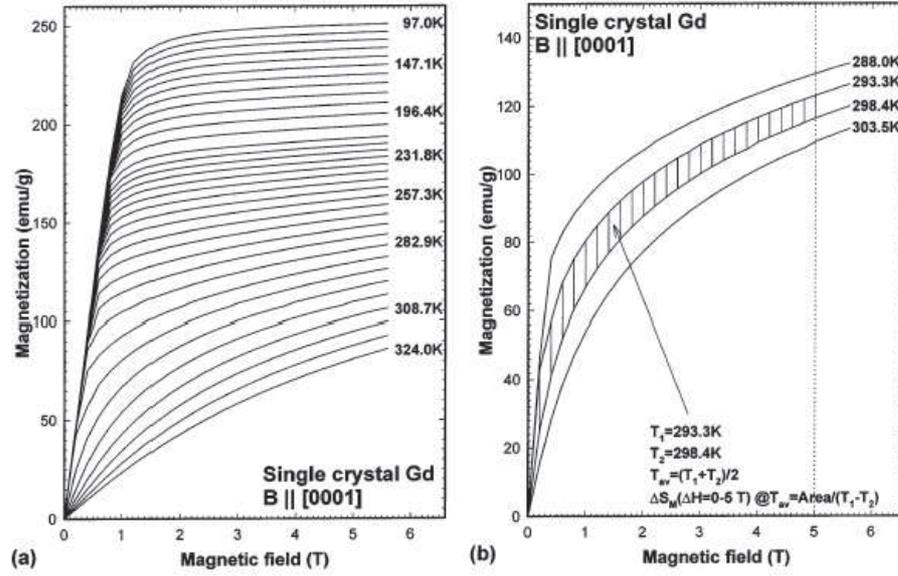


Figura 2.11: (a) Isotérmicas da magnetização de um monocristal de Gadolínio com o campo magnético paralelo ao eixo  $c$ . (b) Isotérmicas ilustrando como  $\Delta S_{mag}$  é extraído das curvas de magnetização [68].

Logo,

$$\Delta S = \Delta S_{mag}(T)_{\Delta H, P} = [S(H_2, T) - S(H_1, T)] = \int_{H_1}^{H_2} \left[ \frac{\partial M(H, T)}{\partial T} \right]_{H, P} dH \quad (2.47)$$

Integração analítica das equações do efeito magnetocalórico (2.44, 2.45 e 2.47) é impossível, uma vez que ambos a magnetização e o calor específico são dependentes do material e geralmente são funções desconhecidas da temperatura e do campo magnético. Logo, as integrais nestas equações são calculadas numericamente, dado o conhecimento detalhado das grandezas que compõem o integrando. Outro ponto é que estas relações não descrevem o EMC em sólidos com transições de fases de primeira ordem, onde as derivadas nas integrais são infinitas.

# Capítulo 3

## Técnicas experimentais

### 3.1 Introdução

As técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho foram: resistividade, susceptibilidade ac e magnetização. As medidas de transporte e susceptibilidade ac foram feitas num sistema comercial PPMS (*“Physical Property Measurement System”*), fabricado pela *Quantum Design* e localizado no Laboratório de Baixas Temperaturas (LBT) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Acoplado ao PPMS há um criostato que é resfriado com Hélio líquido, que com processo de bombeamento, permite medidas na faixa de temperatura  $1,9 K \leq T \leq 340,0 K$ . Foi no IF/UFRJ, utilizando-se o PPMS, que foi feita a caracterização das amostras *asp* e *hop*, definidas na introdução dessa Tese. As medidas de magnetização e resistividade na amostra Ru1222-Eu<sub>1,5</sub>Ce<sub>0,5</sub> foram feitas no Laboratório de Magnetismo (LABMAG) do CBPF. Para as medidas de magnetização utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante, o VSM (*“Vibration Sample Magnetometer”*). O sistema está instalado num criostato da *Oxford Instruments* que possui uma bobina supercondutora, permitindo assim medidas de 300 a 2 K com campos de 0 a 13 Tesla. O LABMAG também possui pontas de medidas de resistividade e susceptibilidade ac, que podem ser acopladas ao criostato, e foram utilizadas para caracterizar a amostra Ru1222-Eu<sub>1,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>. No decor-

rer desse capítulo, as técnicas de medidas usadas nesse trabalho serão comentadas com mais detalhes .

## 3.2 Resistividade

As medidas de resistividade foram realizadas no PPMS e no sistema da *Oxford Instruments* montado no Laboratório de Magnetismo (LABMAG) do CBPF, respectivamente. Em ambos os sistemas o método utilizado para a obtenção da resistividade foi o de quatro terminais, sendo a resistividade obtida a partir da lei de Ohm. Os contatos elétricos nas amostras foram feitos utilizando-se tinta/pasta prata.

## 3.3 Susceptibilidade ac

O princípio básico para as medidas de susceptibilidade AC no PPMS é o seguinte: a amostra é colocada no interior de uma bobina chamada de circuito primário, responsável pela geração de um campo magnético alternado excitador com amplitude e frequência variáveis. Um circuito secundário formado por bobinas detectoras é colocado de forma concêntrica a este. Assim, o sistema é calibrado de forma que o sinal induzido no secundário seja nulo quando não há amostra presente. O sistema de detecção síncrona da voltagem induzida garante uma alta sensibilidade a esta técnica:  $10^{-7} \text{ emu}$ .

O princípio teórico do sistema de medidas de susceptibilidade ac é o seguinte. Considere um campo aplicado da forma  $H(t) = H_0 \cos(\omega t)$  aplicado sobre a amostra. A magnetização fica então representada por [71]:

$$M(t) = M_0 \cos(\omega t - \phi) = M_0 \cos \phi \cos(\omega t) + M_0 \sin \phi \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

Repare que a última equação pode ser reescrita em notação complexa em termos da amplitude do campo excitador, a saber,  $M(t) = \chi H_0 e^{i\omega t}$ , sendo  $M = \chi H$ .  $\chi$  é a susceptibilidade complexa. Daí, se escrevemos:

$$\chi = \chi' + i\chi'' = \chi_0 e^{i\phi}, \quad (3.2)$$

onde  $\chi' = \chi_0 \cos(\phi_0)$  e  $\chi'' = i\chi_0 \sin(\phi_0)$

A componente real (ou em fase) descreve a parte indutiva da magnetização, enquanto a componente imaginária (defasada de  $90^\circ$ ) está relacionada a energia absorvida pelo material. Além disso, o sistema AC dispõe de medidas em para vários valores da frequência ( $f$ ), com  $10 \text{ Hz} \leq f \leq 10 \text{ kHz}$ , e da amplitude do campo AC ( $h_{ac}$ ), com  $0,01 \text{ Oe} \leq h_{ac} \leq 15 \text{ Oe}$ . O fato de podermos variar a frequência e a amplitude do campo AC de medida na técnica de susceptibilidade AC possibilita obter informações sobre processos dinâmicos no material em estudo.

## 3.4 Magnetização

### 3.4.1 PPMS

O método empregado para se medir a magnetização no PPMS é conhecido pelo nome de método de extração. Esse método é baseado na lei de indução de Faraday [53], a qual afirma que a magnetização é proporcional à força eletromotriz gerada pelo movimento de um material magnético ao longo de uma bobina. Pela Lei de indução de Faraday, a força eletromotriz induzida na bobina resultante de uma mudança de fluxo é:

$$V = -NA \frac{dB}{dt} \quad (3.3)$$

Que integrando fica,

$$-NA(B_f - B_i) = \int V dt \quad (3.4)$$

onde  $B_i$  e  $B_f$  são as induções magnética inicial e final. Sendo assim, a integral de  $V dt$  é proporcional a indução magnética.

A magnetização ou extração [72] consiste simplesmente em deslocar um material magnético através das bobinas de detecção e integrar o fluxo induzido, seguindo o princípio da Lei de Faraday. O sinal detectado por estas bobinas é proporcional a magnetização da amostra. O PPMS tem precisão de até  $10^{-4}$  emu.

### 3.4.2 VSM

No VSM, o método empregado envolve a indução de voltagem pela vibração da amostra, que é associada a uma película vibrante, num campo magnético. Uma variação de fluxo magnético  $\phi$  com o tempo é induzido nas bobinas de detecção. O fluxo pode ser calculado pelo teorema de reciprocidade [73] e é dado por:

$$\phi = \mu_0 M H_n V_{vol} \quad (3.5)$$

onde  $\mu_0$  é a constante de permeabilidade do vácuo,  $M$  a magnetização da amostra,  $H_n$  é o campo fictício normalizado das bobinas de detecção criado na posição da amostra se uma corrente unitária passasse nestas bobinas e  $V_{vol}$  o volume da amostra. A amostra vibra na direção  $z$  com velocidade  $v = dz/dt$ . A variação do fluxo magnético pode ser obtida como um voltagem nas bobinas detectoras [74, 75]. Daí,

$$E = -\frac{d\phi}{dt} = -\frac{d\phi}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} \quad (3.6)$$

com,

$$\frac{d\phi}{dz} = 2\pi f G \sigma \quad (3.7)$$

e

$$\frac{dz}{dt} = A \cos(\omega t) \quad (3.8)$$

$E$  é a voltagem induzida pela amostra,  $f$  a frequência de vibração da amostra,  $A$  a amplitude de vibração senoidal,  $G$  é um fator relacionado à geometria do gradiômetro e  $\sigma$  é o momento magnético da amostra. O VSM tem precisão de até  $10^{-4}$  emu.

# Capítulo 4

## Propriedades supercondutoras intergranulares do sistema

### $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ (Ru1222-Gd)

#### 4.1 Introdução

Como pode-se perceber ao ler o capítulo 1 ou boa parte da literatura dos RC [8], o tipo de coexistência da ordem ferromagnética de longo alcance, seja ela espacial ou não, gerada pelos momentos magnéticos do Ru e o estado supercondutor nos RC têm sido alvo de intenso estudo desde a descoberta desses compostos. Dentre as diversas questões em discussão, a relação entre as propriedades de transporte e o magnetismo continua recebendo muita atenção. Contudo, existem apenas alguns trabalhos sobre as propriedades intergranulares, que exibem características bastante interessantes. Por exemplo, a larga transição supercondutora na resistividade,  $\Delta T_{SC} \sim 15\text{-}20$  K, observada em amostras cerâmicas de Ru1222 de boa qualidade, tem sido explicada em termos de uma forte contribuição intergranular, e em termos de um quadro de formação

espontânea de vórtices nos grãos [15, 76]. Esses dois últimos resultados foram evidenciados por medidas de resistividade elétrica ac com frequência na região das microondas em amostras em pó dispersas em resina de *epoxy* [77]. Outra característica distinta é a redução abrupta na taxa de supressão da energia de ativação intergranular com o aumento do campo magnético aplicado, observada para  $H = 0,1$  kOe em amostras policristalinas do tipo Ru1212 através de um estudo de curvas características *I versus V* [16]. Este último comportamento foi atribuído a uma transição tipo *spin-flop* da subrede do Ru, que por sua vez, leva a um decréscimo do campo local efetivo nas junções. Além disso, um trabalho preliminar sobre curvas I-V em amostras Ru1222 [76, 78] sugere que os baixos valores reportados para a densidade de corrente crítica intergranular são possivelmente relacionados com o comportamento magnético dessa grandeza, indicando a necessidade de mais investigações para esclarecer esse ponto.

O pico relativo a transição SC intergranular, como determinado pela derivada das curvas de resistividade, é bastante intenso e estreito nos rutenatos-cupratos [15]. O pico intergranular aumenta de amplitude com a aplicação de campo magnético, como consequência de um processo de travamento de fase, que é alargado com a temperatura, e se desenvolve numa ampla distribuição de junções de boa qualidade. Esse comportamento difere consideravelmente dos cupratos de alta temperatura [15]. Esses comportamentos para os RC têm sido interpretados como uma consequência do efeito da magnetização do Ru sobre os contornos dos grãos (junções), de forma que a percolação da supercondutividade intergranular ocorre apenas através de junções de boa qualidade [15]. Estes resultados evidenciam claramente que a magnetização do Ru afeta consideravelmente a conectividade da rede de junções entre os grãos. Logo, se esta única característica muda a essência das propriedades supercondutoras intergranulares dos RC em comparação com os supercondutores convencionais de alta  $T_{SC}$  é ainda uma questão aberta. Portanto, uma determinação quantitativa dos parâmetros que caracterizam o acoplamento intergranular nestes compostos ainda está faltando.

A técnica de medida de susceptibilidade ac tem sido usada por pesquisadores no mundo todo para caracterizar as propriedades intergranulares de supercondutores de

alta temperatura desde a sua descoberta [79, 80, 81]. Nos anos de 1989 e 1990, K. H. Müller [47, 48] propôs modelos que descreveram o comportamento das componentes real ( $\chi'_{ac}$ ) e imaginária ( $\chi''_{ac}$ ) da susceptibilidade ac ( $\chi_{ac} = \chi'_{ac} + \chi''_{ac}$ ) com a temperatura (T), a amplitude ( $h_{ac}$ ) e a frequência ( $f$ ) do campo ac aplicado. Estes trabalhos, juntamente com muitos outros [49, 57], mostraram que se um termo de *flux creep* for adicionado a densidade de corrente crítica na equação de estado crítico [eq.(2.1)] os comportamentos de  $\chi'_{ac}$  e  $\chi''_{ac}$  com T,  $h_{ac}$  e  $f$  eram explicados. Desde então, esses modelos têm sido aplicados e melhorados e são tidos como fortes ferramentas para cálculo e descrição dos parâmetros intergranulares e intragranulares de supercondutores de alta  $T_{SC}$ . Neste capítulo, nós usamos as propostas básicas de K. H. Müller [47] e Nikolo e Goldfarb [56] para calcular as propriedades supercondutoras intergranulares de duas amostras de  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , oxigenadas em pressões 1 atm e 50 atm, rotuladas como *AOP1* (amostra oxigenada em pressão de 1 atm) e *AOP50* (amostra oxigenada em pressão de 50 atm), respectivamente. A oxigenação em alta pressão afeta consideravelmente as propriedades supercondutores dos RC, que são compostos tipo *underdoped* [1, 12, 82]. Como o tratamento em alta pressão de oxigênio afeta os parâmetros intergranulares dos RC é também um outro ponto em aberto. O objetivo principal do trabalho desse capítulo é verificar a influência da magnetização do Rutênio (Ru) sobre estas propriedades intergranulares, através de uma comparação com o composto Y123. Uma interessante previsão dos modelos de K. H. Müller [47] e Nikolo e Goldfarb [57] é que a dependência de  $\chi''_{ac}$  com a frequência é realçada com os decréscimos do tamanho médio de grão e da densidade de corrente crítica intergranular [48]. De acordo com García e outros [15], o tamanho médio de grão do sistema  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  é da ordem de  $R_g \approx 1 \mu m$ , um valor bem menor que aquele reportado para as amostras de Y123 ( $\sim 7 - 10 \mu m$ ). Portanto, uma vez que é esperado que a rede de junções seja afetada consideravelmente pela magnetização do Ru proveniente dos grãos, esses compostos mostram-se muito adequado para a realização desses estudos.

A Figura 4.1 apresenta as curvas da componente real da susceptibilidade ac (prin

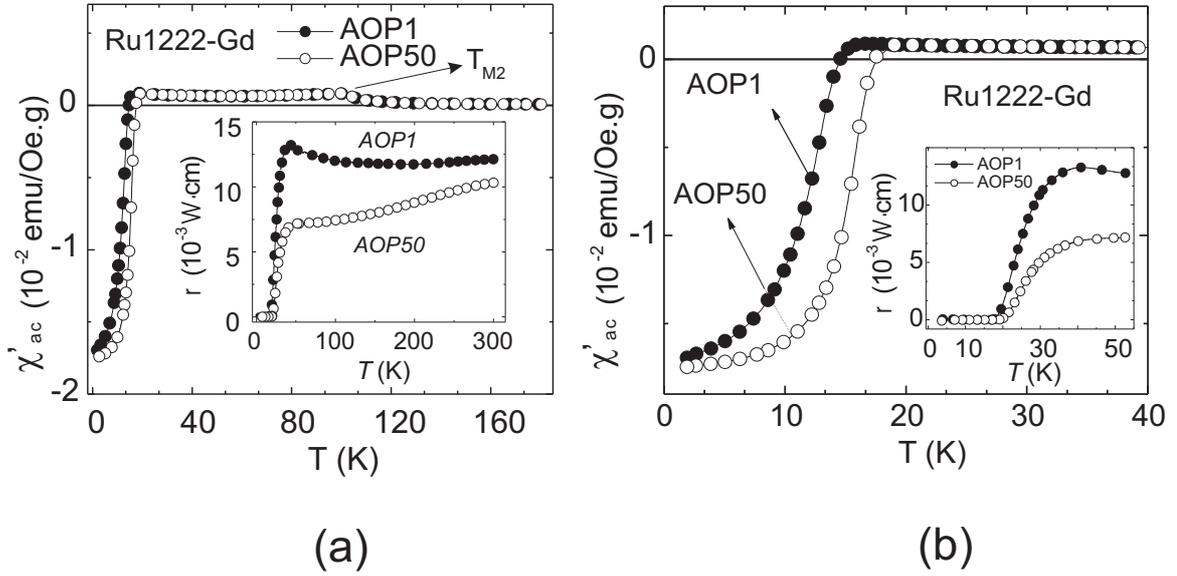


Figura 4.1: (a) (principal) Gráfico da componente real da susceptibilidade ac ( $\chi'_{ac}$ ) versus a temperatura, na faixa  $2 \leq T \leq 180K$ , com campo magnético DC aplicado nulo, para as amostras de  $RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$  AOP1 e AOP50. A medida foi feita com os parâmetros  $h_{ac} = 0,01Oe$  e  $f = 5kHz$ . (Inset) Gráfico da resistividade ac ( $\rho$ ) versus a temperatura, na faixa  $2 \leq T \leq 300K$ , com campo magnético DC aplicado nulo, para as amostras de  $RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$  AOP1 e AOP50. (b) Quadro da Figura (a) nas escalas de temperatura  $2 \leq T \leq 40K$ , para a susceptibilidade (principal), e  $2 \leq T \leq 55K$ , para a resistividade (inset). Em todas as curvas dos quadros (a) e (b) as linhas desempenham o papel de guia para os olhos

principal) e da resistividade (inset) em função da temperatura, com campo DC aplicado nulo, para as amostras AOP1 e AOP50. Da Figura 4.1a (principal) podemos observar a transição tipo FM em  $T_{M2} \sim 100K$  e a transição para o estado supercondutor em  $T \sim 20K$ . A transição para o estado tipo FM não é afetada com o tratamento em alta pressão de oxigênio quando comparamos as duas amostras, conforme pode ser observado das medidas de  $\chi'_{ac}$ . Já o estado supercondutor, em especial a nucleação desse estado, é afetado consideravelmente. Dos dados de  $\chi'_{ac}$  (quadros principais das Figuras 4.1a e 4.1b) pode-se observar uma redução na temperatura de mudança para

o estado supercondutor, de aproximadamente  $3K$ , para a amostra tratada em alta pressão *AOP1*. Também desses dados podemos observar a redução da largura da transição supercondutora. Dos dados de resistividade ac ( $\rho$ ) (*Insets* das Figuras 4.1a e 4.1b) também observamos o acréscimo em  $T_{SC}$  e a diminuição da largura da transição supercondutora para a amostra tratada em alta pressão de  $O_2$ . Além disso, ocorre um decréscimo nos valores absolutos de  $\rho$  para essa amostra. Na região de estado normal (não supercondutor), a  $\rho$  da amostra *AOP50* tem a linearidade realçada conforme mostrado no inset da Figura 4.1a. Todas estas características estão de acordo com amostras de boa qualidade estudadas e reportadas em trabalhos anteriores [20, ?].

## 4.2 Estudo do pico de $\chi''_{ac}$ com a frequência e amplitude do campo ac

Para estudar o comportamento do pico da componente imaginária da susceptibilidade magnética ac,  $\chi''_{ac}$ , em função da frequência  $f$  e da amplitude do campo magnético aplicado  $h_{ac}$  nas amostras *AOP1* e *AOP50*, foram feitas diversas medidas de  $\chi''_{ac}$  em função da temperatura para diferentes amplitudes de campos  $h_{ac}$  e diferentes frequências  $f$ . Antes de serem levadas ao criostato do PPMS para estas medidas, as amostras foram cortadas na forma de barra com dimensões próximas de  $10,0 \times 1,7 \times 1,7 \text{ mm}^3$ . As amplitudes e frequências do campo AC usadas foram, respectivamente,  $h_{ac} = 0,03, 0,1, 0,310e$  e  $10e$  (só para a amostra *AOP50*) e  $f = 10$  (também apenas para a amostra *AOP50*),  $35, 100, 350, 1000, 3500$  e  $10000 \text{ Hz}$ <sup>1</sup>. Para  $f = 1 \text{ kHz}$  também foram medidas curvas com  $h_{ac} = 0,01, 3$  e  $100e$ . A Figura 4.2 mostra um gráfico típico da susceptibilidade ac em um supercondutor. A medida foi feita na amostra *AOP1* de Ru1222-Gd. Nas curvas das Figuras 4.2a e 4.2b podemos obser-

---

<sup>1</sup>Como veremos mais a frente, o pico de  $\chi''_{ac}(T, F, h_{ac})$  se desloca para mais baixos valores de temperatura com a diminuição da frequência. Como o  $T_{SC}$  da amostra *AOP50* é maior do que para a amostra *AOP1*, foi possível observar o pico em  $\chi''_{ac}(T, F, h_{ac})$  para  $f = 10 \text{ Hz}$  para a amostra oxigenada sob alta pressão.

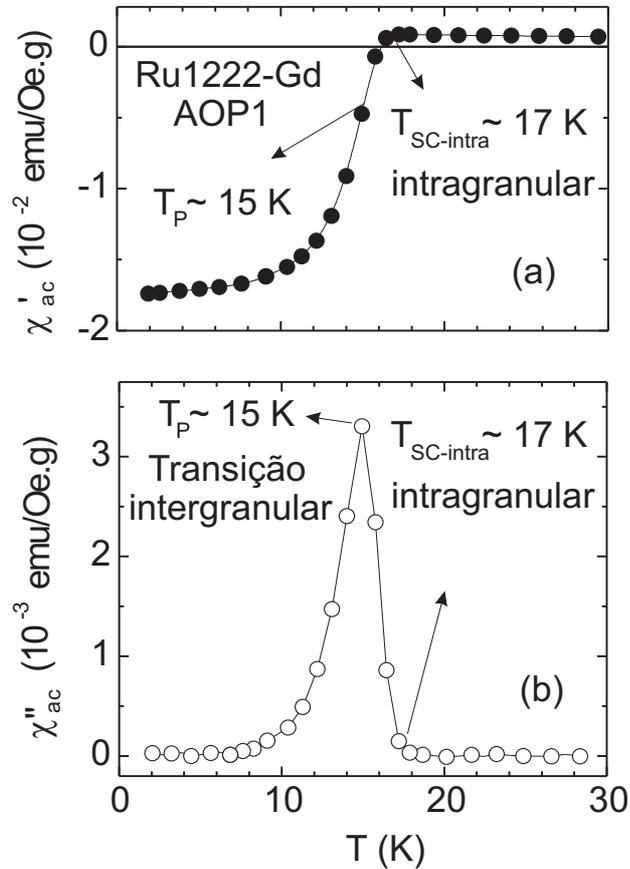


Figura 4.2: (a) Componente real de  $\chi_{ac}$  ( $\chi'_{ac}$ ) versus a temperatura para a amostra AOP1 de Ru1222-Gd. Em destaque as temperaturas de transição intragranular ( $T_{SC-intra}$ ) e intergranular ( $T_P$ ). (b) Componente imaginária de  $\chi_{ac}$  ( $\chi''_{ac}$ ) versus a temperatura da mesma amostra. Em destaque a temperatura de transição intergranular ( $T_P$ ). A medida foi feita com  $h_{ac} = 0,01$  Oe e  $f = 5$  kHz. As linhas em ambos os quadros desempenham o papel de guia para os olhos.

var as temperaturas de transição intragranular ( $T_{SC-intra}$ ) e intergranular ( $T_P$ ). A  $T_{SC-intra}$  está associada ao aparecimento de volume supercondutor no interior dos grãos. Na curva de  $\chi''_{ac}(T)$  ela é determinada, a grosso modo, como a temperatura a partir da qual  $\chi''_{ac}(T)$  deixa de ser zero (com o resfriamento do sistema). A temperatura de transição intergranular  $T_P$  é a abscissa do ponto de máximo de  $\chi''_{ac}(T)$  (Figura 4.2b) e está associada a percolação máxima de um grande número de junções

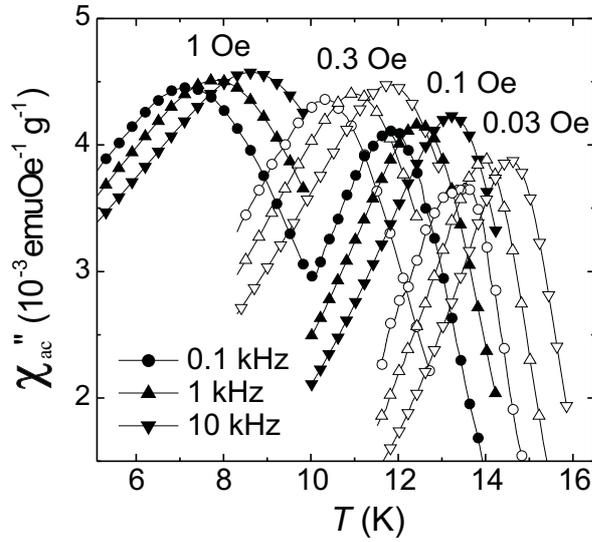


Figura 4.3:  $\chi''_{ac}$  versus a temperatura para a amostra *AOP1*, com  $h_{ac}$  igual a 1, 0,3, 0,1 e 0,03 Oe (da esquerda para direita) e  $f$  igual a 0,1, 1 e 10 kHz para cada valor de  $h_{ac}$ . As linhas desempenham o papel de guia para os olhos.

entre os grãos supercondutores. junções que se tornaram supercondutoras. As temperaturas  $T_{SC-intra}$  e  $T_P$  também podem ser determinadas numa curva de  $d\chi''_{ac}(T)/dT$ . Da mesma forma que na curva da componente imaginária de  $\chi_{ac}(T)$ , a  $T_{SC-intra}$  é determinada, a grosso modo, como a temperatura a partir da qual  $d\chi'_{ac}(T)/dT$  deixa de ser zero (com o resfriamento do sistema). A temperatura de transição intergranular  $T_P$  é a abscissa associada ao ponto de inflexão da curva de  $\chi'_{ac}(T)$ .

A Figura 4.3 mostra diversas curvas de  $\chi''_{ac}$  em função da temperatura para várias amplitudes e freqüências de campo ac para a amostra *AOP1*. Elas fazem parte do conjunto de curvas experimentais medidas para realização do estudo do comportamento do pico de  $\chi''_{ac}$  com  $f$  e  $h_{ac}$  nas amostras *AOP1* e *AOP50*. Vê-se claramente que no intervalo de freqüência 100 Hz – 10 kHz o pico de  $\chi''_{ac}$  tem uma variação  $\Delta T_P \approx 2K$ , um valor 5 vezes maior (aproximadamente) do que aquele reportado para o Y123 [ $\Delta T_P(Y123) \approx 0,4K$ ] [48]. Um mesmo comportamento foi observado para as curvas de  $\chi''_{ac}(T)$  para a amostra *AOP50*.

Em 1989, o trabalho de Nikolo e Goldfarb [56] propôs a seguinte definição para a energia de ativação  $E_a$  das linhas de vórtices ancoradas:

$$(f/f_0) = e^{-E_a/K_B T}, \quad (4.1)$$

onde  $f$  é a frequência do campo aplicado,  $f_0$  é uma frequência de ajuste com valores na faixa  $10^7 - 10^{12} Hz$  para os cupratos de alta temperatura,  $E_a$  seria a “energia de ativação”,  $k_B$  a constante de Boltzmann. Segundo Nikolo e Goldfarb [56], a ativação das linhas de campo obedeceria uma função tipo *Arrhenius*. A consideração baseada no modelo de *flux creep* (Cap. 2) parece razoável, pois no estado crítico o termo de salto do vórtice contra o sentido do gradiente de campo [veja eq.(2.27), segundo termo] pode ser desprezado e a eq.(4.1) parece ser aplicável naturalmente. Mais tarde foi provado que  $E_a$  não pode ser considerada a energia de ativação dos pacotes de vórtices [48], mas mesmo assim o uso da eq.(4.1) é de extrema importância e permite calcular a energia de ancoramento no limite de campo e temperatura nulos, como será mostrado mais adiante. O gráfico da Figura 4.4 pode ser usado para determinar  $E_a$  como função do campo magnético de prova  $h_{ac}$ . Calculando as temperaturas dos picos<sup>2</sup>, definidas como  $T_P$ , a partir das curvas de  $\chi''_{ac}$  vs  $T$  poderemos construir os gráficos de  $\ln(f)$  vs  $(1/T_P)$  para os diferentes valores de  $h_{ac}$  (veja Figura 4.4). Os coeficientes angulares das curvas deste gráfico fornecem os valores de  $E_a$  para diferentes  $h_{ac}$ . Com o gráfico de  $h_{ac}$  em função de  $E_a$  poderemos calcular o potencial de ancoramento, como demonstrado na próxima seção. Embora os dados de  $\ln(f)$  vs  $(1/T_P)$  da amostra *AOP50* não estejam sendo mostrados, o comportamento é idêntico aqueles para a amostra *AOP1*, sendo diferentes apenas nos valores de  $T_P$ .

---

<sup>2</sup>As temperaturas  $T_P$  dos picos de  $\chi''_{ac}$  vs  $T$  foram obtidas precisamente ajustando um polinômio de 2º grau numa faixa de temperatura  $T_P < T < T_P$  e tomando  $T_P$  como a temperatura do máximo do polinômio.

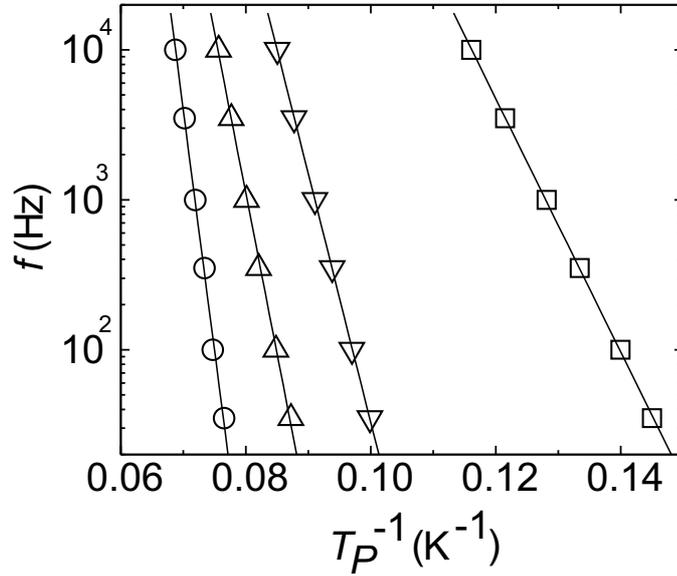


Figura 4.4:  $\ln(f)$  versus  $(1/T_p)$  para a amostra AOP1 com  $h_{ac}$  (da esquerda para direita) igual a 0,03, 0,1, 0,3 e 1 Oe. As linhas são ajustes com a função  $\ln(f/f_0) = -E_a/K_B T_p$ .

### 4.3 Potencial de ancoramento

Para cálculo das propriedades intergranulares utilizando-se os modelos propostos por K. H. Müller [47] e Nikolo e Goldfarb [56] é necessário aproximar a barra da amostra AOP1 por uma barra supercondutora longa formada de grãos quadrados separados por regiões intergranulares, como mostra a Figura 4.5. Desta figura temos as seguintes considerações: os centros de ancoramento devem ser localizados entre as quinas dos grãos adjacentes [84]; o volume de cada centro de ancoramento, definido como  $V_P$ , é assumido conter apenas um único *quantum* de fluxo  $\Phi_0$ . Com estas considerações podemos escrever o volume do pacote de campo  $V_P$  como:

$$V_P = 2\bar{R}_g \frac{\Phi_0}{|B|}, \quad (4.2)$$

onde  $B$  é a densidade de fluxo local e  $\bar{R}_g$  representa o diâmetro médio dos grãos.

Em seu trabalho em 1989, K. H. Müller [47] provou que a definição de energia de ativação de vórtices,  $E_a$ , feita por Nikolo e Goldfarb [56] não estava correta, mas

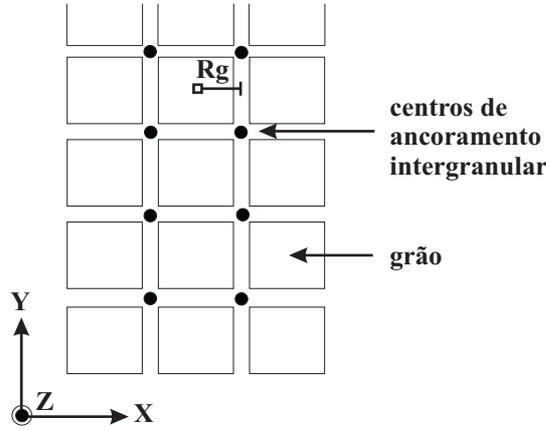


Figura 4.5: Representação de uma barra supercondutora com grãos cúbicos de dimensão  $R_g$  e centros de ancoramento intergranulares de linhas de fluxo, em um arranjo regular de junções Josephson [48].

mostrou que  $E_a$  do limite de  $h_{ac} \rightarrow 0$  seria uma boa aproximação da energia de ancoramento para  $T = 0$  e  $h_{ac} = 0$ . Para isso, K. H. Müller [47] considerou o modelo de Bean com um termo de *flux creep* adicionado [eq.(2.32)]. No caso de penetração total de campo, que ocorre quando  $\chi''_{ac}$  tem um máximo em  $T_p$ , a eq.(2.32) pode ser integrada no intervalo  $0 \leq x \leq a/2$  para o caso de uma barra de largura  $a$ , como mostra a Figura 2.3 do Cap. 2 (considere  $d = a$  nessa figura). Logo,

$$\int_0^{h_{ac}} dH = \int_0^{a/2} [J_c(T_p) + bT_p \ln f/f_0] dx \Rightarrow h_{ac} = [J_c(T_p) + bT_p \ln f/f_0] a/2, \quad (4.3)$$

onde  $b = k/2\bar{R}g^2\Phi_0$ . Da última equação (direita) pode-se escrever que:

$$\frac{1}{T_p} = \frac{J_c(0)/T_C - b \ln 1/f_0}{J_C(0) - 2h_{ac}/a} - \frac{b \ln f}{J_C(0) - 2h_{ac}/a} \quad (4.4)$$

Considerando a definição da eq.(4.1), a partir da eq.(4.3), temos uma expressão para  $E_a$ :

$$E_a = k \frac{J_C(0) - 2h_{ac}/a}{b} \quad (4.5)$$

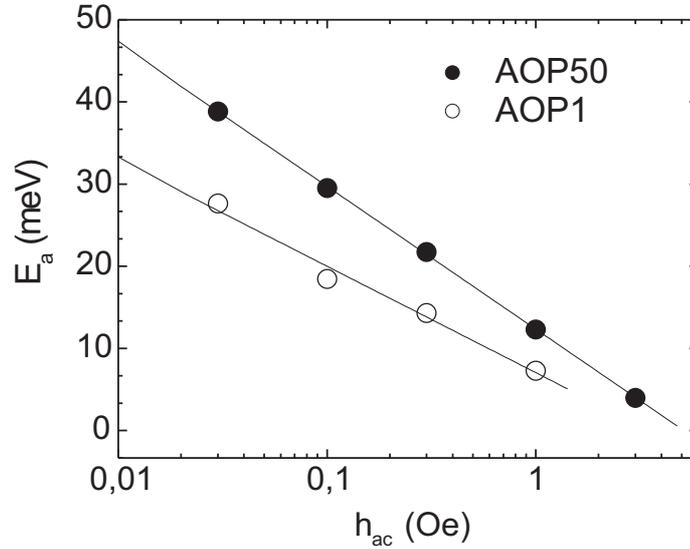


Figura 4.6: Gráfico de  $E_a$  versus  $h_{ac}$  para as amostras AOP1 e AOP50. As linhas sobre os pontos experimentais são resultados dos ajustes lineares aparentes feitos com o programa *Origin*.

Repare que  $E_a$  na equação acima não depende da frequência de ajuste  $f_0$ .

No intuito de relacionar  $E_a$  com o potencial de ancoramento  $U$ , expressamos  $V_P$  na eq.(4.2) como  $V_P = 2\bar{R}_g\Phi_0/|B| \simeq 2\bar{R}_g\Phi_0/h_{ac}$ . Da eq.(2.3) escrevemos que  $J_C(0) = F_P(0)/(\mu_0 h_{ac}/2)$ . Isto resulta em:

$$E_a \simeq V_P d [F_P(0) - \mu_0 h_{ac}^2 / a], \quad (4.6)$$

onde  $d$  é a meia-largura do potencial de ancoramento. Portanto,

$$E_a(T_P) \simeq U(T=0, h_{ac}) - J_C(T_P) \mu_0 h_{ac} V_P a / 2 \quad (4.7)$$

A eq.(4.6) permite o cálculo de  $U(0,0)$  no limite em que  $h_{ac} \approx 0$ . Do gráfico de  $E_a$  vs  $h_{ac}$ , que pode ser obtido dos ajustes com a eq.(4.1) das curvas da Figura 4.4, pode-se finalmente calcular o potencial de ancoramento  $U_{Ru}(0,0)$  dos RC de fórmula química  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , rotulados nesse trabalho como *AOP1* e *AOP50*. O gráfico de  $E_a$  vs  $h_{ac}$  com os dados das duas amostras está disposto na Figura 4.6. Um

procedimento comum a todos os trabalhos que investigaram o valor do potencial de ancoramento  $U(0,0)$  em cupratos convencionais é tomar  $U(0,0)$  como a extrapolação da curva de  $E_a$  vs  $\ln(h_{ac})$  para  $h_{ac} \sim 0,010e$  [48, 56, 49]. Os ajustes nas curvas de  $E_a$  vs  $\ln(h_{ac})$  são ajustes lineares aparentes, feitos numericamente através do programa *Origin*. Logo, para as duas amostras, temos:

$$U_{Ru}(0,0) \simeq E_a(T_P, h_{ac} \approx 0) \simeq 33meV \quad (\text{amostra AOP1}) \quad (4.8)$$

$$U_{Ru}(0,0) \simeq E_a(T_P, h_{ac} \approx 0) \simeq 48meV \quad (\text{amostra AOP50}) \quad (4.9)$$

Estes valores para os potenciais de ancoramento, no limite em que  $T \rightarrow 0$  e  $h_{ac} \rightarrow 0$ , são aproximadamente 360 e 250 vezes menores do que aquele para o Y123, a saber,  $U(0,0)_{Y123} \simeq 12 eV$  [48, 49].

## 4.4 Corrente crítica

Para calcular a densidade de corrente crítica consideramos a equação geral de estado crítico [eq.(2.1) e/ou eq.(2.3)]:

$$\frac{dH(x)}{dx} = J_C(T, H) = \frac{F_p}{|B(x)|} \quad (4.10)$$

De acordo com o modelo de *flux creep*,  $F_p$  é dada por [39, 46, 57]:

$$F_p = (1/dV_b) (U(H, T) + kT \ln(f/f_0)) \quad (4.11)$$

Inserindo a eq.(4.10) na eq.(4.9) e tomando os limites  $T \rightarrow 0$  e  $h_{ac} \rightarrow 0$  poderemos calcular  $J_C(0,0)$ . Logo,

$$\begin{aligned} J_C(T, H) &= \frac{1}{V_b d|B(x)|} \left[ U(H, T) + kT \ln(f/f_0) \right] \\ &= \frac{1}{2Rg^2 \Phi_0} \left[ U(H, T) + kT \ln(f/f_0) \right], \end{aligned} \quad (4.12)$$

onde foi considerado a definição de  $V_b$  na eq.(4.2). A meia largura do potencial de ancoramento  $U$ , dada por  $d$ , foi igualada a  $\bar{R}_g$ . Portanto,

$$J_C(0, 0) = \lim_{(T \rightarrow 0, H \rightarrow 0)} J_C(H, T) = \frac{U(0, 0)_{Ru}}{2\bar{R}_g^2 \Phi_0} \quad (4.13)$$

Utilizando o resultado para  $U(0, 0)_{Ru}$  da seção 4.3, eq.(4.8), e o valor de  $\bar{R}_g \sim 1\mu m$ , tamanho médio do grão obtido de imagens de SEM (para maiores detalhes veja a referência [15]), podemos determinar a densidade de corrente crítica intergranular  $J_{CRu}(0, 0)$  para os compostos de  $RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$ , *AOP1* e *AOP50*. Então:

$$J_C(0, 0)_{Ru} \simeq 110 A/cm^2 \quad (AOP1) \quad (4.14)$$

$$J_C(0, 0)_{Ru} \simeq 160 A/cm^2 \quad (AOP50) \quad (4.15)$$

Este valor para  $J_C(0, 0)_{Ru}$  representa um decréscimo de quase seis vezes quando comparado com o valor de  $J_{C-Y123}(0, 0) \approx 700 A/cm^2$  intergranular para o Y123 [57].

## 4.5 Campo de penetração total e comprimento de penetração de London

O campo de penetração total em regime de temperatura nula,  $H^*(T=0)$ , é obtido do gráfico de  $T_P$  em função de  $h_{ac}$ , extrapolando para o valor de  $h_{ac}$  para qual têm-se  $T_P = 0$ . Para as nossas amostras *AOP1* e *AOP50*, as curvas estão dispostas na Figura 4.7 com  $f = 1$  kHz. Um ajuste polinomial (linha sólida) sobre os dados permite a extraplação para  $h_{ac}(T_P=0)_{AOP1} = 5$  Oe e  $h_{ac}(T_P=0)_{AOP50} = 6$  Oe para as amostras *AOP1* e *AOP50*, respectivamente. Este é o campo de penetração total  $H^*(0)$  das amostras do tipo  $RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$  na forma de barra em  $T = 0$  e  $f = 1$  kHz.

O comprimento de penetração de London a temperatura zero,  $\lambda_L(T = 0)$ , pode ser obtido por uma aproximação alternativa dentro do quadro do modelo de estado

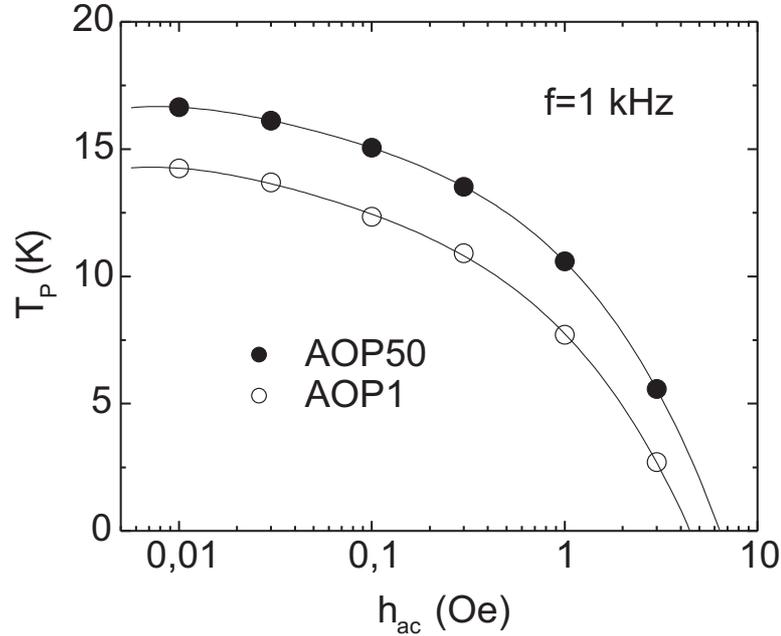


Figura 4.7: Gráfico de  $T_P$  versus  $h_{ac}$  para as amostras AOP1 e AOP50. A linha representa um ajuste polinomial aparente, de grau 4, feito pelo programa Origin.

crítico, e com o valor de  $J_C(0, 0)_{Ru}$ . A eq.(4.10) pode ser reescrita como

$$dH(x)/dx = J_C(0, T) \frac{H_0/2}{|H(x)| + H_0/2} + \frac{kT}{2R_g^2 \Phi_0} \ln \frac{f}{f_0} \quad (4.16)$$

onde a dependência de  $J_C$  no campo magnético local  $H(x)$  é modelado por uma expressão tipo Kim do padrão de Fraunhofer associada com a distribuição de junções de alta qualidade no policristal.  $H_0 = \Phi_0 / \mu_0 A_J$ , onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do espaço livre,  $A_J = 2R_g [2\lambda_L(T)]$  é a área da junção penetrada pelo campo. Avaliando esta última equação para a condição de penetração total do campo ac em  $T = 0$  e integrando a mesma ao longo da barra nós temos:

$$-\frac{H^{*2}(0)}{2H_0(0)} - H^*(0) + J_C(0, 0)_{Ru} \left(\frac{a}{2}\right) = 0 \quad (4.17)$$

onde  $a$  é a largura da barra.

Para calcular  $\lambda_L(T=0)$  nós consideramos os seguintes valores para os parâmetros da eq.(4.15):  $J_C(0, 0)_{Ru}=110$  A/cm<sup>2</sup>,  $R_g = 1$   $\mu$ m [15],  $H^*(0) = 5$  Oe, and  $a = 1,7$  mm. Daí nós obtemos  $\lambda_L(0) = 2,2$   $\mu$ m, que concorda muito bem com o valor  $\lambda_L(5$  K) = 1,8  $\mu$ m publicado por Xue e outros e obtido através da dependência do tamanho de partícula da componente real da susceptibilidade [18] em amostras cerâmicas de Ru1222 com uma temperatura de transição intragranular  $T_{SC} = 17$  K (próxima ao valor de nossa amostra, a saber,  $T_{SC} = 22$  K).

## 4.6 Campo médio local do Ru nas junções

Uma estimativa de  $H_{Ru}$  para o RuSr<sub>2</sub>Gd<sub>1,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> pode ser feita usando o valor reportado da densidade de corrente crítica intergrão do composto irmão isomorfo não magnético NbSr<sub>2</sub>Gd<sub>1,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> (Nb1222), a saber,  $J_{C\ Nb} = 1545$  A/cm<sup>2</sup> at  $T = 5$  K [38]. Assumindo propriedades supercondutoras similares e mantendo o modelo de estado crítico tipo Kim para a dependência de  $J_C$  com o campo magnético local:

$$J_C(H_{ext}, T = 0)_{Ru} = J_C(H_{ext} = 0, T = 5K)_{Nb} \times \left[ \frac{H_0/2}{|H(x) + H_{Ru}| + (H_0/2)} \right] \quad (4.18)$$

onde  $H(x)$  e  $H_{Ru}$  devem ser adicionados tomando em consideração as orientações relativas deles. Avaliando a eq.(4.16) para  $H_{ext} = h_{ac} = 0$  e tomando  $\lambda_L(0) = 2.2$   $\mu$ m e  $R_g = 1$   $\mu$ m, ou seja,  $H_0(0) = 2.3$  Oe, e  $J_C(0, 0)_{Ru} = 110$  A/cm<sup>2</sup>, nós temos  $H_{Ru} \cong 15$  Oe.

## 4.7 Discussão dos resultados

O deslocamento de 05 vezes da temperatura do pico  $\Delta T_P$  devido a variação da frequência na amostra de RuSr<sub>2</sub>Gd<sub>1,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>10</sub> em comparação com o Y123, que tem  $\Delta T_{P-Y123} \sim 0.4$  K [48] para o mesmo intervalo  $\Delta f$  confirma as previsões comentadas na

introdução desse trabalho, em que a dependência com a frequência de  $\chi''_{ac}$  é realçada com a redução do tamanho médio de grão e da densidade de corrente crítica intergranular. Também é importante comentar que  $H^*(0)$  para o  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  é reduzido por um fator de 04 (quatro) quando comparado com o resultado para o Y123 [ $H^*(0)_{\text{Y123}} = 20$  Oe] para  $f = 1$  kHz [58], o que indica uma fraca conectividade intergranular. A microestrutura densa e bem conectada, observada nas imagens de SEM [15], indicam que este fraco acoplamento intergranular não é relacionado as pequenas áreas de contato entre os grãos. O deslocamento de  $T_P$  no gráfico de  $\chi''_{ac}$  (Figura 4.3) com a frequência pode ser explicado da seguinte maneira: enquanto a frequência é aumentada, os vórtices intergranulares têm menos tempo para serem arrastados na rede de ancoramentos dentro do supercondutor durante cada ciclo. Então, no intuito de se obter a condição de penetração total, uma densidade de força de ancoramento mais fraca é necessária para compensar um arrastamento menos eficiente. Uma vez que a densidade de força de ancoramento enfraquece com o aumento da temperatura,  $T_P$  deve aumentar com o aumento da frequência.

Outro ponto que é importante comentar é sobre as peculiaridades apresentadas pelo comprimento de penetração intragranular de London nos rutenatos-cupratos. Já foi mostrado para o Ru1222 que a densidade de superfluido intragranular  $1/\lambda_L^2$  não segue a correlação linear com  $T_{SC}$ , observada nos cupratos homogêneos [18]. Também foi encontrado que  $\lambda_L$  é bastante sensível a pressão parcial de oxigênio durante o tratamento final de preparação das amostras, variando entre  $0.4 \mu\text{m}$  ( $T_{SC} = 40$  K) and  $1.8 \mu\text{m}$  ( $T_{SC} = 17$  K) [18]. Para o Ru1212, amostras com temperaturas de transição intragranular maior do que 20 K mostram  $\lambda_L$  em 5 K tão grande quanto  $2\text{-}3 \mu\text{m}$  [?]. Assim, existe uma certa incerteza no valor exato de  $\lambda_L$  ao se fazer a comparação com o resultado que obtivemos. Mas o que chama bastante a atenção é que o uso de uma outra aproximação para calcular  $\lambda_L(0)$  a partir do resultado de  $J_C(0,0)$  valida este último resultado. Outro ponto interessante é que  $\lambda_L(0)$  é bem mais pronunciado em comparação com o Y123 e outros cupratos otimamente dopados e é comparável com o tamanho médio de grão do Ru1222. Isto não deve ser relacionado

apenas com o caráter *underdoped* dos RC, como mostrado por medidas de efeito *Hall* e efeito *termoelétrico* [20, 83], mas também como uma característica distinta desses compostos. Ambos Ru1212 e Ru1222 exibem domínios estruturais de octaedros de RuO<sub>6</sub> rotacionados coerentemente, separados por fronteiras fora de fase com distorções locais e defeitos [105]. Esta característica tem sido proposta como a fonte da forte granularidade existentes dentro dos grãos observada nestes compostos. As fronteiras entre esses domínios atuam como junções Josephson [15]. Dentro deste cenário, o campo magnético penetra os grãos não apenas através das bordas cristalográficas, porém também através das fronteiras fora de fase. Logo, o volume penetrado pelo campo é realçado fazendo com que o  $\lambda_L$  efetivo seja grande e o sinal Meissner pequeno ou muitas vezes despercebido. Enfim, o  $\lambda_L(0)$  obtido é comparável com aqueles fornecidos pela literatura e confirma a validade do uso da aproximação do modelo de estado crítico.

Por fim, vamos discutir um pouco sobre o campo local intrínstico gerado pela sub-rede do Ru. O uso do modelo de estado crítico, levando a um decrescimento do perfil do campo até o centro da cerâmica, é válido apenas se o campo externo é comparável com  $H_{Ru}$ . No caso onde  $h_{ac}$  é muito menor do que  $H_{Ru}$ , o efeito sobre a conectividade da rede de junções é desprezível, e nenhuma dependência da posição do pico de  $\chi''_{ac}$  com a amplitude do campo externo deveria ser observado. Em outras palavras, um  $H_{Ru}$  muito grande resultaria em um perfil de campo suave e não afetado por  $h_{ac}$ . Campos magnéticos da ordem de 600-700 Oe têm sido medidos por *muon spin rotation* [?] e *Gd-electron paramagnetic resonance* [86] em sítios localizados próximos as camadas de RuO<sub>2</sub>. Contudo, o campo dipolar decai rapidamente com a distância e o campo local nas junções pode ser considerado bem menor. Defeitos e imperfeições na região das fronteiras dos grãos podem afetar localmente a ordem magnética dos momentos do Ru, diminuindo o campo efetivo. Um campo local intrínstico de 15 Oe é grande o suficiente para afetar consideravelmente a conectividade dos grãos, porém ainda deixa essas junções sensíveis a ação de um campo externo oscilante de alguns Oersteds.

## 4.8 Conclusões

Um estudo detalhado de curvas de  $\chi''_{ac}(h_{ac}, f, T)$  em amostras policristalinas de Ru1222 permitiu pela primeira vez uma caracterização quantitativa dos parâmetros do acoplamento intergranular dos rutenatos-cupratos.

O potencial de pinning mostrou um grande decréscimo em comparação com os cupratos de alta  $T_{SC}$ . Esse efeito foi atribuído ao efeito da magnetização do Ru sobre a rede de junções que conectam os grãos. O campo local nas junções foi calculado e o resultado obtido foi 15 Oe. A densidade de corrente crítica foi menos afetada devido ao pequeno tamanho dos grãos.

A aproximação usada permitiu ainda a determinação de um grande comprimento de penetração de London intragranular, realçando os efeitos de forte intragranularidade observados nas amostras de Ru1222.

# Capítulo 5

## Primeiro campo crítico e densidade de corrente crítica intragranulares do $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$

### 5.1 Introdução

Desde que os supercondutores magnéticos RC foram descobertos, 1995 [1], pesquisadores em todo o mundo têm trabalhado no intuito de entender e explicar como a coexistência da supercondutividade e do ferromagnetismo ocorre de fato. Como é o tipo de coexistência (se é espacial ou não) e como se dá a interação entre as componentes *FM* de longo alcance, geradas pelos momentos do Ru, e a componente *SC* é ainda uma dúvida que persiste para esses compostos. Embora já existam algumas propostas para explicar a coexistência, nenhum consenso entre as mesmas existe. Dentre estas propostas podemos citar como exemplos: a formação de uma *fase- $\pi$*  através das camadas de  $\text{RuO}_2$  [2, 87], o carácter itinerante ou localizado do ferromagnetismo gerado pelos momentos do Ru [20, 83, 88], um cenário de separação das fases *FM* e *SC* em que esta última ocorreria na matriz antiferromagnética e o ferromagnetismo seria dado por aglomerados *FM* que espalharia os elétrons supercondutores [43, 18] e a possibilidade

de emparelhamento tipo tripleto entre os elétrons [20].

Além das propostas para explicar a coexistência das fases *SC* e *FM*, seria também muito interessante estudar os valores e o comportamento de grandezas supercondutoras tais como: campos críticos, comprimentos de penetração e de coerência, densidade de corrente crítica, etc [13, 18, 82]. Nesta direção, existe apenas um único estudo sobre o comprimento de coerência  $\xi$  e o segundo campo crítico  $H_{c2}$  no RC [89] e apenas algumas informações na literatura sobre o comprimento de penetração de *London*  $\lambda_L$  [18, 44, 16]. Nenhum estudo específico do primeiro campo crítico dos grãos  $H_{c1}$ , por exemplo, foi realizado. Existem apenas algumas estimativas rudes de  $H_{c1}$  na literatura [90]. Por exemplo, os trabalhos de Awana e outros [90] e Felner e outros [91] mostram que as curvas de  $M(H)$  para baixos campos possuem um mínimo negativo e indicam  $H_{c1}$  em torno de 25 Oe e 50 Oe, respectivamente, para o Ru1222. Além disso, ao contrário dos resultados destes artigos, nem todas as amostras de Ru1222 reportadas na literatura dos RC apresentam esse mínimo na curva magnetização versus campo magnético [3, 90]. A presença do mínimo depende das condições de preparação e oxigenação das amostras, ou seja, da fração supercondutora presente na amostra. É importante comentar que na medida de magnetização, para  $T < T_{SC}$ , o sinal medido pela instrumentação é um sinal resultante, dado pela soma das componentes ferromagnética e supercondutora.

Em se tratando das propriedades básicas  $H_{c1}$  e da densidade de corrente crítica ( $J_c$ ), nenhum trabalho foi apresentado descrevendo o comportamento dessas grandezas com a temperatura. Tal carência deve-se ao fato de não ser possível o uso de laços de histerese para determinação de  $H_{c1}$  e  $J_c$ , por causa da forte contribuição da componente *FM* gerada pela subrede do Ru, que mascara o sinal supercondutor. Neste Capítulo, é apresentado, pela primeira vez, um método confiável e que supera este problema para determinação de  $H_{c1}(T)$  e  $J_c(T)$  em duas amostras de RC tipo  $(\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10})$ , tratadas sob diferentes atmosferas de  $\text{O}_2$ , rotuladas como *AOP1* e *AOP50*. O método tem como princípio o estudo de histereses isotérmicas da magneto-resistência  $R(H)$  para diferentes temperaturas e o uso do modelo de Bean. Os resultados mostram que

$H_{c1}$  apresenta um comportamento monotônico com o decréscimo da temperatura, sem saturação até 7,5 K. Este resultado diverge bastante do comportamento de  $H_{c1}(T)$  para os cupratos convencionais de alta  $T_{SC}$  (*high- $T_{SC}$* ).  $H_{c1}$  apresentou valor de 1000 Oe para  $T = 7,5$  K (sem saturação). Para  $J_c$ , fazendo-se a análise com o decréscimo da temperatura, observa-se que o mesmo assume valores da ordem daqueles nos *high- $T_{SC}$* s, a saber,  $J_c \sim 10^7$  A/cm<sup>2</sup> para  $T = 7,5$  K. Para reforçar o trabalho, faremos comparações com os valores de  $H_{c1}$  e  $J_c$  apresentados na literatura para o cuprato  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) e com os resultados reportados pelo trabalho de Houzet e outros [92], que tem como base a teoria de multicamadas *SC/FM*, proposta para modelar as propriedades magnéticas do Ru1212. As dependências de  $H_{c1}(T)$  e  $J_c(T)$  são naturalmente explicadas utilizando-se de um esquema em que o magnetismo do  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  seria dado por uma grande matriz antiferromagnética composta de ilhas ferromagnéticas de tamanho nanométrico. Nesse esquema, a supercondutividade ocorreria na matriz antiferromagnética, sendo espalhada pelos aglomerados ferromagnéticos imersos naquela.

## 5.2 Experimental

As amostras *AOP1* e *AOP50* foram cortadas na forma de barra de comprimento  $\cong 10$  mm e área da secção transversal  $0,6$  mm<sup>2</sup>. As medidas de resistência foram feitas no PPMS utilizando-se o método padrão de 04 (quatro) pontas. Os contatos foram feitos com tinta prata. As curvas de magneto-resistência foram feitas nas seguintes temperaturas: 7,5, 8,0, 9,0, 10,0, 11,3, 12,5 e 15,0 K para as amostras *AOP1* e *AOP50*; a amostra *AOP50* foi também medida em 8,5 K. Um grande número de curvas  $R(H)$  foram colectadas para cada uma destas temperaturas no intuito de descrever precisamente os diferentes regimes de magneto-resistência encontrados, e conseqüentemente garantir uma determinação confiável dos campos que separam a transição de um regime para outro. O parâmetro experimental relevante é o campo máximo aplicado ( $H_{max}$ ),

que pode assumir valores entre dezenas de Oe e 60 kOe (6 Tesla). Ao se realizar as histereses de magneto-resistência, nas regiões de transição, foram utilizados "passos bem finos" de campo magnético.

Como já mostrado e comentado no Capítulo 4, a oxigenação sobre alta pressão reduz fortemente os valores absolutos da resistividade, melhora o comportamento linear da região normal e reduz a largura da transição supercondutora (veja Figura 4.1). Em adição, a temperatura de transição supercondutora,  $T_{SC}$ , determinada pelos picos das curvas da derivada da resistividade com relação a temperatura, aumenta por aproximadamente 3K (no mostrado). Estas características concordam com os trabalhos previamente publicados, que destacam o comportamento da resistividade em amostras de boa qualidade [20, 83, 93].

### 5.3 Método para a obtenção de $H_{c1}$ e $J_c$

O método para obtenção de  $H_{c1}(T)$  e de  $J_c(T)$  tem como princípio o estudo de conjuntos de laços de isotérmicas da magneto-resistência elétrica  $R$  em função do campo  $H$ ,  $R(H)$ , para diversos valores máximos de  $H$ , definidos como  $H_{max}$ . Os conjuntos de isotérmicas  $R(H)$  apresentam determinados comportamentos de acordo com o valor do campo aplicado, e através de um estudo minucioso destes regimes é possível propor um método para determinar  $H_{c1}$  e  $J_c$ . O parâmetro fundamental para essa proposta é o valor do  $H_{max}$  em cada laço de histerese. Os valores de  $H_{max}$  utilizados se encontram no intervalo entre algumas dezenas de Oe e 60 kOe.

Em cada laço do conjunto de isotérmicas a magneto-resistência  $R(H)$  é caracterizada por 04 (quatro) regimes distintos, de acordo com o valor do campo aplicado máximo,  $H_{max}$ , em cada laço. De acordo com as medidas de  $R(H)$  os seguintes regimes foram observados: (I) uma região de resistência zero (definimos como  $H_{R=0}$  o campo a partir do qual tem-se  $R(H) > 0$ ); (II) um intervalo para qual a magneto-resistência é reversível, compreendida entre os campos  $H_{R=0}$  e um campo definido como *campo de irreversibilidade*,  $H_{irr}$  (detalhes de como é obtido o  $H_{irr}$  está disposto logo a seguir).

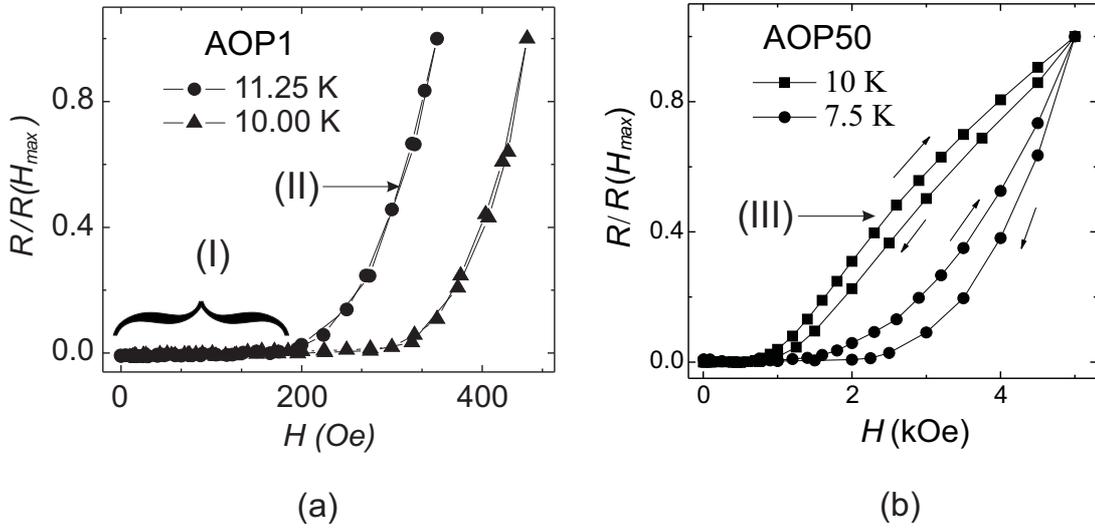


Figura 5.1: (a) Laços de histerese isotérmicos (LHI) reversíveis da magneto-resistência da amostra AOP1 para  $T=11,3$  com  $H_{max}=350$  Oe e  $T=10,0$  K com  $H_{max}=450$  Oe. (b) LHI irreversíveis da amostra AOP50, com  $H_{max}=5000$  Oe e  $T = 7,5$  e  $10,0$  K. As setas indicam a direção do campo durante a medida. As curvas em (a) e (b) foram normalizadas pelo valor de resistência máxima,  $R(H_{max})$ .

Para a amostra AOP1  $H_{irr}$  possui valores entre 150 Oe e 1500 Oe para  $T$  igual a 15,0 K e 7,5 K, respectivamente, e para a amostra AOP50 valores até 3000 Oe para  $T=7,5$  K (veja figura 5.5); (III) uma terceira região onde a magneto-resistência é irreversível, definida para campos máximos aplicados maiores do que  $H_{irr}$  e menores do que um determinado campo  $H_{sat}$  (definido no próximo item); e finalmente (IV) uma região de campos mais altos em que a magneto-resistência é irreversível e possui como principal característica a largura máxima das histereses (diferença entre as curvas virgem e de retorno) independente do campo máximo aplicado. O campo  $H_{max}$  a partir da qual tem-se este último regime é definido como  $H_{sat}$ .

Na Figura 5.1a podemos observar os regimes de resistência zero (I) e de reversibilidade no laço de histerese (II) da magneto-resistência para as temperaturas de 11,3 K e 10,0 K. Os laços de histerese das magneto-resistências nesta figura pertencem a amostra AOP1. Já na figura 5.1b, selecionado do estudo das curvas de  $R(H)$  da

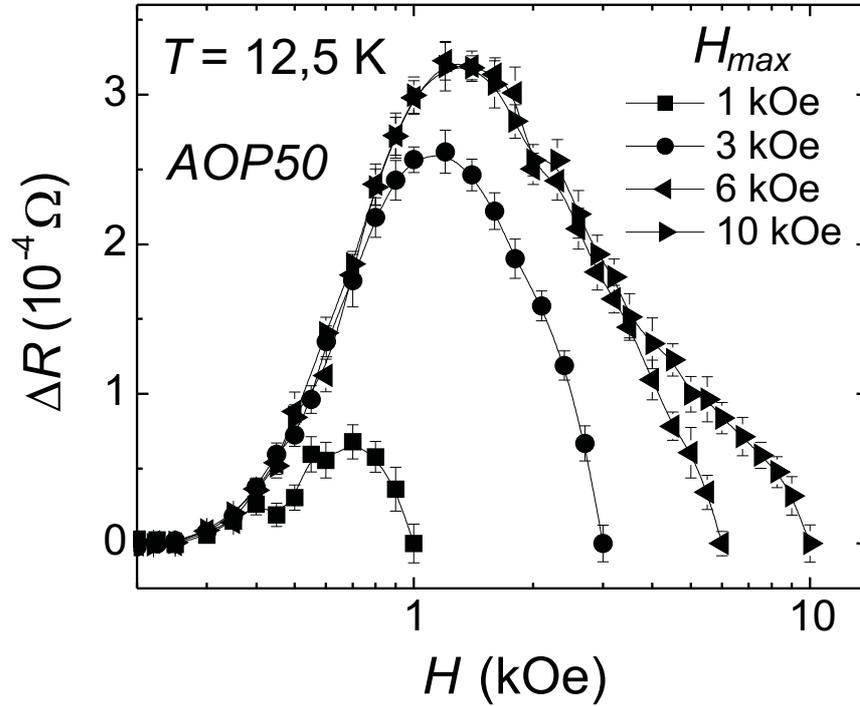


Figura 5.2: Gráfico da a diferença entre as curvas virgem e de retorno,  $\Delta R(H,T)$ , da amostra AOP50 para  $T=12,5$ , como uma função do campo aplicado  $H$ .

amostra AOP50 com  $H_{max}$  igual a 5000 Oe e  $T = 7,5$  e  $10,0$  K, podemos observar os regimes (II) e (III). Os conjuntos de curvas isotérmicas  $R(H)$  para a amostra AOP1 são similares na forma àquelas da amostra AOP50, embora a largura das histereses sejam mais pronunciadas nesta última. A saturação da largura das histereses, ou seja, o (IV) regime, é melhor observado quando colocamos num gráfico a largura das curvas  $R(H)$  em função do campo externo  $H$ , mostrado na Figura 5.2.

A Figura 5.2 traz os dados da diferença entre as curvas virgem [ $R(H \uparrow, T)$ , campo crescente] e de retorno [ $R(H \downarrow, T)$ , campo decrescente] como uma função do campo externo  $H$  para a amostra AOP50 em  $T=12,5$  K. Definimos essa diferença como  $\Delta R(H,T)$ , dada por  $\Delta R(H,T) \equiv R(H \uparrow, T) - R(H \downarrow, T)$ . Esses dados, obtidos por cálculos numéricos, permite evidenciar os quatro (04) regimes definidos acima, destacando em especial o regime (IV) caracterizado pela saturação do pico na curva de

$\Delta R(H)$ <sup>1</sup>. Na região de histerese na magneto-resistência a diferença  $\Delta R(H)$  é não nula em parte de sua extensão e apresenta um pico para um determinado valor do campo aplicado  $H$ , que corresponde ao ponto de histerese máxima entre as curvas. Repare que no regime de histerese a curva de retorno está sempre abaixo da curva virgem (Figura 5.1b), justificando o comportamento de  $\Delta R(H)$ . Da Figura 5.2 pode-se notar que a altura do pico de  $\Delta R(H)$  satura a partir de um determinado valor de campo máximo aplicado. Isto fica mais evidente quando apresenta-se o pico de  $\Delta R(H)$ , definido como  $A_P$ , como função de  $H_{max}$  na forma de gráfico (veja o resultado na Figura 5.3). A linha contínua é um ajuste polinomial. O *inset* nesta figura mostra o comportamento de  $A_P$  para os valores mais baixos de  $H_{max}$ . Do quadro principal da Figura 5.3 pode-se observar que o pico  $A_P(H_{max})$  aumenta com o argumento e a partir de determinado valor o mesmo satura. Este valor de campo é justamente o campo  $H_{sat}$  que separa os regimes (III) e (IV). Também do *inset* desta figura podemos observar o campo  $H_{irr}$  que determina a mudança do regime não histerético (II) para o histerético (III). Esse campo é aquele a partir do qual  $A_P$  passa a ter valor “não nulo”.

Uma vez obtido o gráfico de  $A_P$  para cada temperatura, a obtenção de  $H_{c1}$  e  $J_c$  é quase imediata. Para isso devemos utilizar de critérios para calcular estas grandezas.  $H_{c1}$  pode ser aproximado por  $H_{irr}$ , conforme discutido na próxima seção.  $J_c$  é obtido a partir dos valores de  $H_{sat}$  e  $H_{c1} \cong H_{irr}$ , utilizando-se o Modelo de Bean (Capítulo 2), como também será mostrado na próxima seção. O campo  $H_{irr}$ , conforme teoricamente comentado acima, é o campo a partir da qual tem-se “ $A_P > 0$ ”. Na realidade, devido a erros sistemáticos relacionados ao aparelho e aos contatos elétricos na amostra, há sempre uma “pequenina histerese” em  $\Delta R(H)$  e devemos saber se esta histerese está dentro ou fora de uma margem de erro associada à instrumentação. Esse erro seria o “zero” da experiência. O erro para cada temperatura,  $\delta R(H)$ ,<sup>2</sup> e para cada curva

<sup>1</sup>Embora o estudo de  $\Delta R(H, T)$  tenha sido feito para cada temperatura  $T$  e possua uma dependência com a mesma, daqui para frente o argumento  $T$  será omitido em  $\Delta R$ .

<sup>2</sup>embora o erro  $\delta R(H)$  seja tomado para cada temperatura, aqui omitiremos o argumento  $T$ , como foi feito em  $\Delta R(H)$ .

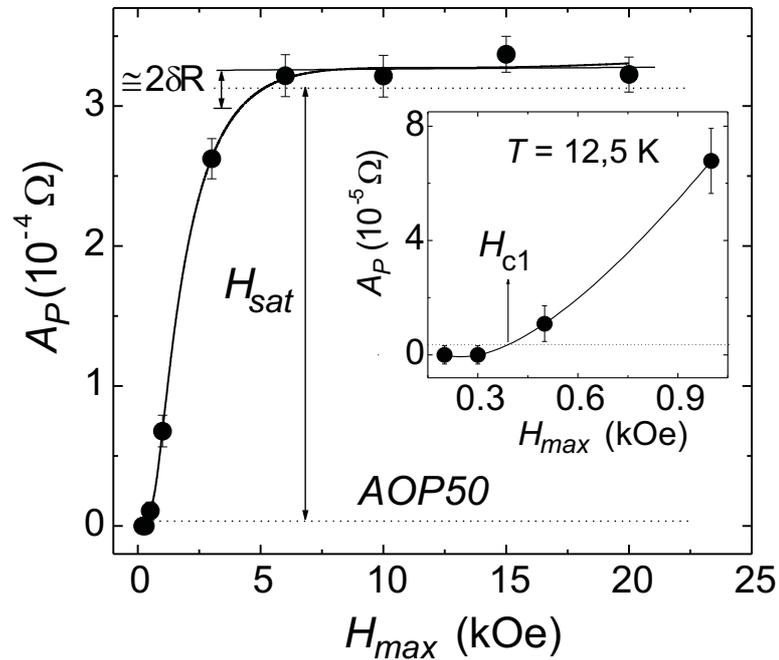


Figura 5.3: Gráfico da amplitude do pico de  $\Delta R(H)$ ,  $A_P$ , da amostra AOP50 para  $T=12,5$ , como uma função do campo máximo aplicado  $H_{max}$ .

$R(H)$  foi obtido tomando uma média dos desvios padrões de cada ponto fornecida pelo *PPMS* em cada curva da magneto-resistência. Os valores absolutos de separação entre as curvas virgens (mais de 20 curvas) tomados para vários  $H_{max}$  cai dentro desse erro. Em momento nenhum essa pequenina diferença deve ser associada a histerese, mas sim apenas à instrumentação. O erro em  $A_P$  fica sendo então  $2\delta R(H)$ .

O campo de irreversibilidade  $H_{irr}$  é então determinado no gráfico  $A_P(H_{max})$  como sendo o campo da coordenada que determina a intersecção entre o polinômio de ajuste da curva  $A_P(H_{max})$  e o erro  $\delta R(H)$  que representa o zero do sistema. Ou seja,  $H_{irr}$  é a abscissa do ponto em que se inicia o regime de histerese maior que “zero” (zero do sistema). O campo de saturação  $H_{sat}$  é tomado como sendo o campo a partir do qual o polinômio de ajuste da curva  $A_P(H_{max})$  diverge da linha reta que ajusta o patamar dessa mesma curva.

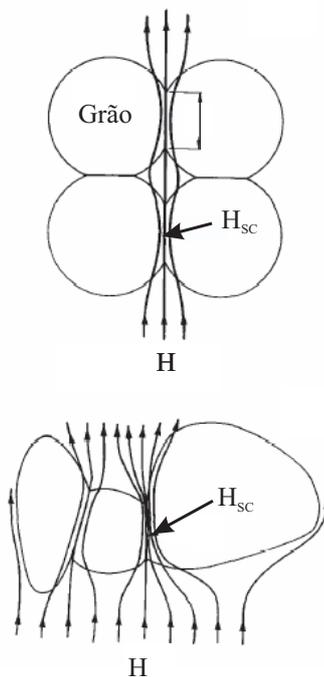


Figura 5.4: *Esquema das linhas de campo externo ( $H$ ) somado a magnetização gerada pelos grãos de diferentes formas gerando um campo efetivo na junção,  $H_i$ . As linhas de campo induzida variam nas fronteiras dos grãos em acordo com suas formas [94].*

## 5.4 As curvas de histerese $R(H)$ , $H_{c1}$ e $J_c$

O comportamento das curvas  $R(H)$  em supercondutores granulares tem como principal responsável a magnetização gerada pelos grãos. Esta magnetização contribui com o campo local nas junções entre os grãos e esta contribuição depende do sentido do campo externo, ou seja, se o mesmo está sendo aumentado ou diminuído na aplicação. Em 1993, Müller e Mathews [94] propuseram um modelo para explicar a dependência histerética da densidade de corrente crítica intergranular em supercondutores policristalinos. Segundo eles, o campo local nas junções é alterado fortemente pelo efeito de demagnetização dos grãos, que possuem uma magnetização Meissner que é histerética. Um esquema ilustrando a influência da magnetização dos grãos sobre o campo numa junção é apresentado na Figura 5.4.

No regime de baixos campos aplicados  $H$  das curvas  $R(H)$ , o campo local efetivo nas junções intergranulares não é suficientemente forte para destruir todos os caminhos supercondutores para percolação da corrente. Logo, a rede de junções permite a percolação da corrente supercondutora sem dissipação de calor ( $R(H) = 0$ ). Quando o campo externo  $H$  torna-se maior do que  $H_{R=0}$ , então boa parte, senão todas, das junções entre os grãos, deixam de superconduzir e a corrente não consegue mais fluir sem dissipação, conduzindo ao sinal de  $R(H) > 0$ . A reversibilidade nesse regime indica que os grãos ainda foram penetrados pelo campo e que não há centros de ancoramento para prender o campo magnético no setor intergranular. Portanto, a irreversibilidade que aparece no laço de  $R(H)$  indica que o campo  $H$  começou a penetrar parte dos grãos. Uma vez que o campo penetrou os grãos, quando este é retirado, parte das linhas do campo são aprisionadas pelos centros de ancoramento. Essa magnetização aprisionada contribui para o campo efetivo nas junções de maneira que o mesmo seja menor que na curva virgem [94]. No caso dos supercondutores de alta temperatura esse campo local é maior do que o campo externo  $H$ , e tomar  $H_{c1} \approx H_{irr}$  para os cupratos é uma estimativa por baixo do valor de  $H_{c1}$ .

Recentemente [78] foram observadas histereses da magneto-resistência em amostras RC tipo Ru1222. Análises dos resultados evidenciam que o caráter granular é relevante nessa classe de RC. Ao contrário do Ru1212, nos compostos Ru1222 tanto o campo coercivo e a magnetização remanescente nas curvas  $M$  versus  $H$  (devido as componentes  $FM$  e  $AFM$ ) tornam-se desprezíveis na temperatura de transição supercondutora desses compostos,  $T_{SC} \cong 40$  K, mesmo com a transição ferromagnética ocorrendo numa temperatura  $T_M$  bem acima (da ordem de 170 K) [9, 34, 91, 95]. Portanto, o comportamento histerético das curvas  $R(H)$  é devido unicamente á presença da supercondutividade. Os compostos Ru1222 possuem célula cristalina com uma grande separação dos planos CuO devido á presença de um bloco tipo fluorita entre eles. As camadas RuO<sub>2</sub> são fracamente acopladas através de uma interação dipolo-dipolo segundo a literatura [41]. Para o Ru1222, a contribuição  $FM$  da magnetização do Ru para o campo local intergranular  $H_{Ru}$  ocorre de forma a diminuir o

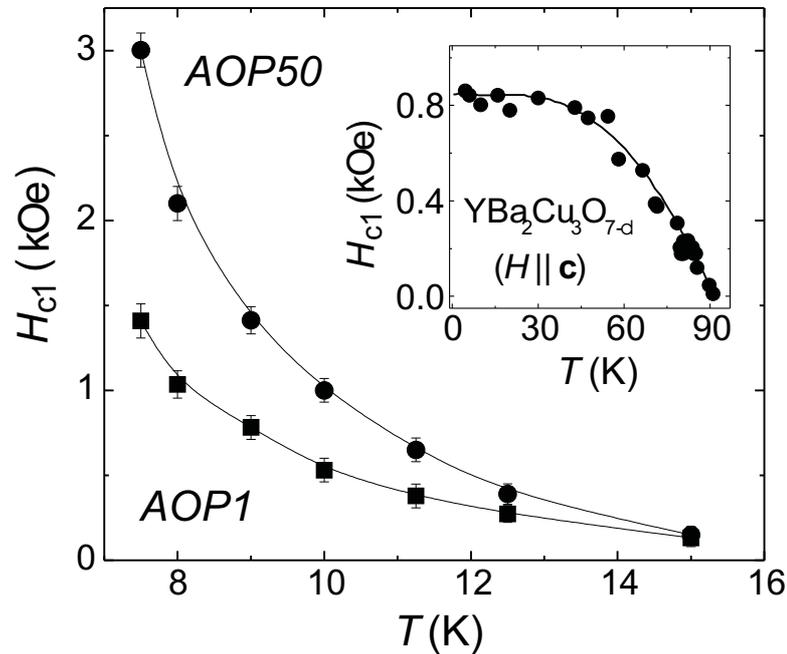


Figura 5.5: (*principal*) Gráfico do primeiro campo crítico  $H_{c1}$  como uma função da temperatura para as amostras AOP1 e AOP50 de  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . O inset traz o comportamento de  $H_{c1}$  em função da temperatura para uma amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  [96].

mascamamento do campo externo pela magnetização dos grãos. Em 2004, das Virgens e outros [13] mostraram que o campo  $H_{Ru}$  é aproximadamente 15 Oe em  $T = 0$  K para o  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . Uma vez que  $H_{irr}$  se encontra no intervalo 100-3000 Oe, então qualquer diferença entre o campo local e o campo externo  $H$  gerada pela magnetização do Ru é aproximadamente 10 por cento ou menos. Logo, tomar o primeiro campo crítico como  $H_{irr}$  é uma boa estimativa de  $H_{c1}$ .

As dependências de  $H_{c1}$  e  $H_{sat}$  com a temperatura para as amostras AOP1 e AOP50 são mostradas nas Figuras 5.5 e 5.6 (*inset*), respectivamente. O comportamento de  $H_{c1}$  para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (com o campo paralelo ao eixo  $c$  do material) é também mostrado no *inset* da Figura 5.5 para comparação. As curvas de  $H_{c1}$  e  $H_{sat}$  para ambas amostras decrescem monotonicamente com a temperatura e praticamente se encontram em  $T = 15$  K. A curva de  $J_c(T)$ , determinada a partir dos valores de  $H^* =$

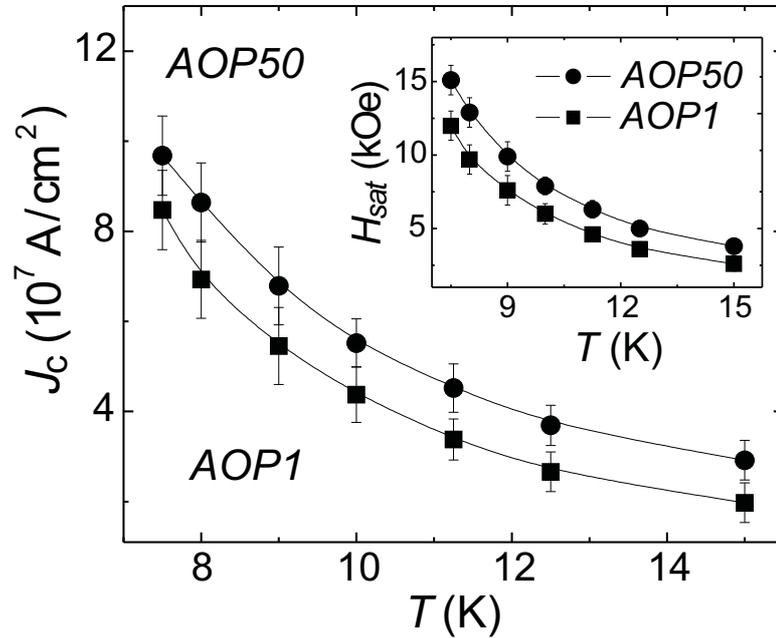


Figura 5.6: (principal) Gráfico da densidade de corrente crítica  $J_c$  como uma função da temperatura para as amostras AOP1 e AOP50 de  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ . O inset traz o comportamento de  $H_{sat}$  em função da temperatura para essa amostra.

$[H_{sat}(T) - H_{c1}(T)]/2$  e da equação(2.15) no Capítulo 2, com o tamanho de grão  $a = 1\mu\text{m}$ , é mostrada na Figura 5.6. Ambas amostras de  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  exibem um comportamento sistemático de  $J_c$  com o decréscimo da temperatura, embora a curva para a amostra AOP50 apresente valores ligeiramente maiores de  $J_c$ .

Agora vamos considerar em detalhe os efeitos do fluxo aprisionado pelos grãos sobre os laços de histerese  $R(H)$ . Isso nos ajudará não só a entender melhor o comportamento das curvas  $R(H)$ , mas também explicará a obtenção de  $H_{sat}$ . Como ilustração tome o esquema da Figura 5.7 proposto com base no modelo de Bean [97], que descreve a penetração e retirada do campo externo para um grão na forma de barra (nessa figura consideramos a existência de um primeiro campo crítico de grão  $H_{c1}$ ). O quadro 5.7a representa a penetração total do campo na barra, dado por  $H = H_{c1} + H^*$ , enquanto o 5.7b mostra o perfil de campo quando o campo do caso (a) é reverso para uma situação intermediária, com  $H > H_{c1}$ . A Figura 5.7c também mostra o caso reverso, porém

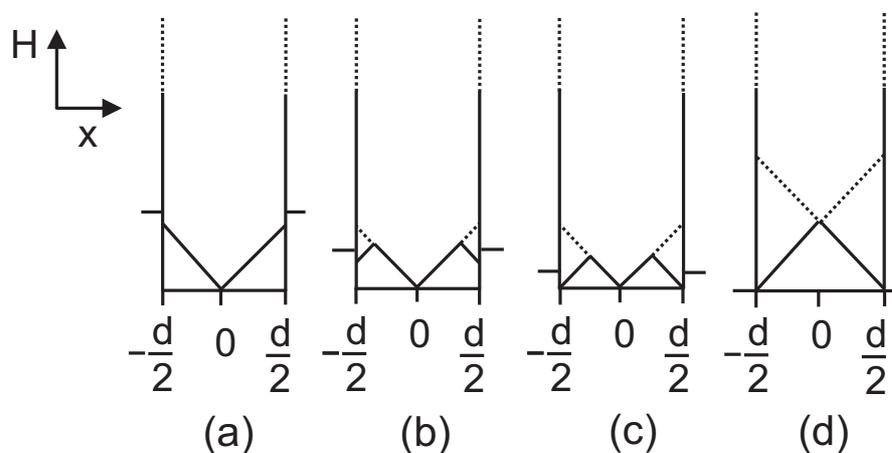


Figura 5.7: Esquema de perfis de campo entrando e saindo em um grão retangular [39].

para  $H = H_{c1}$ . Quanto maior o campo aplicado  $H$ , maior é o fluxo aprisionado pelos centros de ancoramento do grão. Em paralelo, mais correntes são revertidas, tendo como consequência uma maior reversão da magnetização. Finalmente, quando o campo externo atinge o valor de aplicação  $H = H_{c1} + 2H^*$  e é em seguida reduzido até o valor de  $H_{c1}$ , as correntes e a magnetização invertem-se por completo e a quantidade de fluxo aprisionada máxima pela barra é atingida (Figura 5.7d). Para campos aplicados  $H > H_{c1} + 2H^*$ , o fluxo aprisionado pela barra será sempre o mesmo ao se reverter  $H$  para  $H_{c1}$ . No estado reverso a magnetização dentro dos grãos tem o mesmo sentido do campo externo  $H$ , bem como da magnetização gerada pelo Ru. Na junção (veja Figura 5.4) o campo  $H_{SC}$  está em oposição ao campo externo  $H$ . Enquanto o campo que promove o máximo fluxo aplicado não é atingido, o valor exato de  $H_{SC}$  na junção muda em cada reversão do campo.  $H_{SC}$  na junção é máximo e sempre o mesmo quando o campo máximo aplicado é maior ou igual a  $H_{c1} + 2H^*$  e em seguida revertido para o valor  $H = H_{c1}$ . Para maiores detalhes sobre perfis de campo aplicados no sentido crescente e decrescente (reverso) consulte o Cap. 2.

A compensação entre  $H$  e  $H_{SC}$  nas junções nas curvas de retorno de  $R(H)$  está bem ilustrada nas curvas de  $\Delta R(H)$  e  $A_P(H_{max})$  (Figuras 5.2 e 5.3). Os picos correspondem a compensação média máxima dos campo locais no policristal enquanto  $H$  é reduzido,

gerando uma conectividade máxima na rede de junções (um mínimo na resistência). O aumento na amplitude dos picos para  $H_{max}$  é associado a um estreitamento da distribuição dos campo locais na amostra policristalina enquanto a magnetização  $SC$  dos grãos aumenta. A posição dos picos se desloca no sentido crescente de  $\Delta R$  com o aumento de  $H_{max}$  até que  $H_{sat}$  seja atingido. Até que esse campo seja atingido o estado de fluxo máximo não é estabelecido. Para  $H_{max} > H_{sat}$  o fluxo máximo aprisionado é sempre o mesmo e  $A_P(H_{max})$  permanece sem variar, resultando portanto em  $H_{sat} = H_{c1} + 2H^*$ . Uma vez que a componente  $FM$  do campo local não é histerética, ela não tem nenhum efeito sobre  $H_{sat}$ .

## 5.5 Discussão dos resultados

### 5.5.1 Sobre o comportamento das curvas $R(H)$

A compensação que ocorre nas junções entre os grãos tal que permite a fluidez da corrente com maior facilidade, ou seja, diminuindo a resistência nas junções, já foi usada para explicar o comportamento histerético da densidade de corrente crítica de transporte ( $J_{c-t}(H)$ ) para o  $YBa_2Cu_3O_7$  (Y123) [98]. Tal fenomenologia explicou muito bem o comportamento das curvas de retorno, que decrescem com o campo magnético por cima das curvas virgens<sup>3</sup> de  $J_{c-t}(H)$ . A figura 5.8 mostra o comportamento das curvas de retorno para os supercondutores policristalinos de alta temperatura Y123 e  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (Bi2223). Logo, esta fenomenologia pode ser usada para explicar o comportamento das curvas de retorno da magneto-resistência [ $R(H)$ ] no  $RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$ , que sempre passam por baixo das curvas virgens. Embora as curvas de  $J_{c-t}(H)$  de retorno apresentem um máximo bem definido isso não acontece nas curvas de retorno de  $R(H)$ . Um comportamento semelhante a esse foi observado em amostras de cupratos com base no Bismuto (Bi). De acordo com Muné e outros

---

<sup>3</sup>Uma curva virgem de  $J_{c-t}(H)$  (ou curva ZFC de  $J_{c-t}(H)$ ) é aquela em que o campo externo é aplicado com a amostra sem histórico magnético. A curva de retorno (ou curva FC) é obtida com a diminuição do campo magnético máximo, aplicado na curva virgem, para zero.

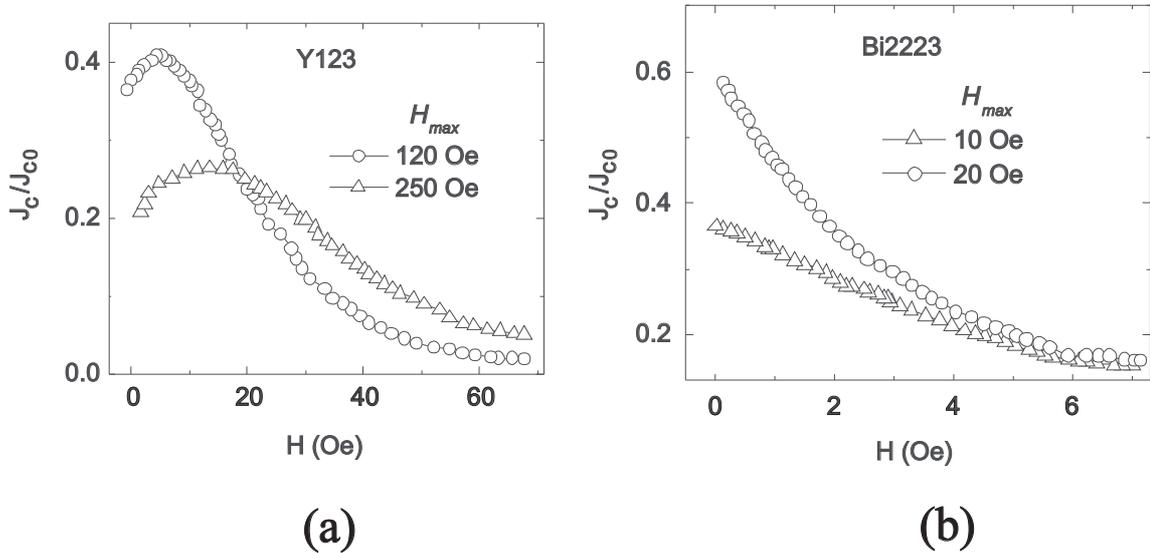


Figura 5.8: Densidade de corrente crítica normalizada versus campo magnético dos compostos (a)  $YBa_2Cu_3O_7$  e (b)  $Bi(Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10-\delta}$  para alguns valores de campo máximo aplicado,  $H_{max}$ .  $J_{c0}$  é a densidade de corrente crítica para  $H = 0$  [99].

[100] e López e outros [101], as curvas de retorno de  $J_{c-t}(H)$  para essas amostras não apresentam nenhum máximo (Figura 5.8b), embora elas retornem por cima das curvas virgens como nas amostras de  $YBa_2Cu_3O_7$  [98]. É a microestrutura complexa dos compostos com base no Bi que determina como as linhas de campo penetram as junções e interagem para promover o mecanismo de compensação nas mesmas, justificando portanto o comportamento de  $J_{c-t}$  nesses compostos. Logo, são os efeitos de compensação dos campos locais nas junções intergranulares do Ru1222 que promovem uma dependência semelhante da magneto-resistência, ou seja, com as curvas de retorno sempre por abaixo das curvas virgens sem a presença de mínimos.

### 5.5.2 Sobre o comportamento e os valores de $H_{c1}$ e $J_c$

A dependência de  $H_{c1}$  com a temperatura é prevista por um modelo que incorpora a teoria de multicamadas supercondutoras/ferromagnéticas [92], proposto para descrever as propriedades magnéticas no Ru1212. Para esse caso, o modelo assume  $T_M \gg T_{SC}$ ,

como é o caso dos RC, e atribui o decréscimo do acoplamento *Josephson* efetivo entre os planos supercondutores ao campo de troca entre as camadas *FM*. Também devemos ressaltar que embora o modelo demonstra existir um crescimento sistemático de  $H_{c1}$  com o decréscimo da temperatura em quase toda a faixa, um máximo suave e bem definido aparece em baixas temperaturas. A posição desse pico depende da amplitude do campo de troca entre as camadas *FM*. Este comportamento não foi observado para  $H_{c1}$  nas amostras de  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , ao menos no intervalo de temperatura em que foi feito o estudo. Em compensação, o aumento monotônico de  $H_{c1}$  com a temperatura, como já previsto pelo modelo, está em acordo com o comportamento do *comprimento de penetração intragrão de London*  $\lambda_L$  nos RC, na qual não segue a dependência bem definida  $\lambda_L(T)$  dos cupratos de alta  $T_{SC}$ , dada por  $1/\lambda_L(T)^2$  [102]. Para os RC,  $1/\lambda_L(T)^2$  exibe um aumento sistemático com a diminuição da temperatura sem a presença de saturação. Outro fator interessante aparece quando comparamos o comportamento de  $H_{c1}(T)$  para as amostras de Ru1222 com a dependência do primeiro campo crítico com a temperatura para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Devido a larga transição *SC*, a maior temperatura qual  $H_{c1}$  foi determinado é  $T = 15$  K ( $T/T_{SC} \cong 0,4$ ). Para este valor de  $T/T_{SC}$  o primeiro campo crítico para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  já alcançou o valor de saturação, a saber,  $H_{c1}(\text{YBCO}) \cong 850$  Oe [96] (com  $H$  paralelo ao eixo  $\mathbf{c}$ ), enquanto que para as amostras de Ru1222  $H_{c1}(T)$  é apenas 150 Oe. Contudo, devido ao comportamento monotônico de  $H_{c1}$  no resfriamento ele alcança um valor duas vezes maior do que aquele para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  para a amostra *AOP1* e um valor bem maior, a saber 3000 Oe, para a amostra *AOP50* em  $T = 7,5$  K ( $T/T_{SC} \cong 0,2$ ).

Já foi mostrado que amostras de Ru1222 produzidas sob diferentes pressões parciais de oxigênio ( $\text{O}_2$ ) apresentam grande diferença nos valores de  $\lambda_L(T)$ , podendo ocorrer um aumento de 20 vezes em  $1/\lambda_L^2(T = 5,0$  K) com a pressão de  $\text{O}_2$  [18]. Esse comportamento é bem explicado por um quadro de separação magnética de aglomerados *FM*, onde esses estão dispersos numa grande matriz *AFM* na amostra onde ocorre a supercondutividade, e pela granularidade produzida pela existência dessas “*nano-ilhas*” *FM*.

Esse assunto é discutido com detalhes logo abaixo. Logo, nossos resultados comprovam que o tratamento em alta pressão de oxigênio tem um grande efeito na região próxima aos contornos dos grãos. Embora para ambas amostras as bordas dos grãos têm uma certa densidade de defeitos e imperfeições, a diferença na estequiometria do oxigênio é grande entre as duas nessa região. Nesse caso a amostra *AOP1* possui as fronteiras dos grãos (junções) com supercondutividade mais deprimida. Portanto, a penetração do campo magnético e os efeitos de histerese associados com o aprisionamento de fluxo pelos defeitos começam para campos mais baixos nessa amostra. Em temperaturas mais altas, para as quais  $H_{c1}$  foi medido (12,5 - 15,0 K), este efeito é fraco, porém ele se pronuncia com o resfriamento das amostras, como pode ser visto na Figura 5.5, onde as duas curvas de  $H_{c1}(T)$  apresentam-se divergindo para baixos valores de  $T$ . A Figura 4.1 mostra o gráfico de resistividade para as duas amostras e pode-se observar dessa figura que  $T_{SC}$  aumenta bem pouco para a amostra sob pressão, enquanto a conectividade entre os grãos melhora consideravelmente (repare que o valor da resistividade e a largura da transição supercondutora é bem menor para a amostra *AOP50*). Logo, isso indica que a borda dos grãos é bastante afetada pelo tratamento em  $O_2$  sob pressão, enquanto a região central dos grãos permanece praticamente inalterada. Esta idéia é reforçada pela determinação da densidade de corrente crítica intergranular,  $J_{c-t}$  [13, 82], que é duas vezes maior numa amostra tratada sobre alta pressão de oxigênio, *AOP50*, quando comparada com a amostra *AOP1*.

Os valores de  $H_{c1}$  obtidos em baixas temperaturas (Figura 5.5) são inesperados uma vez que trabalhos anteriores reportaram valores bem mais baixos, na ordem 25-50 Oe para o Ru1222 [3, 90, 91]. Esses trabalhos estimaram  $H_{c1}$  através de curvas  $M(H)$ . Entretanto, pode-se perceber facilmente que esses valores foram sub-estimados, em acordo com alguns trabalhos que reportam essa grandeza para amostras com substituição parcial dos átomos de Ru por elementos não magnéticos. Por exemplo, o mínimo na curva  $M(H)$  é deslocado para  $\sim 300$  Oe para amostras com substituições de 30% dos átomos de Ru por Sn [103] e 40% de Ru por Nb [76], mesmo embora  $T_{SC}$  decresça em ambos os casos. Além do mais, o ponto de magnetização zero na curva virgem de  $M(H)$  (na

qual um sinal diamagnético significativo ainda está presente) é observado para  $H \sim 800$  Oe em ambos os sistemas. Estes resultados sugerem que o efeito de mascaramento da componente  $FM$  é forte e que a magnitude de  $H_{c1}$  é consideravelmente maior. Nesse momento é importante lembrar que os RC possuem uma propriedade que pode influenciar consideravelmente os valores de  $H_{c1}$ , a saber, o estado de formação espontânea de vórtices (*SVP - spontaneous vortex phase*) [85, 104, 87]. Uma vez que  $T_M \gg T_{SC}$ , o estabelecimento do estado supercondutor ocorre na presença de uma magnetização intrínseca dos RC ( $M_{Ru}$ ) gerada pela sub-rede do Ru, caindo diretamente dentro de um estado misturado (*mixed state*) com formação de rede de vórtices sem aplicação de campo (espontânea). Resfriando a amostra para  $T \ll T_{SC}$ ,  $H_{c1}$  aumenta e ocorre o efeito Meissner quando  $H_{c1}(T) > 4\pi M_{Ru}$  [85]. Logo, uma fração das linhas de campo são aprisionadas pelos centros de ancoramento dos grãos e o volume supercondutor é subtraído. Esta redução é realçada pelo grande comprimento de penetração de *London* intragranular  $\lambda_L$  nos RC ( $\sim 1-2 \mu\text{m}$ ) [18, 9, 13], promovendo uma fração significativa do volume supercondutor não blindado e enfraquecendo a magnetização do sistema. O tamanho relativamente grande de  $\lambda_L$  está associado aos efeitos de granularidade da amostra, que é bem explicado num quadro de separação de fases  $FM$  e  $AFM$ , onde a primeira é dada pelos aglomerados  $FM$  dispersos na fase antiferromagnética na amostra.

Mais evidências de um primeiro campo crítico da ordem de várias centenas de Oe nos RC pode ser obtida da medida da própria magnetização do Ru das camadas de  $\text{RuO}_2$ , que produz campos locais em diferentes pontos na célula cristalina desses compostos. O trabalho de Pickett e outros [2] determinou que a magnetização no plano das camadas de  $\text{RuO}_2$  é  $4\pi M \sim 4 \text{ kG}$ , o que produz um campo interno dipolar macroscópico (volume médio da célula) de  $\bar{B}_{int} = 4\pi \bar{M} \geq 700 \text{ Oe}$ . Esse valor foi confirmado pelas medidas de  $Gd^{3+}$ -*electron spin resonance* [86] e *muon spin rotation* [85], que forneceram campos internos de  $\sim 600-700 \text{ Oe}$  no sítio do Gd e próximo ao oxigênio apical da pirâmide de  $\text{CuO}_5$  da célula cristalina, respectivamente. A expulsão do fluxo magnético de dentro dos grãos pode ocorrer apenas se, em uma

certa temperatura bem baixa,  $H_{c1}(T)$  excede o valor de magnetização de  $4\pi M$ . Na verdade, este efeito Meissner “internal” já foi previamente observado em amostras de Ru1222 produzidas em fluxo de oxigênio, em  $T = 16$  K, na qual está aproximadamente 30 K abaixo de  $T_{SC}$  [85].

A densidade de corrente crítica  $J_c(T)$  foi determinada usando a expressão  $J_c = H^*/(d/2)$  [eq.(2.15)] do capítulo 2], fornecida pelo modelo de estado crítico de Bean, válida para uma barra  $SC$  de largura  $d$ . Como discutido acima,  $H^* = (H_{sat} - H_{c1})/2$ . A expressão para uma barra infinita permite calcular os valores mais altos de corrente para  $J_c$  de acordo com a geometria do grão. Por exemplo, para grãos de geometria cilíndrica haverá um decréscimo por uma ordem de grandeza. Embora consideramos  $J_c \approx 10^7 A/cm^2$  como um limite superior, uma situação mais realística indica que  $J_c$  deve estar no intervalo  $10^6 - 10^7 A/cm^2$ . Mas o ponto relevante aqui é que essa ordem de grandeza é similar para aquela no YBCO, indicando que o ancoramento de vórtices da rede de *Abrikosov* no Ru1222 é forte. Isto pode ser explicado em termos das propriedades estruturais e magnéticas específicas dos RC. Nesses compostos, domínios de octaedros de  $RuO_6$ , de tamanho aproximadamente 5-25 nm, são rotacionados coerentemente e são separados por fronteiras fora de fase com distorções locais, presentes em ambos os compostos Ru1212 [25] e Ru1222 [40]. Além disso, existem evidências de separação de fase magnética no Ru1222 [9]. Essa separação segue um esquema em que aglomerados *FM* no estado normal são embebidos numa matriz *AFM* na qual a supercondutividade ocorre. No Ru1222 o comprimento de coerência  $SC$   $\xi$  é justamente do tamanho dos domínios estruturais e dos aglomerados magnéticos [89]. Logo, a distribuição dos domínios estruturais e magnéticos permite a formação de um cenário propício a grandes valores para  $J_c$ . As linhas de campo são aprisionadas nos aglomerados *FM* não supercondutores, que atuam como “impurezas artificiais” que reforçam o ancoramento e portanto  $J_c$ . Além disso, se os domínios de octaedros de  $RuO_6$  nas camadas de  $RuO_2$  rotacionados coerentemente sofrem algum ordenamento ao longo do eixo  $\mathbf{c}$ , devido a ocorrência de competição entre planos vizinhos na célula, pode surgir um defeito tipo coluna que aprisiona campo, e portanto realça  $J_c$ .

Outro ponto que também deve ser discutido é o crescimento monotônico de  $J_c$  com o decréscimo da temperatura. Esse comportamento pode ser explicado qualitativamente em termos da segregação dos aglomerados  $FM$ . Já foi demonstrado que a magnetização de saturação do Ru1222 aumenta monotonicamente quando resfriado abaixo de 10 K [9], bem dentro do estado  $SC$ . Se esse comportamento é devido a um aumento da densidade dos aglomerados  $FM$  e/ou a variação do tamanho deles, mais estudo é requerido. Porém, a ausência de saturação em ambas a magnetização e  $J_c$  realçam o papel dos aglomerados  $FM$  como fortes centros de ancoramento. Daí percebe-se que a rede de *Abrikosov* e o arranjo espacial dos centros de ancoramento formado pelos aglomerados  $FM$  se combinam com maior facilidade em temperaturas mais baixas. Além disso, propriedades tais como densidade de corrente crítica intergranular e energia de ativação de vórtices, também apresentam ausência de saturação com o resfriamento [16]. Por fim, cabe-se comentar que a  $J_c$  não aumenta muito com o tratamento em alta pressão de oxigênio, ao contrário do que acontece com  $H_{c1}$ , que cresce por um fator de quase 2. Esses resultados são justificados, como comentado acima, pelo fato do tratamento em  $O_2$  agir fortemente sobre as bordas do grãos e mudar muito pouco o interior dos mesmos.

## 5.6 Conclusões

O estudo de diversos laços da magnetoresistência para diversos valores de campo máximo e para diversas temperaturas, permitiu a determinação do primeiro campo crítico ( $H_{c1}$ ) e da densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) intragranulares do  $RuSr_2Gd_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10}$ , com base em um quadro de compensação entre campos locais nas junções e o modelo de Bean.

As curvas de retorno da magneto-resistência  $R(H)$ , no regime de histerese, ficam sempre abaixo das curvas virgens e não apresentam nenhum mínimo, semelhante ao comportamento das curvas de retorno da densidade de corrente crítica para os cupratos com base no Bismuto (Bi). Da mesma forma que nesses últimos compos-

tos, tal fenômeno está diretamente relacionado com a complexa microestrutura dos rutenatos-cupratos.

Ambas grandezas granulares  $H_{c1}$  e  $J_c$  possuem comportamento monotônico crescente com o decréscimo da temperatura, sem saturação na faixa de temperatura em que foram estudados ( $0, 2 \leq T \leq 0, 4$ ). O comportamento de  $H_{c1}(T)$  é bem reproduzido por um modelo de multicamadas  $FM/SC$  nessa faixa de temperatura e está de acordo com o comportamento de  $1/\lambda_L(T)^2$  nos RC. Os efeitos de granularidade associados à presença de nanoclusters ferromagnéticos ( $FM$ ) imersos na fase antiferromagnética ( $AFM$ ) onde ocorre a supercondutividade explicam o comportamento de  $\lambda_L(T)$ . Esse mesmo cenário explica o crescimento sem saturação de  $J_c$ , pois as “ilhas  $FM$ ” atuam como “impurezas” que aprisionam os vórtices fortemente, realçando essa grandeza.

Devido ao comportamento monotônico,  $H_{c1}$  alcança valores bem maiores que o YBCO (inset da Figura 5.5). Esses valores são bem superiores aqueles para os RC, de acordo com os resultados da literatura. Porém a substituição do Ru nos compostos RC por átomos não magnéticos, segundo a própria literatura desses compostos, mostra que essas estimativas são pouco precisas, fornecendo valores bem abaixo dos valores reais de  $H_{c1}$ . Isso também indica que a componente  $FM$  mascara fortemente  $SC$ . Outro ponto que reforça os altos valores de  $H_{c1}$  são os valores altos de campo gerado pelos átomos de Ru no plano da célula cristalina ( $\approx 600-800$  Oe). Devido ao fenômeno de  $SVP$ ,  $H_{c1}$  tem que ser grande para expulsar o campo do Ru e também o campo externo aplicado.

$J_c$  possui valores da mesma ordem de grandeza que a densidade de corrente crítica para o YBCO e essa característica é bem explicada pela presença de aglomerados  $FM$  normais que aprisionam o fluxo magnético e aumenta a densidade de corrente.

# Capítulo 6

## O efeito magnetocalórico no sistema $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$

### 6.1 Introdução

Desde suas descobertas por Bauernfeind et al. [1], os rutenatos-cupratos têm recebido muita atenção pelo fato de apresentarem, pela primeira vez, a coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo num vasto intervalo de temperatura (da ordem de 50 K) [2, 15, 20, 41, 78]. Embora muitos estudos já foram feitos sobre a física dos RC, muitos tópicos permanecem em aberto. Dentre os mais polêmicos temos: 1) a coexistência das fases SC e ferromagnética; 2) O comportamento do primeiro campo crítico; os diferentes comportamentos do calor específico [19, 20] com o campo magnético para amostras, a princípio, de propriedade físicas e químicas iguais; etc. A divergência entre os trabalhos relacionados com este último tópico chama muita a atenção, pois a natureza do estado supercondutor pode ser aferida através de medidas calor específico. Ou seja, se a supercondutividade é dada por pares de elétrons no estado singleto ou tripleto.

Dentre as diversas propriedades estudadas, não existe nenhum estudo detalhado sobre a entropia magnética nesses sistemas. Trabalhos com medidas de ressonância

determinam que a ordem magnética do Ru praticamente não se altera quando o estado supercondutor surge nos RC. Um estudo do comportamento da variação da entropia, então, seria de extrema importância para esses compostos. Nesse capítulo, nós apresentamos um estudo do comportamento do efeito magnetocalórico (EMC) do RC  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ , que denominaremos no restante desse capítulo como Ru1222-Eu. O EMC é determinado a partir de curvas da magnetização em função do campo  $[M(H)]$ , para diversas temperaturas. O método empregado é o mesmo utilizado em muitos trabalhos onde se estuda o EMC para investigação do potencial magnetocalórico de materiais, com o objetivo de uma possível aplicação desses no setor de refrigeração [61, 62, 63]. A grande novidade foi a utilização do método em materiais que apresentam supercondutividade. Com esse estudo foi possível observar claramente a manifestação do estado supercondutor na curva de entropia, algo não muito claro nas curvas de magnetização para os RC, e a competição desse estado com a fase ferromagnética. Uma comparação com a entropia do sistema  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Sm123) é feita. Por fim, a partir da curva de entropia foi possível fazer uma lei de escala utilizando-se o modelo XY [107, 108]. Próximo a temperatura supercondutora, a parte singular da energia livre é bem descrita pela lei de escala.

## 6.2 Experimental e numérico

A entropia do sistema  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$  é obtida de curvas ZFC da magnetização. As medidas foram feitas para campos até 30 kOe (3 Tesla), com passos de campo de até 50 Oe, na faixa de temperatura 2-150 K. Os passos de temperatura foram de 0,5 e 1 K, dependendo da localização das transições. Susceptibilidade ac também foi medida no intuito de verificar as temperaturas de transição da amostra (Figura 6.1). O comportamento de  $\chi'_{ac}$  está de acordo com os resultados anteriores fornecidos pela literatura, mostrando a transição (*AFM*) em  $T_{AFM} = 130$  K, seguida de um realce da magnetização em 90 K, e finalmente o estabelecimento do estado supercondutor em  $T_{SC} = 35$  K [10, 11]. O cálculo da entropia é feito numericamente, conforme a

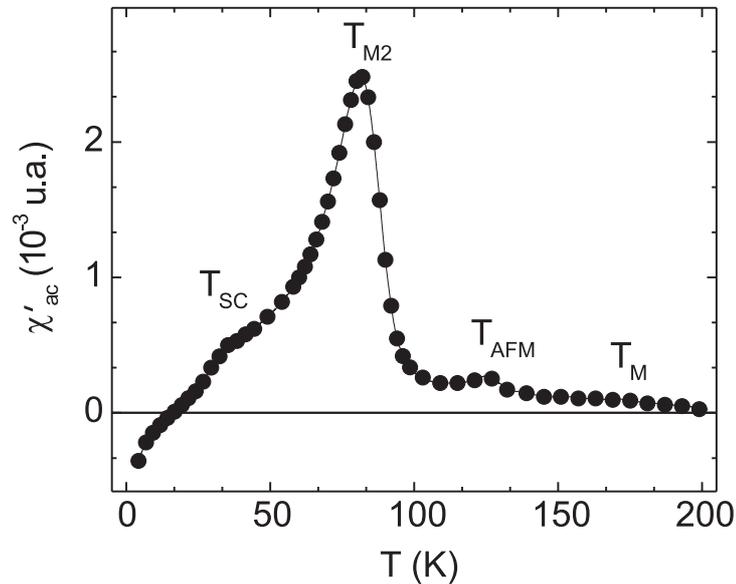


Figura 6.1: *Componente real da susceptibilidade ac do composto  $RuSr_2Eu_{1,5}Ce_{0,5}Cu_2O_{10-\delta}$ . As transições magnéticas estão indicadas em  $T_M$  (transição ferromagnética de parte da amostra, normalmente observada através de Espectroscopia Mössbauer) [11],  $T_{AFM}$  (transição antiferromagnética do restante da amostra, que em  $T_M$  era paramagnética) e  $T_{M2}$  (realce da magnetização do composto, que segundo a literatura pode ser da parte ferromagnética ou da parte antiferromagnética onde ocorreria uma espécie de “canting”). A transição supercondutora ocorre em  $T_{SC}$ .*

discussão abaixo.

### 6.3 Resultados

A Figura 6.2 mostra curvas típicas de magnetização em função da temperatura do sistema Ru1222-Eu, para baixos ( $H=30, 50, 100$  Oe) e altos ( $H=5, 10, 30$  kOe) campos. As curvas são do tipo ZFC. Repare que, mesmo para baixos valores de campo magnético aplicado, efeito Meissner ( $m < 0$ ) ocorre apenas em temperaturas bem menores da temperatura de transição supercondutora. Por exemplo, efeito Meissner

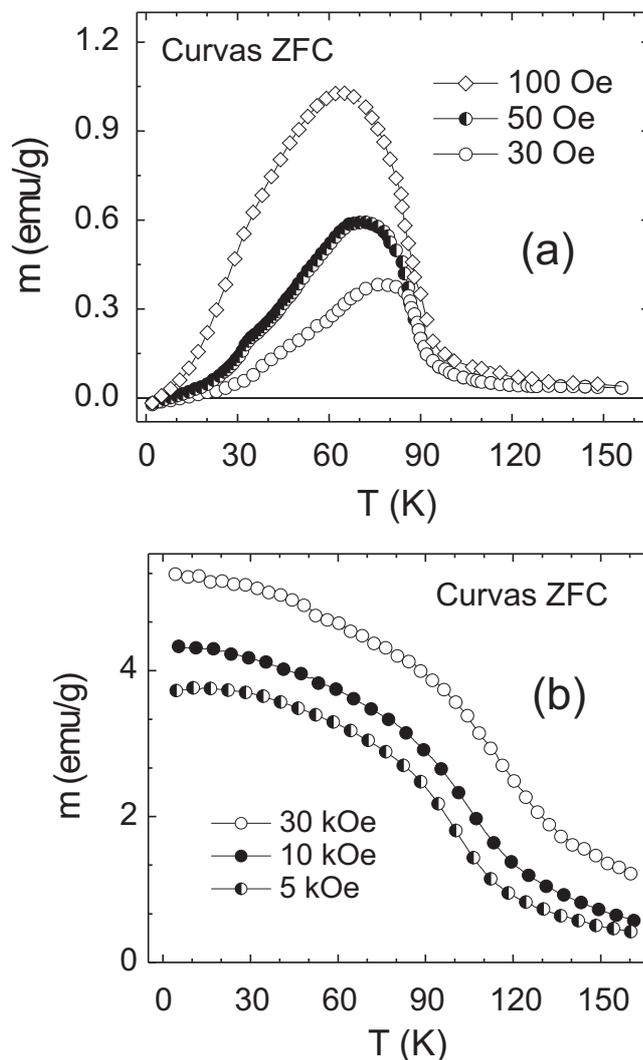


Figura 6.2: *Curvas ZFC da magnetização em função da temperatura do sistema  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$  para baixos (30, 50 e 100 Oe) e altos (5, 10 e 30 kOe) valores de campo magnético.*

só

ocorre em  $T=16$  K para a curva com campo aplicado  $H=30$  Oe (6.2a). O aumento do campo para algumas centenas de Oe (200-300 Oe) já promove o desaparecimento de sinal negativo na curva de  $m(T)$  [3, 8, 18]. Essa é uma impressão digital dos RC, conforme discutido na Introdução dessa Tese. Quando o campo aumenta mais ainda, por volta de 5 kOe, a curva de  $m(T)$  (6.2b) é semelhante aquela num composto

ferromagnético comum.

### 6.3.1 Magnetização acima da $T_{SC}$

Embora no intervalo de temperatura  $T_{SC} < T < 120$  K as correlações ferromagnéticas típicas são evidentes no Ru1222-Eu, ainda permanece a seguinte questão: elas estão relacionadas com algum tipo de magnetização espontânea? Para responder ta pergunta nós fizemos uma escala com os dados de magnetização utilizando a técnica “Arrott plots” [109], onde os dados de  $m^2$  vs  $H/m$  é disposto num gráfico. Esta técnica é muito utilizada para determinar a temperatura de Curie de um material ferromagnético. Para um composto ferromagnético, na temperatura de Curie ( $T_C$ ), a curva  $m^2$  vs  $H/m$  deve passar pela origem. Quando  $T$  é menor do que  $T_C$ , a curva corta o eixo vertical em um valor não nulo, que é o quadrado da magnetização espontânea do composto, e quando  $T$  é maior do que  $T_C$ , a curva corta o eixo horizontal. Os resultados para o sistema Ru1222-Eu está disposto na Figura 6.3. Da análise dos dados segundo o “Arrot plot” para o Ru1222-Eu, temos os seguintes resultados: a) Uma forte não linearidade na curvas para temperaturas abaixo de 92 K. Embora haja uma tendência,  $m^2$  não corta o eixo vertical em um valor não nulo; b) Para  $T=92$  K,  $m^2$  vs  $H/m$  é bem ajustado por uma reta; c) Para  $T>92$  K, as curvas mudam de concavidade com relação aquelas para  $T<92$  K. De uma forma geral, o “Arrot plot” do Ru1222-Eu comporta-se muito diferente daquele em ferromagnéticos, como por exemplo Níquel e Ferro [109].

### 6.3.2 O efeito Magnetocalórico

Neste trabalho nós usamos um método indireto para obter a variação da entropia magnética com o campo magnético aplicado no composto Ru1222-Eu. O método tem como base uma equação de Maxwell da Termodinâmica [70],  $(\partial S/\partial H)_{T,P} = (\partial M/\partial T)_{H,P}$ , e curvas isotérmicas da magnetização. Usando a expressão

$$\Delta S = \int_{H_1}^{H_2} \left( \frac{\partial m}{\partial T} \right)_H dH \quad (6.1)$$

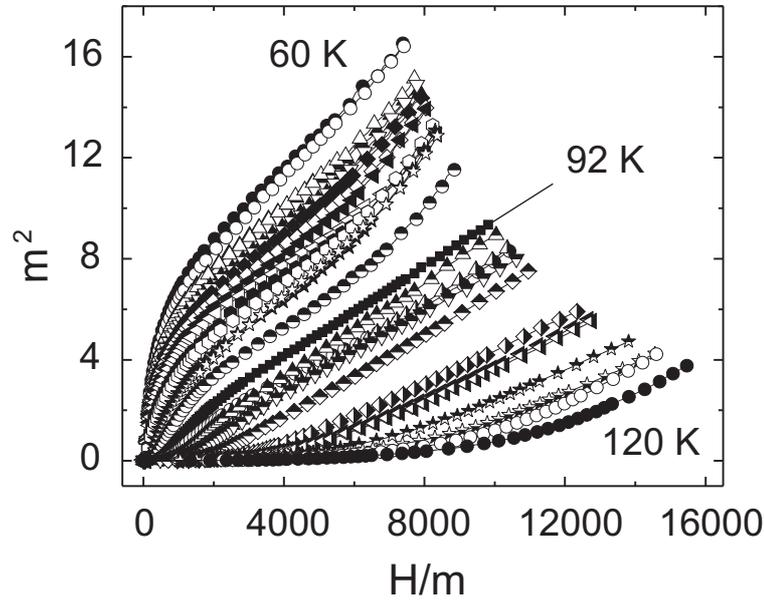


Figura 6.3: “Arrot Plot” do sistema  $RuSr_2Eu_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$  para  $60 \leq T \leq 120$  K e campo magnético máximo  $H_{max}=30$  kOe. A linha em  $T=92$  K é um ajuste linear. As outras linhas conectando os pontos funcionam como guias para os olhos.

foi possível determinar a variação da entropia com o campo magnético na faixa de temperatura  $2 \leq T \leq 150$  K. A diferenciação e a integração foram realizadas numericamente, através de uma discretização do tipo

$$|\Delta S| = \sum \frac{1}{T_{i+1} - T_i} (m_i - m_{i+1}) \Delta H_i \quad (6.2)$$

Curvas típicas da entropia para diversos valores de campo H estão dispostas na Figura 6.4. Estas curvas são extremamente interessantes e mostram uma clara competição entre o ferromagnetismo fraco das camadas de RuO e a supercondutividade nos RC. Em alta temperatura nota-se claramente um mínimo na curva de entropia, por volta de 90 K. Um pico na curva de entropia é uma característica típica de compostos ferromagnéticos. Num composto exclusivamente ferromagnético a entropia é negativa para todos de temperatura. Entretanto, no RC  $Ru_{1222-Eu}$ , quando a temperatura é baixada, a entropia muda de sinal e passa de negativa para positiva, dependendo dos valores de campo aplicado. Para  $H < 2$  kOe, a entropia não apenas muda de sinal, mas

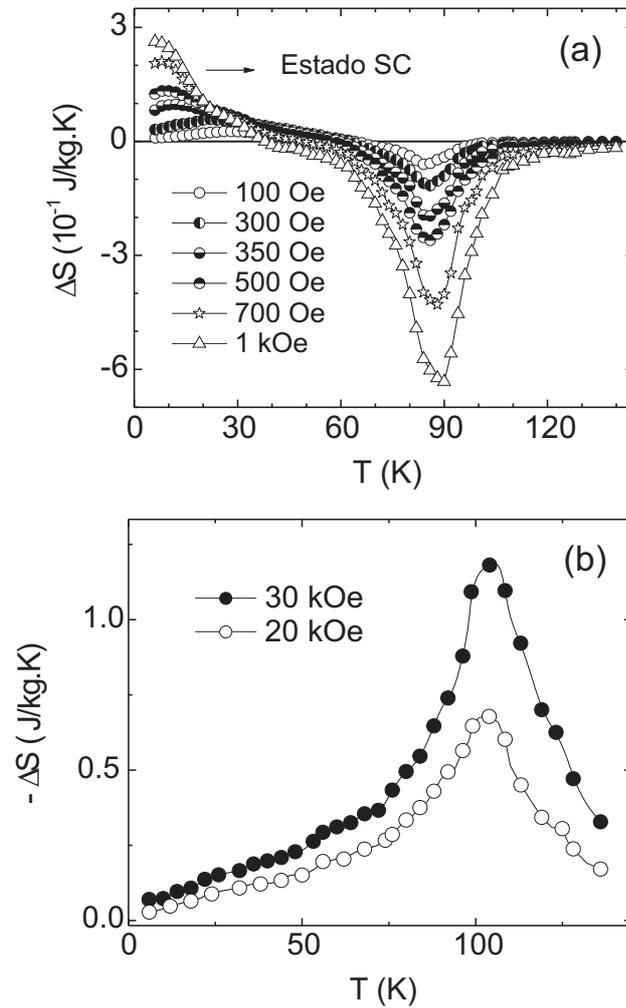


Figura 6.4: *Curvas típicas da entropia, para diversos valores do campo aplicado  $H$ , no sistema  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1.5}\text{Ce}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ . (a) Entropia para baixos valores de campo (menores do que 1 kOe). (b) Negativo da entropia para altos valores de  $H$ .*

apresenta máximos. Esses máximos estão associados à transição supercondutora que ocorre no material e se deslocam para mais baixos valores de temperatura quando  $H$  é aumentado. Esse comportamento também é comum aos cupratos de alta temperatura, como é o caso da  $\Delta S$  para o  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , mostrado na Figura 6.5. Para valores mais altos de  $H$  ( $H > 5 \text{ kOe}$ ), o negativo da entropia do sistema Ru1222-Eu permanece positiva em toda a faixa de temperatura, comportando-se de maneira semelhante ao que ocorre num composto puramente ferromagético (Figura 6.4b) [61, 62].

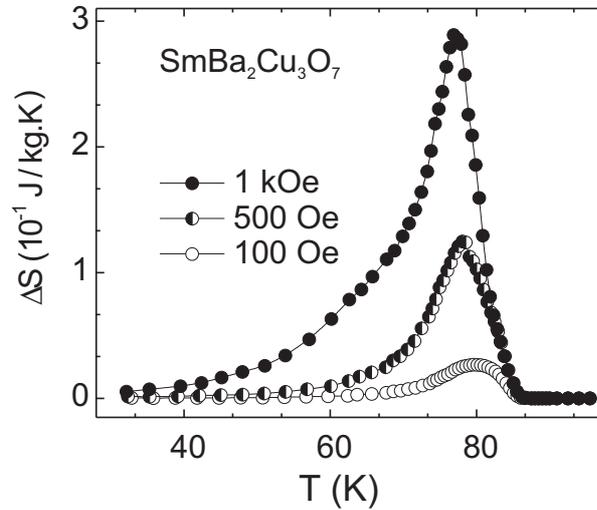


Figura 6.5: Curvas de entropia para o cuprato de alta temperatura  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

### 6.3.3 Lei de escala próximo da $T_{SC}$

Um outro resultado interessante, é a lei de escala feita próximo a  $T_{SC}$  a partir dos dados de entropia do  $\text{Ru1222-Eu}$ , utilizando-se um modelo XY [108]. A lei de escala foi feita para baixos valores de campo magnético aplicado ( $H \leq 1 \text{ kOe}$ ). Na vizinhança da transição de fase supercondutora, a parte singular da energia livre pode ser escrita na forma de escala:

$$f \propto |\epsilon|^{2-\alpha} F\left(\frac{H}{|\epsilon|^y}\right) \quad (6.3)$$

onde  $\epsilon = (T - T_{SC})/T_{SC}$  e  $\alpha$  e  $y$  são expoentes críticos. O resultado do escalamento é mostrado na Figura 6.6.

Os pontos de inflexão nas curvas de  $\Delta S$  da Figura 6.4a correspondem a pontos tal que  $(\partial\Delta S_M/\partial T) = 0$ . Os valores dos expoentes obtidos com a lei de escala na Figura 6.6 são próximos daqueles obtidos para os supercondutores de alta temperatura [107, 108].

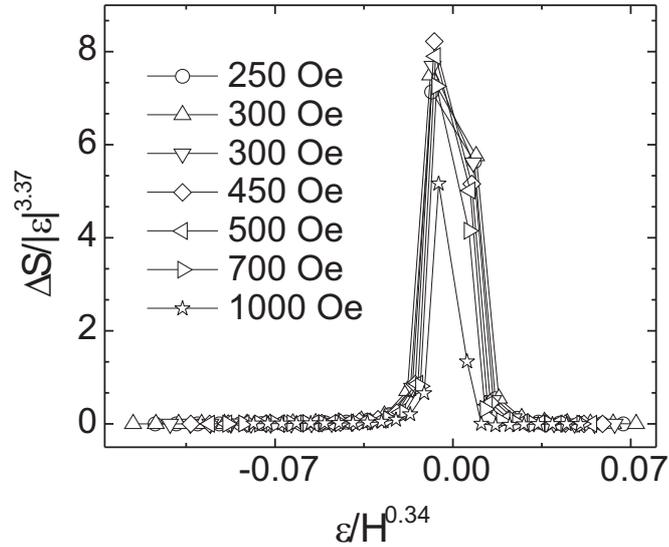


Figura 6.6: *scaling form to the superconducting state in Ru1222-Eu.*

## 6.4 Discussão dos resultados e conclusões

Do estudo feito com a técnica “Arrot plot” (Figura 6.3), observamos que o composto Ru1222-Eu não apresenta claramente uma magnetização espontânea. Na verdade existe uma tendência da magnetização para um valor não nulo no eixo  $y$  ( $m^2$ ). Quando o campo retorna pra zero, por volta de 2 kOe,  $m^2$  também retorna pra zero. Entretanto, para  $T=92$  K, o composto apresenta uma curva de  $m^2$  vs  $H/m$  que é bem ajustada por uma reta. Esta temperatura é a temperatura crítica de maior realce da magnetização do material. Para  $T$  maior do que esta, segundo a análise feita a partir da técnica “Arrot plot”, o material se comporta como um paramagnético normal. Logo, com esta análise, pode-se concluir que o material possui um ferromagnetismo fraco, que se manifesta apenas para  $T < 92$  K. Se esse ferromagnetismo do Ru1222-Eu é devido a aglomerados FM numa matriz antiferromagnética ou por um *canting* dos momentos do Ru, uma análise mais precisa é necessária.

Das curvas de entropia obtidas a partir dos dados de magnetização em função do campo, para valores de temperatura na faixa  $2\text{ K} \leq T \leq 150\text{ K}$ , pode-se tirar as seguintes conclusões: (i) o estado ferromagnético se manifesta claramente próximo a

temperatura de maior realce da magnetização ( $T=92$  K), obtida através da técnica “Arrot plot”. Para  $T>92$  K nenhuma manifestação de antiferromagnetismo ocorre.

(ii) Quando a temperatura é baixada a entropia muda de sinal e vê-se claramente a presença do estado supercondutor, que se manifesta com um pico bem definido para campos menores do que 1 kOe. A transição supercondutora é forte para campos menores do que um certo campo crítico tipo *spin-flop* ou metamagnético da ordem de kOe, já observado nos RC [15, 16]. Para  $T<T_{SC}$ , quando o campo é aumentado acima de 5 kOe, o estado ferromagnético domina o estado supercondutor e a curva de  $-\Delta S$  apresenta apenas um pico, por volta de  $T=92$  K, que é associado ao ferromagnetismo do material, e permanece positiva em toda a faixa de temperatura estudada. Ou seja, o material se comporta como um típico material ferromagnético (Figure 6.4b).

(iii) O comportamento do pico de  $\Delta S$  reforça a natureza da supercondutividade nos RC, que segundo nossos resultados é do tipo singleto.

(iv) A lei de escala feita a partir dos dados de entropia funciona muito bem e os expoentes críticos obtidos estão próximos daqueles para os cupratos de alta  $T_{SC}$ .

# Capítulo 7

## Conclusões Gerais

### 7.1 Trabalhos

Embora já tenha havido muita dúvida sobre a existência de supercondutividade de volume nos RC, a aplicação de um modelo muito utilizado na caracterização de cupratos high- $T_C$ , descreveu com sucesso o comportamento do pico da componente imaginária de  $\chi_{AC}(h_{AC}, f, T)$  na amostra de de Ru1222 (com Ln=Gd). A partir desse estudo foi possível determinar os parâmetros de acoplamento intergranular e concluímos que estes são afetados consideravelmente pela magnetização da subrede do Ru. Um campo local de 15 Oe nas junções foi calculado. Também usando o modelo determinamos um comprimento de penetração de London muito maior do que nos cupratos de alta  $T_C$ , sendo esse resultado bastante coerente com a forte granularidade que existe nos grãos que formam estes compostos. A granularidade é devido as rotações dos octaedros  $\text{RuO}_6$  e da possível separação de fases AFM e FM existentes nos RC. Segundo a literatura, a fase FM ocorre na forma de aglomerados no material.

Do estudo dos laços da magneto-resistência para diversos valores de campo máximo e para diversas temperaturas, determinamos o comportamento do primeiro campo crítico,  $H_{c1}$ , e da densidade de corrente crítica,  $J_c$ , granulares do  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ , com base num quadro de compensação entre campos locais nas junções e o

modelo de Bean. As curvas de retorno da magneto-resistência  $R(H)$ , no regime de histerese, ficam sempre abaixo das curvas virgens e não apresentam nenhum mínimo, semelhante ao comportamento das curvas de retorno da densidade de corrente crítica para os cupratos com base no Bismuto. Da mesma forma que nesses últimos compostos, tal fenômeno está diretamente relacionado com a complexa microestrutura dos RC. O comportamento monotônico crescente com o decréscimo da temperatura de  $H_{c1}(T)$  é bem reproduzido por um modelo de multicamadas  $FM/SC$  nessa faixa de temperatura e está de acordo com o comportamento de  $1/\lambda_L(T)^2$  nos RC. Os efeitos de granularidade associados a proposta de separação de fase onde *nanoclusters* FM estão imersos numa matriz AFM onde ocorre a supercondutividade, explicam o comportamento de  $\lambda_L(T)$  e portanto de  $H_{c1}$ , e o comportamento de  $J_c$ . As ilhas FM (*clusters*) atuam como "impurezas" que aprisionam os vórtices fortemente, realçando os valores da densidade de corrente crítica.

Estudamos o efeito magnetocalórico (EMC) na faixa de temperatura  $2 < T < 150 K$  e verificamos que o EMC pode ter os sinais negativo e positivo, indicando competição de fases FM, AFM e SC. O comportamento da variação de entropia indica que o estado SC se comporta como do tipo *singlete*.

## 7.2 Perspectivas

Os RC são sistemas bastante interessantes e complexos. Com o desenvolvimento dos trabalhos no Doutorado percebemos que novas pesquisas podem ser feitas. Abaixo citamos algumas:

Aplicar o método dos laços de histereses e determinar o primeiro campo crítico e a densidade de corrente crítica no composto não magnético Nb1222.

Estudar a correlação entre as medidas de relaxação nos compostos Ru1222 e nos seus irmãos Nb1222.

Verificar os efeitos da dopagem no carácter *underdoped* dos RC.

Estudar o comportamento do calor específico com a temperatura e o campo magnético

para os compostos Ru1222 e Nb1222.

Experimentar novos íons magnéticos na estrutura do Ru1222 e verificar como se comporta o EMC nos compostos resultantes.

# Apêndice A

## Trabalhos desenvolvidos durante o Doutorado

### A.1 Diretamente relacionados com a Tese

(i) Pinning potential and critical current density in the magnetic superconductor  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$

*das Virgens M. G.*; S. Garcia ; Continentino, M. A. ; Ghivelder, L ., *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 64520, 2005.

(ii) Lower critical field and intragrain critical current density in the ruthenate-cuprate  $\text{RuSr}_2\text{Gd}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$

*das Virgens M. G.*; S. Garcia; Ghivelder, L ., *The European Physical Journal B*, vol. 49, p. 135, 2006.

(iii) Magnetocaloric effect study in the ruthenate-cuprate  $\text{RuSr}_2\text{Eu}_{1,5}\text{Ce}_{0,5}\text{Cu}_2\text{O}_{10}$   
(em andamento)

*das Virgens, M. G.*, Continentino, M. A., et al.

## A.2 Indiretamente relacionados com a Tese

(iv) Abrupt field-induced transition triggered by magnetocaloric effect in phase-separated manganites

L Ghivelder ; R. S. Freitas ; *das Virgens M. G.* ; M. A. Continentino ; H. Martinho ; L. Granja ; Quintero, M ; Leyva, G ; Levy, P ; F. Parisi. **Phys. Rev. B**, vol. 69, p. 214414, 2004.

(v) Annealing effects on the microstructure, electrical, and magnetic properties of jelly-rolled Cu-Nb composite wires

Sandim, M J R; Sandim, H R Z; Bernardi, H H; Shigue, C Y ; *das Virgens M. G.*; Ghivelder, L; Awaji, S; Watanabe, K ; Iwaki, G., **Superconductor Science and Technology**, vol. 17, p. 1-6, 2004.

(vi) Phase coexistence regimes in  $\text{La}_{0,25}\text{Pr}_{0,300}\text{Ca}_{0,375}\text{MnO}_3$

Quintero, M ; Levy, P ; Leyva, G ; *das Virgens M. G.*; Ghivelder, L, **Physica B**, vol. 354, p. 63-66, 2005.

# Referências

- [1] L. Bauernfeind, W. Widder, H. F. Braun, *Physica C*, vol. 254, p. 151, 1999.
- [2] W. E. Pickett, R. Weht, A. B. Shick, *Phys. Rev. Letters*, vol. 83, p. 3713, 1999.  
3713, 1999.
- [3] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Milo, *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. R3374, 1997.
- [4] Fisher  $\odot$ , M. Decroux, A. Treyvaud et al., *Solid State Communication*, vol. 17,  
p. 721, 1975.
- [5] R. N. Shelton, R. W. McCallum, H. Adrian, *Phys. Letters*, vol. A56, p. 213, 1976.
- [6] B. T. Matthias, E. Corenzwit, J. M. Wandemberg, *Natl. Acad. Sci., USA*, vol.  
74, p. 1334, 1997.
- [7] H. Eisake, H. Takagi, R. J. Cava, B. Blatogg, J. J. Krajewski, W. F. Peck, Jr. K.  
Mizuhashi, J. O. Lee, S. Uchida, *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 647, 1994.
- [8] A. Narlikar, *Studies of high temperature superconductors*, New York: Nova Science  
Publisher, vol. 46, 2003.
- [9] X. Y. Xue, B. Lorenz, D. H. Cao, C. W. Chu, *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 184507,  
2003.
- [10] I. Felner, E. Galstyan, R. H. Herber, I. Nowik, *Phys. Rev. B*, vol. 70, p. 94504,  
2004.

- [11] I. Felner, E. Galstyan, R. H. Herber, I. Nowik, Phys. Rev. B, vo. 71, p. 64510, 2005.
- [12] B. Lorenz, R. L. Meng, J. Cmaidalka, J. Lenzi, X. Y. Xue, C. W. Chu, Physica C, vol. 363, p. 251, 2001.
- [13] M. G. das Virgens, S. García, M. A. Continentino, L. Ghivelder, Phys. Rev. B, vol. 71, p. 64520, 2005.
- [14] B. Lorenz, R.L. Meng, Y. Y. Xue, et al., Physica C, vol. 383, p. 337-342, 2003.
- [15] S. García, J. E. Musa, R. S. Freitas, L. Ghivelder, Phys. Rev. B, vol. 68, p. 144512, 2003.
- [16] S. García, L. Ghivelder, Phys. Rev. B, vol. 70, p. 52503, 2004.
- [17] M. T. Escote, V. A. Meza, R. F. Jardim, L. Ben-Dor, M. S. Torikachvili, A. H. Lacerda, Phys. Rev B, vol. 66, p. 144503, 2002.
- [18] Y. Y. Xue, B. Lorenz, A. Baikalov, D. H. Cao, Z. G. Li, C. W. Chu, Phys. Rev B, vol. 66, p. 014503, 2002.
- [19] X. H. Chen, Z. Sun, K. Q. Wang, S. Y. Li, Y. M. Xiong, M. Yu, I. Cao, Phys. Rev. B, vol. 63, p. 64506, 2001.
- [20] J. L. Tallon, J. W. Loram, G. V. M. Williams, C. Bernhard, Phys. Rev. B, vol. 61, p. R6471, 2000.
- [21] Ginzburg, V. L., Sov. Phys. JETP, vol. 4, p. 153, 1957.
- [22] Abrikosov A. A., Gor'kov, L. P., Sov. Phys. JETP, vol. 4, p. 1243, 1961.
- [23] A. Ono, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 34, p. L1121, 1995.
- [24] O. Chmaisssen, J. D. Jorgensen, H. Shaked, P. Dollar, J. L. Tallon, Phys. Rev. B, vol. 61, p. 6401, 2000.

- [25] A. C. McLaughlin, W. Zhou, J. P. Attfield, A. N. Fitch, J. I. Tallon, *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. 7512, 1999.
- [26] G. M. Kuz'micheva, V. V. Luparev, E. P. Khlybov, I. E. Kostyleva, A. S. Andeenko, K. N. Gavrilov, *Physica C*, vol. 350, p. 105, 2001.
- [27] G. V. M. Williams, M. Ryan, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p.094515, 2001.
- [28] G. M. M. Williams, L. Y. Yang, R. S. Liu, *Phys. Rev. B*, vol. 65, p. 64508, 2002.
- [29] J. W. Lynn, J. A. Gotaas, R. W. Erwin, R. A. Ferrel, J. K. Bhattacharjee, R. N. Shelton, *Phys. Rev. Letters*, vol. 52, p. 133, 1984.
- [30] H. Takigawa, J. Akimitsu, H. Kawano-furukawa, J. Yoshizawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 70, p. 333, 2001.
- [31] Y. Tokunaga, H. Kotegawa, K. Ishida, Y. Kitaoka, H. Takagiwa, J. Akimitsu, *Phys. Rev. Letters*, vol. 86, p. 5767, 2001.
- [32] K. I. Kumagai, S. Takada, Y. Furukawa, *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 180509, 2001.
- [33] A. Fainstein, E. Winkler, A. Butera, J. Tallon, *Phys. Rev. B*, vol. 60, p. R12597, 2000.
- [34] E. B. Sonin, I. Felner, *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. R14000, 1998.
- [35] A. Butera, A. Fainstein, E. Winkler, J. L. Tallon, *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 054442, 2001.
- [36] J. W. Lynn, B. Keimer, C. Ulrich, C. Bernhard, J. L. Tallon, *J. L.*, *Phys. Rev. B*, vol. 61, p. R14964, 2000.
- [37] C. Bernhard, J. L. Tallon, Ch. Niedermayer, Th. Blasius, A. Golnik, E. Brücher, R. K. Kremer, D.R. Noakes, C. E. Stronach, E. J. Ansaldo, *Phys. Rev B*, vol. 59, p. 14099, 1999.

- [38] I. Felner, U. Asaf, E. Galstyan, Phys. Rev. B, vol. 66, p. 024503, 2002.
- [39] P. C. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, *Superconductivity*, San Diego, California: Academic Press Inc, p. 292, 1995.
- [40] C. S. Knee, B. D. Rainford, M. T. Weller, J. Mater. Chem., vol. 10, p. 2445, 2000.
- [41] I. Zivkovic, Y. Hirai, B. H. Frazer, M. Prester, D. Drobac, D. Atiosa, H. Berger, D. Pavuna, G. Margaritondo, I. Felner, M. Onellion, Phys. Rev. B, vol. 65, p. 144420, 2002.
- [42] I. Felner, U. Asaf, Y. Levi, O. Millo, Physica C, vol. 334, p. 141151, 2000.
- [43] Y. Y. Xue, D. H. Cao, B. Lorenz, C. W. Chu, Phys. Rev. B, 65, 020511, 2001.
- [44] X. Y. Xue, B. Lorenz, R. L. Meng, A. Baikalove, C. W. Chu, Physica C, vol. 364, p. 251, 2001.
- [45] A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press, 1978.
- [46] Ketterson J. B., Song S. N., *Superconductivity*, New York: Cambridge University Press, 1999.
- [47] K. -H. Müller, Physica C, vol. 159, p. 717, 1989.
- [48] K. -H. Müller, Physica C, vol. 168, p. 585, 1990.
- [49] K. -H Müller, M. Nikolo, R. Driver, Phys. Rev., vol. 43, p. 7976, 1991.
- [50] Y. B. Kim, C. F. Hepmstead, A. R. Strnad, Phys. Rev. Letters, vol. 7, p. 306, 1962.
- [51] C. P. Bean, Phys. Rev. Letters, vol. 8, p. 250, 1962.
- [52] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, 3<sup>a</sup> Ed., Academic Press, New York, 1962..

- [53] J. R. Reitz, F. J. Milford, W. C. Robert, *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*, Ed. Campus, Rio de Janeiro, 1962.
- [54] P. W. Anderson, Phys. Rev. Letters, vol. 9, num. 309, 1962.
- [55] P. W. Anderson, Y. B. Kim, Rev. Mod. Phys., vol. 36, num. 39, 1964.
- [56] M. Nikolo, L. M. Stacey, M. J. Missey, Physica B vol. 194-196, p.1875, 1994.
- [57] M. Nikolo, R. B. Goldfarb, Phys. Rev. B, vol. 39, p. 6615, 1989.
- [58] M. Nikolo, Physica B, vol. 94, p. 2129, 1994.
- [59] Warburg, E., Ann. Phys. Chem., vol. 13, p. 141, 1881.
- [60] O. Tegus, E. Bruck, K. H. J. Buschow, F. R. De Boer, Nature, vol. 415, p. 150, 2002.
- [61] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner, A. O. Pecharsky, A. M. Tishin, Phys. Rev. B, vol. 64, p. 144406, 2001.
- [62] A. M. Gomes, F. Garcia, A. P. Guimares, M. S. Reis, V. S. Amaral, Applied Phys. Letters, vol. 85, p. 4974, 2004.
- [63] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneidner Jr., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 200, p. 44, 1999.
- [64] A. M. Tishin, *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K. H. J., , Elsevier, Amsterdam, vol. 12, p. 395, 1999.
- [65] W. F. Giaugue, D. P. McDougall, Phys. Rev. B, vol. 43, p. 768, 1933.
- [66] H. Ishimoto, N. Nishida, T. Furubayashi, M. Shinohara, Y. Takano, Y. Miura, K. Ono, Journal of Low Temperature Physic, vol. 55, p. 17, 1984.
- [67] K.A. Gschneidner, V.K. Pecharsky, A.O. Pecharsky, C.B. Zimm, Mater. Sci., Forum 315-3, p. 69, 1999.

- [68] K.A. Gschneidner Jr., V.K. Pecharsky, *Mater. Science and Engineering*, vol. A287, p. 301-310, 2000.
- [69] M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1981.
- [70] S. R. A. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Ed. de So Paulo, So Paulo, 1997.
- [71] A. H. Morrish, *The physical principles of magnetism*, Ed. Wiley, New York, 1965.
- [72] *Quantum Design*, Estados Unidos.  
Disponvel em: <<http://www.qdusa.com/products/ppms.html>>. Acessado em Novembro de 2003.
- [73] J. Mallinson, *Journal of Applied Physics*, vol. 37, p. 2514, 1966.
- [74] S. Foner, *Journal of Applied Physics*, vol. 79 p. 4740, 1996.
- [75] W. Sucksmith, *Philos. Mag.*, vol. 8, p. 158, 1929.
- [76] I. Felner, E. B. Sonin, T. Machi, N. Koshizuka, *Physica C*, vol. 341-3485, p. 715, 2000.
- [77] M. Pozek, A. Dulcic, D. Paar, G. V. M. Williams, and S. Krämer, *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 064508, 2001.
- [78] I. Felner, E. Galstyan, B. Lorenz, D. Cao, Y. S. Wang, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Phys. Rev B*, vol. 67, p. 134506, 2003.
- [79] R. B. Goldfarb, A. F. Clark, A. I. Braginski, A. J. Panson, *Criogenics*, vol. 27, p. 475, 1987.
- [80] F. Gömory, P. Lobotka, *Solid State Commun.*, vol. 66, p. 645, 1988.
- [81] D. -X. Chen, R. B. Goldfarb, J. Nogués, K. V. Rao, *J. Appl. Phys.*, vol. 63, p. 980, 1988.

- [82] das Virgens, M. G., Garcia, S., Ghivelder, L., The European Physical Journal B, vol. 49, p. 135, 2006.
- [83] J. E. McCrone, J. R. Cooper, and J. L. Tallon, J. Low Temp. Phys., vol. 117, p. 1199, 1999.
- [84] C. J. Lobb, D. W. Abraham, M. Tinkham, Phys. Rev. B, vol. 27, p. 150, 1983.
- [85] C. Bernhard, J. L. Tallon, E. Brücher, R. K. Kremer, Phys. Rev. B, vol. 61, p. R14960, 2000.
- [86] A. Butera, A. Fainstein, E. Winkler, and J. Tallon, Phys. Rev. B, vol. 63, p. 054442, 2001.
- [87] A. López, I. Souza Azevedo, J. E. Musa, E. Baggio-Saitovitch, and S. García García, Phys. Rev. B, vol. 68, p. 134516, 2003.
- [88] J.E. McCrone, J.L. Tallon, J.R. Cooper, A.C. MacLaughlin, J.P. Att.eld, C. Bernhard, Phys. Rev. B, vol. 68, p. 064514, 2003.
- [89] M. T. Escote, V. A. Meza, R. F. Jardim, L. Ben-Dor, M. S. Torikachvili, and A. H. Lacerda, Phys. Rev B, vol. 66, p. 144503, 2002.
- [90] V. P. S. Awana, E. Takayama-Muromachi, M. Karppinen, and H. Yamauchi, Physica C, vol. 390, p. 233, 2003.
- [91] I. Felner, U. Asaf, S. D. Goren, and C. Korn, Phys. Rev. B, vol. 57, p. 550, 1998.
- [92] M. Houzet, A. Buzdin, and M. L. Kulić, Phys. Rev. B, vol. 64, p. 184501, 2001.
- [93] J.L. Tallon, C. Bernhard, M.E. Bowden, P.W. Gilberd, T.M. Stoto, and Pringle, IEEE Trans. Appl. Supercond., vol. 9, p. 1696, 1999.
- [94] K. -H Müller, D. N. Matthew, Physica C, vol. 206, 275, 1993.
- [95] G. V. M. Williams and S. Krämer, Phys. Rev. B, vol. 62, p. 4132, 2000.

- [96] D. H. Wu, S. Sridhar, Phys. Rev Lett., vol. 65, p. 2074, 1990.
- [97] C. P. Bean, Rev. Mod. Phys., vol. 36, p. 31, 1964.
- [98] E. Altshuler, S. García, J. Barroso, Physica C, vol. 177, p. 61, 1991.
- [99] A. J. Batista-Leyva, R. Cobas, E. Estevez-Rams, M.T.D. Orlando, C. Noda, E. Altshuler Physica C, vol. 331, p. 57, 2000.
- [100] P. Muné, E. Altshuler, J. Musa, S. García, R. Riera, Physica C, vol. 226, p. 12, 1994.
- [101] J. López, P. Muné, S. García, and E. Altshuler, Physica C, vol. 272, p. 13, 1996.
- [102] B. Nachumi, A. Keren, K. Kojima, M. Larkin, G. M. Luke, J. Merrin, O.Tchernyshov, Y. J. Uemura, N. Ichikawa, M. Goto, and S. Uchida, Phys. Rev. Lett., vol. 77, p. 5421, 1996.
- [103] G.V.M. Williams, Ho Keun Lee, S. Kramer, Phys. Rev. B, vol. 67, p. 104514, 2003.
- [104] M. Pozek, A. Dulcic, D. Paar, G.V.M. Williams, and S. Kramer, Phys. Rev. B, vol. 64, p. 064508, 2001.
- [105] A.C. McLaughlin, W. Zhou, J. P. Attfield, A. N. Fitch, and J. L. Tallon, Phys. Rev B, vol. 60, p. 7512, 1999.
- [106] C. S. Knee, B. D. Rainford, and M. T. Weller, J. Mater. Chem., vol. 10, p. 2445, 2000.
- [107] T. Olson, A. P. Young, Phys. Rev B, vol. 61, p. 12467, 2000.
- [108] D. S. Fisher, M. P. A. Fisher, D. A. Huse, Phys. Rev B, vol. 43, p. 130, 1991.
- [109] J. S. Kouvel, M. E. Fisher, Phys. Rev B, vol. 136, p. A1626, 1964.