MÁRCIO DE SOUSA BOLZAN

## "MODELAGEM COMPUTACIONAL DA CORRENTE CRÍTICA EM SUPERCONDUTORES POLICRISTALINOS DO TIPO HgRe1223"

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências em Física. Orientador: Profº Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando.

VITÓRIA

2010

" ...sempre haverá um limite. Tem que haver um limite!..."

### DEDICATÓRIA

Ao Seu Getulio que muito suou para que eu pudesse alcançar êxito em minhas empreitadas.

À Dona Fátima que lutou pela sua vida para que um dia pudesse participar de todas as minhas conquistas.

À meu filho e minha esposa, pois tudo isso só faz sentido por ser para eles.

#### AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a Deus pelas inúmeras conquistas e pela paciência (ciência de ser pai) em me ensinar novamente mediante aos meus erros.

Agradeço especialmente à minha esposa, Juliana, pela paciência (ciência de saber esperar) despendida em relação a mim, foram algumas batalhas vencidas juntos.

Agradeço a meus pais, foram anos de esforço para que eu chegasse aqui, foram muitas batalhas vencidas.

Agradeço mais uma vez a Deus por ter permitido que minha mãe, mesmo lutando contra morte durante parte da minha infância até pouco antes de eu me formar, continuasse viva e hoje curada ao meu lado.

Agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para que eu realizasse mais este sonho.

Agradeço ao Professor Dr. Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pela orientação no mestrado e paciência (ciência de instruir). Ao Professor Dr. Carlos Augusto Cardoso Passos pelas dicas, disponibilidade e auxílio em pontos cruciais do trabalho. Aos professores e funcionários do departamento de Física da UFES, em especial a secretária Ana Caldeira pela paciência (ciência de saber resolver problemas complicados).

Enfim, ao CNPQ pela bolsa de auxílio.

## SUMÁRIO

Lista de tabelas e figuras	7
Resumo	9
Abstract	10

### Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Abordagem histórica	11
1.2 - Era dos supercondutores de alta temperatura crítica (High Tc)	14
1.3 – Possíveis aplicações de supercondutores	15
1.4 – Corrente crítica em amostras supercondutoras policristalinas de alta temp	peratura 17
1.5 – Objetivos deste trabalho	18
1.6 – Referências bibliográficas	18
Capítulo 2 – Abordagem Teórica	
2.1 – Equações de London	21
2.2 – Parâmetro de ordem Ginzburg-Landau	22
2.3 – O efeito Josephson	25
2.4 – A corrente elétrica crítica (I <sub>c</sub> ) em amostras supercondutoras cerâmicas	33
2.5 – Referências bibliográficas	36
Capítulo 3 – Modelagem da densidade de corrente elétrica crítica supercon policristalinos.	dutores
2.1 Letre due ão	20

3.1 -	Intro	oduçao				•••••		38
3.2	_	Trabalhos	precedentes	que	reportam	0	comportamento	de
$J_c(B)$	)							40

$3.3 - O$ modelo de $J_c$	.45
3.4 – Expressão de $J_c(H)$ para $0 < \alpha < \pi/2$	.46
3.5 – Expressão de $J_c(H)$ para $\alpha > \pi/2$	.48
3.6 – Referências bibliográficas	.50

### Capítulo 4 – O supercondutor HgRe-1223

4.1 – Uma breve discussão sobre a confecção das amostras de HgRe-1223	53
4.2 – Medidas de transporte (corrente crítica x campo magnético)	54
4.3 – Referências bibliográficas	56

### Capítulo 5 – Ajustes numéricos

5.1 – Introdução e metodologia	57
5.2 – Ferramental computacional	58
5.3 – Ajustes numéricos de $J_c(H)$ para a amostra de HgRe1223 com 5% dopagem.	% de 61

## Capítulo 6 - Conclusão

Apêndice A	
114041100 1444 05	
Trabalhos futuros	66
Conclusão	
$C \rightarrow 1$	( =

## ÍNDICE DE TABELAS E FIGURAS

Tabela 1: Tabelas referenciais para processamento computacional nos ajustesnuméricos, o n representa o $\eta$
Figura 1: Resistência elétrica versus temperatura12
Figura 2: Cronologia do avanço na busca de novos supercondutores14
Figura 3: Resistividade do $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ em função da temperatura15
Figura 4: Tunelamento Josephson
Figura 5: Diferentes tipos de configurações existentes para montar às Junções Josephson (a) tipo SIS, (b) tipo SNS, (c) Ponto de contato e (d) tipo microponte26
Figura 6: Tunelamento entre dois supercondutores separados por uma junção do tipo Josephson
Figura 7: Difração Fraunhofer e Airy para a corrente de Josephson em função do fluxo de campo através da junção à voltagem constante
Figura 8: Variação do campo magnético próximo a junção30
Figura 9: Caminho de integração ao redor da junção Josephson discutida31
Figura 10: Esquema de uma partícula que contem um número médio de grãos. Pode-se observar as correntes percolativas que passam pelas junções entre os grãos $(J_{ph} - J_{ph})$ de las correntes dentro dos grãos $(J_g - grão)$
Figura 11 – Amostra instalada no suporte de safira denominado porta-amostra, unidade de medida <i>centímetro</i>
Figura 12 – Aparato experimental para medidas de resistividade elétrica e corrente crítica
Figura 13: "MEV" do composto $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ , com 5% de $O_2$ mostrando os microcristais da amostra

### "MODELAGEM COMPUTACIONAL DA CORRENTE CRÍTICA EM SUPERCONDUTORES POLICRISTALINOS DO TIPO HgRe1223"

#### RESUMO

Existem muitas aplicações para uso de supercondutores onde é importante conhecer o comportamento da densidade de corrente crítica em função do campo magnético na amostra, para tanto foi desenvolvido e analisado um modelo para descrever tal comportamento em amostras supercondutoras policristalinas de alta temperatura crítica. A idéia foi capturar esse comportamento total ou parcialmente com a maior precisão possível. A teoria foi baseada nas hipóteses de que os grãos que formam amostras supercondutoras policristalinas são unidos por junções do tipo Josephson onde foram observados efeitos de interferência quântica macroscópica entre supercondutores separados por uma junção atravessada por uma corrente de tunelamento com uma dependência sobre o fluxo de campo magnético aplicado. Os pares de Cooper tunelam tais junções com um padrão de difração tipo Fraunhofer de maneira que a corrente crítica nas junções fracas é a primeira influenciada pela aplicação de campo magnético, dessa forma, em certo regime de campo e temperatura próximo à crítica, a corrente crítica na amostra é dada pela superposição de correntes Josephson influenciada pelo campo em cada junção. Por fim, o modelo foi ajustado com o auxílio de dados experimentais, da densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, obtidos a partir de amostras do supercondutor policristalino cerâmico HgRe-1223 com dopagem 5% de oxigênio.

#### ABSTRACT

There are many applications of superconductors for use where it is important to know the behavior of critical current density as a function of magnetic field in the sample, for both it was developed and analyzed a model to describe such behavior in polycrystalline samples of high superconducting critical temperature. The idea was to capture all or part of this behavior as accurately as possible. The theory is based on assumptions that the grains that form polycrystalline superconducting samples are connected by Josephson junctions where it is observed macroscopic quantum interference effects between superconductors separated by a junction crossed by a tunneling current with a dependence on the flow of applied magnetic field, the Cooper pairs tunneling junctions with such a type Fraunhofer diffraction pattern so that the critical current in weak joints is influenced by the first application of magnetic field, thus in a certain field and temperature regime close to critical, critical current in the sample is given by the superposition of Josephson currents influenced by the field at each junction. Finally, the model was be adjusted with the aid of experimental data, the critical current density as a function of applied magnetic field, obtained from polycrystalline samples of superconducting ceramic HgRe-1223 with 5% oxygen doping.

# **Capítulo 1**

#### 1.1 Contexto histórico

Os materiais metálicos são naturalmente condutores elétricos, de maneira que essa condutividade é definida pela equação constitutiva:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$$

onde J é a densidade de corrente elétrica em resposta ao campo elétrico externo E.  $\sigma$  é condutividade elétrica do meio. A resistividade  $\rho$  é obtida por:

$$E = \rho j$$

Usando a fórmula proposta por Drude obtém-se a resistividade:

$$\rho = \frac{m}{ne^2}\tau^{-1}$$

aqui verifica-se que a resistividade é proporcional a taxa de espalhamento  $\tau^{-1}$ , dos elétrons condutores. Essa taxa depende a temperatura do condutor, o que fornece a expressão para a resistividade:

$$\rho = \rho_o + aT^2 \dots$$

para baixas temperaturas. Observa-se que para o zero absoluto ainda têm-se uma resistividade residual  $\rho_o$ .

Em 1908, H. Kammerlingh Onnes conseguiu liquefazer o hélio (He) em seu laboratório na Holanda [1], com isso algumas observações físicas para baixas temperaturas, baixíssimas, puderam ser feitas. Em 1911, Onnes percebeu que abaixo de 4,15 K, a resistência elétrica de do mercúrio (Hg) caia abruptamente a zero, colocando em teste a teoria de Drude para resistividade de baixas temperaturas. Isso foi completamente inesperado pelo modelo de Drude, consequentemente se dava a descoberta de um novo estado da matéria: supercondutividade.



Figura 1: Resistência elétrica versus temperatura.

Essa temperatura, a qual se dá a transformação de estado, é denominada **temperatura crítica**  $T_c$ . No ano seguinte Onnes descobriu que a aplicação de um intenso campo magnético destruía o estado de supercondutividade. Dava-se início a procura de outros materiais que também apresentassem o estado supercondutor assim ficando claro que apenas alguns materiais, por exemplo, chumbo (Pb) e nióbio (Nb), apresentavam tais características.

Em paralelo a busca de novos elementos ou ligas supercondutores havia também o interesse na descrição teórica do fenômeno. Em 1933, Meissner e Oschenfeld [2] descobriram que se uma substância supercondutora for resfriada abaixo de sua temperatura crítica na presença de um campo magnético aplicado, ela expulsa todo e qualquer fluxo magnético de seu interior. Se o campo é aplicado depois que a abundância já se encontra abaixo da temperatura crítica, o fluxo é excluído do supercondutor. Portanto tem-se um diamagnético perfeito. Esse fenômeno ficou conhecido como efeito Meissner. Em 1935 os irmãos London propuseram duas equações baseadas no eletromagnetismo para descrever a supercondutividade e o efeito Meissner [3]. Essas mesmas equações mais tarde puderam ser obtidas através da mecânica quântica a partir de alguns argumentos da teoria de dois fluidos de Gorter e Casimir [4], no entanto a teoria, que descrevia o fenômeno, não explicava a ocorrência da supercondutividade.

Em 1950, os físicos soviéticos V. L. Ginzburg e L. D. Landau [5] desenvolvem uma teoria fenomenológica para explicar as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o supercondutor. Embora originalmente fenomenológica, a teoria provou ser exata e muito poderosa.

Em 1956, Cooper [6] demonstrou que dois elétrons abaixo do nível de Fermi poderiam interagir atrativamente, levando em consideração o princípio da exclusão de Pauli. Segundo Cooper, os dois elétrons interagem fracamente através das vibrações das redes. Esses dois elétrons formam os pares de Cooper e são responsáveis pela supercondutividade num determinado material.

Em 1957, uma teoria microscópica da supercondutividade é formulada por Barden, Cooper e Schrieffer (teoria BCS) [7]. É uma teoria elegante que conseguiu explicar, a partir dos primeiros princípios, o fenômeno da supercondutividade que ocorre principalmente nos materiais que possuem temperatura crítica abaixo de 39 K. A teoria BCS explica a origem da supercondutividade, dando fundamento às teorias de London e Ginzburg - Landau. Esta teoria conseguiu explicar os fatos observados na época. Atualmente, os supercondutores a altas temperaturas críticas ainda esperam por uma teoria microscópica que explique a natureza de sua origem.

Em 1962, o Físico Inglês B. D. Josephson prediz, baseado na teoria BCS, que dois materiais supercondutores em contato (junção) devem apresentar propriedades específicas. Tal fenômeno, hoje conhecido como efeito Josephson, foi comprovado posteriormente em laboratório.

Brian Josephson elaborou uma teoria propondo que dois supercondutores separados por uma película de isolante, formavam uma junção, hoje conhecida em todo o mundo como *junção Josephson*. De acordo com Josephson, nesta junção, os pares de Cooper podem passar por tunelamento de um supercondutor para outro. Esta corrente de tunelamento, que é observada mesmo na ausência de uma tensão aplicada como será visto mais adiante, é dada por:  $I = I_{max} \sin(\delta_2 - \delta_1)$ . Onde  $I_{max}$  é a corrente máxima que depende da espessura do isolante,  $\delta$  é a fase da função de onda dos pares de Cooper nos supercondutores.

Em 1973, o físico norte-americano B. Matthias descobre o composto Nb3Ge, com uma temperatura crítica de 23 K.



Figura 2: Cronologia do avanço na busca de novos supercondutores.

#### 1.2 Era dos supercondutores de alta temperatura crítica (High Tc)

A necessidade de encontrar um composto que apresentasse alta temperatura crítica alimentou por anos o ânimo dos pesquisadores da época, mas coube, em 1986, aos alemães J. G. Bednorz e K. A. Müller [8] apresentar um sistema La-Ba-Cu-O, isso deu início a chamada *era dos supercondutores High Tc*. Um ano depois os físicos americanos Paul Chu e M. K. Wu [9] descobrem o sistema composto por Y-Ba-Cu-O. Estava então descoberto os óxidos supercondutores que vieram para revolucionar os materiais supercondutores com relação à temperatura crítica dos mesmos, permitindo assim atingir valores de *Tc* que estão acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K) facilitando assim os estudos destes materiais devido a facilidade de produção do nitrogênio liquido em relação ao hélio líquido que era usado nos outros compósitos.

No começo do ano de 1988, a temperatura crítica atingia um novo patamar, de 110 K, com a descoberta do novo sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O . Imediatamente após, esse último sistema foi superado pelo novo sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O , cuja *Tc* encontrava-se em torno de 125 K.

Em 1993 foi anunciado por A. M. Hermann e Z. Z. Sheng da Universidade do Arkansas o composto de Tl-Ba-Ca-Cu-O com Tc de 120 K. No mesmo ano foi descoberto o composto de Hg-Ba-Ca-Cu-O, com Tc = 133 K. Estudos realizados com pressão hidrostática externa aplicada nestes materiais revelaram que a temperatura crítica pode atingir valores da ordem de 160 K [10]



Figura 3: Resistividade do HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8</sub> em função da temperatura.

Considerando apenas a cronologia das descobertas, pode-se classificar o período que compreende a descoberta dos supercondutores até o ano de 1986 como sendo bem representado pela supercondutividade das ligas de nióbio e pelo modelo BCS com orbitais do tipo s e interação elétron-fônon. A partir de 1986, passou-se a lidar com supercondutores a base de óxido de cobre e a descrição BCS passou a ser do tipo p e d com hibridizações, nesse caso a interação entre os portadores de carga não é bem estabelecida, gerando uma variedade de interpretações.

#### 1.3 Possíveis aplicações de supercondutores.

Quando se fala em aplicação de amostras supercondutoras três características devem ser otimizadas em função da aplicação prevista, são elas: a temperatura crítica  $T_c$ , o campo magnético crítico  $H_c$  e a densidade de corrente crítica  $J_c$ . Fato, é que existem outras variantes, mas os citados têm um papel bem relevante quanto as características intrínsecas do supercondutor, quanto a parte de confecção e adaptação

para utilização pode-se citar características como as técnicas envolvidas na preparação, as propriedades mecânicas, o custo-benefício, o tamanho do dispositivo, dentre outras.

Existem muitas aplicações importantes da supercondutividade. Uma aplicação óbvia é na construção de ímãs supercondutores onde os campos provêm de correntes que circulam sem resistência nos enrolamentos dos ímãs, para utilização em motores elétricos e geradores [11,12]. Uma dificuldade vem do fato que os campos magnéticos tendem a penetrar nos fios dos enrolamentos e destruir sua supercondutividade. Estão sendo feitos progressos na procura do que se chama *supercondutores tipo II*, cujos pares de Cooper têm dimensões suficientemente pequenas para permitir que um campo magnético atravesse o fio através de um conjunto de canais localizados. Estes canais perdem sua supercondutividade, mas a região entre eles permanece supercondutora.

Os supercondutores cerâmicos de altas temperaturas críticas são quebradiços e por isso não se permitem conformá-los em fios. Entretanto, com o avanço de novas técnicas, já é possível obter fios com cerâmica a base de bismuto. A técnica usada é Powder-in-Tube -PIT – [13] que consiste em reduzir o material a pó e inserí-lo num tubo metálico, geralmente de prata. Em seguida, o tubo é extrudado na forma de fio e finaliza-se o processo com um tratamento térmico em altas temperaturas [14,15]. Este cabo supercondutor está sendo aplicado experimentalmente em linhas de transmissão de curta extensão em alguns países.

A ausência de dissipação de potência em elementos supercondutores torna possível várias aplicações eletrônicas onde exigências de espaço e tempo de transmissão são sérias, como nos computadores. Como os supercondutores são diamagnéticos perfeitos, podem ser usados para blindar fluxos magnéticos indesejáveis. Isso pode ser utilizado na confecção de lentes magnéticas de um microscópio eletrônico. Outro exemplo em pequena escala seria os dispositivos baseados em tunelamento de pares de Cooper através de uma barreira isolante colocada entre dois eletrodos supercondutores (junções Josephson), especificamente, o dispositivo SQUID – *Superconducting Quantum Interference Device* [16,17]. O SQUID é um detetor sensível de fluxo magnético por isso tornou-se indispensável em pesquisas científicas e tecnológicas.

Outra classe que vem se desenvolvendo é a dos limitadores de corrente supercondutores [18]. Esta idéia não é nova, existem alguns dispositivos desde a década de 70, a base de supercondutores de baixa Tc. Novas propostas de protótipos apareceram utilizando os supercondutores óxidos de alta Tc.

# 1.4 – Corrente crítica em amostras supercondutoras policristalinas de alta temperatura

Conforme foi exposto na seção 1.2 os supercondutores de alta temperatura crítica existentes atualmente são supercondutores cerâmicos, tais materiais possuem estrutura formada por vários cristais (denominados grãos) na maioria supercondutores, separados por regiões não supercondutoras ou supercondutores fracos, que são as fronteiras entre os grãos. As amostras que foram estudadas nessa dissertação se encaixam nesse perfil e pertencem ao sistema HgRe-1223.

As propriedades físicas desses materiais são bem mais complicadas do que àquelas em materiais monocristalinos. Nos materiais policristalinos as propriedades físicas dos grãos são bastante diferentes daquelas entre os mesmos, ou seja, nas fronteiras entre os grãos. Portanto, para entender a física desse materiais, é preciso estudar tanto suas propriedades nos grãos (propriedades físicas intragranulares) como àquelas entre os grãos (propriedades físicas intergranulares).

A corrente elétrica nos supercondutores policristalinos atravessa o material segundo um quadro percolativo, ou seja, a corrente se espalha por todo o material passando de grão em grão até percorrer o caminho total entre os eletrodos nas extremidades da amostra. A corrente crítica nesses supercondutores dá-se nas regiões entre os grãos. Isto ocorre por que as fronteiras entre os grãos possuem propriedades de "super conduções" muito mais fracas do que aquelas dentro dos grãos. Logo, quando mensura-se a corrente crítica em laboratório, ao menos para valores não muito altos de corrente, medi-se a corrente crítica intergranular, pois é nessa região que ocorre a dissipação de calor.

Muitos estudos do comportamento da corrente crítica intergranular em materiais policristalinos já foram feitos e estão sendo feitos. Essa grandeza física pode depender da temperatura [19], do campo aplicado [20] e da microestrutura do material [21]. No presente trabalho considerou-se que as junções entre os grãos controlam os valores de corrente crítica, estudou-se como esses valores são influenciados pela presença de campo magnético externo.

Outros tantos estudos de corrente crítica levando em conta a microestrutura do material e a influencia do campo magnético aplicado já tem sido feito por diversos

pesquisadores. Pode-se destacar, por exemplo, os trabalhos de Peterson e Elkin [22] que foram pioneiros nessa linha de pesquisa. A idéia deste trabalho segue uma linha de raciocínio parecida com as existentes, porém algumas sofisticações são introduzidas em relação as anteriores. O modelo que foi desenvolvido para descrever o comportamento da densidade de corrente crítica,  $J_c(H)$ , é aplicável para amostras policristalinas em geral. Aqui tal modelo foi aplicado para uma amostra de HgRe-1223, com pressão parcial de oxigênio de 5 %.

#### 1.5 – Objetivos deste trabalho

Neste trabalho interessa: desenvolver um modelo para descrever a densidade de corrente crítica para todos os valores de campo magnético; aplicar o modelo desenvolvido para amostras supercondutoras cerâmicas de alta temperatura crítica do tipo HgRe-1223 confeccionada com diferente concentrações de oxigênio; estabelecer um relação entre a previsão proposta pelo modelo e os dados obtidos experimentalmente para o comportamento da densidade de corrente crítica.

#### 1.6 – Referências bibliográficas

[1] ONNES, H. K. Nobel Lectures, v. 1, p. 306-336, Dec. 1913.

[2] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Magnetic efects of a rotating superconductor. Naturwissenchaft, v. 21, p. 787-788, April 1933.

[3] LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the superconductor.

Proc. Roy. Soc., v. A 141, p. 71-88, Mar. 1935.

[4] GORTER, C. J.; CASIMIR, H. B. G. On supraconductivity I. Physica, v. 1, p. 306-320, 1934. [Phys. Z. v. 35, p. 963-936, 1934].

[5] GINZBURG, S. L.; LANDAU, L. On the Theory of Superconductivity Zh. Eksp. Teor. Fiz, v. 20, p. 1064-1082, Jan. 1950.

[6] COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate fermi gas. Phys. Rev., v. 104, p. 1189-1190, Nov. 1956.

[7] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity.J. R. Phys. Rev., v. 108, p. 1175-1204, Dec. 1957.

[8] BEDNORZ, J. G.; M ULLER, K. A. Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z. Phys. B, v. 64, p. 189-193, Apr. 1986.

[9] WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys. Rev. Lett., v. 58, p. 908-910, Mar. 1987.

[10] GAO, L. et al. Superconductivity up to 164 K in  $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+}$  (m = 1, 2 and 3) under quasihydrostatic pressures. Phys. Rev. B, v.50, p. 4260 - 4263, Aug. 1994. [11] WOODRUFF, S.; Steurer, M.; Boenig, H. Experimental determination of dynamic parameters for a superconducting machine. IEEE Transactions on Appl. Supercond, v. 15, p. 2154 - 2157, June 2005.

[12] TIXADOR P.; DAFFIX H. Conceptual design of an electrical machine with both low and high T-c superconductors. IEEE Transactions on Appl. Supercond., v. 7, p. 3858-3865, Dec. 1997.

[13] KRELAUS, J. et al. Novel, internally stranded Bi cuprate conductor concept for ac applications: ring-bundled barrier (RBB) tapes produced by the powder-in-tube assemble and react (PITAR) method. Supercond. Sci. Technol.,v. 13, p. 567-575, May 2000.

[14] KRELAUS, J. et al. Novel, internally stranded Bi cuprate conductor concept for ac applications: ring-bundled barrier (RBB) tapes produced by the powder-in-tube assemble and react (PITAR) method. Supercond. Sci. Technol.,v. 13, p. 567-575, May 2000.

[15] OSTERMANN, F., PUREUR, P. In: Supercondutividade, S~ao Paulo: Editora Livraria da F\_sica, 2005, cap. 4, p. 48-62.

[16] KETCHEN, M. B. Deep sub-\_m low-Tc josephson technology: the oportunities and the challenges, IEEE Transactions on Appl. Supercond. v. 3, p. 2586 - 2593, Mar. 1993.

[17] ORLANDO, T. P.; DELIN, K. A. Foundations of Applied Superconductivity, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1990, cap. 8, p. 410.

[18] LEUNG, E. M. et al. High temperature superconducting fault current limiter development. IEEE Transactions Appl. Supercond., v. 7, p. 985-988, June 1997.

[19] FERNANDES, A. A. R.; CHAN, I. N.; GUIMPEL, J.; NAKAMURA, O.; LEDERMAN, D. ; SCHULLER, I. K. Scaling of critical currents in high-temperature superconducting superlattices and thin films. Applied Physics Letters 61, v. 26, p. 3181, 1992.

[20] MÜLLER, K. H.; MATTHEWS, D. N. A model for the hysteretic critical current density in polycrystalline high-temperature superconductors. Physica C, v.206, p.275, 1993.

[21] DIMOS, D.; CHAUDHARI, P.; MANNHART, Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa2Cu3O7 biocrystals. Phys. Rev. B, v. 41, p. 4038, 1990.

[22] PETERSON, R. L.; EKIN, J. W. Josephson-junction model of critical current in granular  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  superconductors. Phys. Rev. B, v. 37, p. 9848, 1988.

# Capítulo 2

#### Abordagem teórica

#### 2.1 – Equações de London

Numa tentativa de entender a condutividade ideal, F. London e H. London [1] utilizaram as equações de Maxwell para descrever as propriedades elétricas (resistividade zero) e magnéticas (efeito Meissner) por algumas condições específicas válidas para supercondutores [2]. Portanto, considerando que  $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \ll 1$ , tem-se:

$$\vec{\nabla}.\vec{D} = \rho$$
 Lei de Gauss

$$ec{
abla} \, x \, ec{E} \, = \, - \, rac{\partial ec{B}}{\partial t} \,$$
 Lei de Faraday

 $\vec{\nabla}.\vec{B} = 0$  Lei de Gauss do magnetismo

$$\vec{\nabla} x \vec{H} = \vec{J}$$
 Lei Ampère – Maxwell

Aplicando um campo magnético num supercondutor espera-se que seja induzido um campo elétrico e os superelétrons serão acelerados livremente, de acordo com a lei de Faraday. Desta forma, a densidade de supercorrente que circula é dada por:

$$\vec{J_s} = n_s e \vec{v_s}$$
$$\frac{\partial \vec{J_s}}{\partial t} = n_s e \frac{\partial \vec{v_s}}{\partial t}$$

onde  $n_s$  é a densidade de superelétrons que participam da supercorrente (elétrons supercondutores por unidade de volume). A equação de movimento dos superelétrons será:

$$m\frac{\partial \overrightarrow{v_s}}{\partial t} = e\vec{E}.$$

Combinando as equações anteriores obtem-se o resultado:

$$\frac{\partial \vec{J_s}}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m} \vec{E} \quad (2.1.1).$$

A equação (2.1.1) é conhecida com primeira equação de London [3, 4]. Utilizando a Lei de Faraday  $\vec{\nabla} x \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ , chega-se ao seguinte resultado:

$$\frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} x \frac{\partial \vec{J_s}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{m}{n_s e^2} \vec{\nabla} x \vec{J_s} + \vec{B} \right) = 0 \quad (2.1.2).$$

É conhecido da teoria eletromagnética que:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$$
$$\vec{H} = \vec{\nabla} x \vec{A}.$$

Assim introduzindo as expressões anteriores na equação (2.1.2), chega-se:

$$\vec{B} = -\frac{m}{\mu_0 n_s e^2} \vec{\nabla} x \vec{J} \quad (2.2.3).$$

A equação acima é conhecida com segunda equação de London [3, 4]. Anos mais tarde F. London [5] demonstrou que estas equações poderiam ser obtidas através de um abordagem quântica. Isto significa que a corrente supercondutora é governada por um função de onda superfluida [6].

#### 2.2 Parâmetro de ordem de Ginzburg-Landau

A transição estado normal para estado supercondutor em materiais de baixa temperatura crítica é excelentemente descrita pela teoria proposta por Ginzburg e Landau [7]. Eles propuseram que a energia livre do estado supercondutor pode ser apresentada como um funcional da variável complexa  $\Psi$  (parâmetro de ordem supercondutor), próximo de  $T_c$ , da forma:

$$F_s^0 = F_N^0 + \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 \dots (2.2.4)$$

onde  $\alpha$  é um coeficiente que depende da temperatura e  $\beta$  é uma constante positiva, ambos serão definidos logo a frente. Estes dois coeficientes são parâmetros fenomenológicos da teoria de Ginzburg e Landau. Considera-se o campo magnético nulo (observe o índice superior zero em F) e  $F_N^0$  é a energia livre da fase normal. Para encontrar a energia de equilíbrio, a equação (2.2.4) deve ser minimizada, dessa forma:

$$\frac{\partial F_s^0}{\partial |\Psi|^2} = 0$$

sujeito a condição de mínimo estável:

$$\frac{\partial^2 F_s^0}{(\partial |\Psi|^2)^2} = \frac{\beta}{2} > 0.$$

Da primeira derivada obtém-se a seguinte relação:

$$|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$$
 (2.2.5).

Como  $|\Psi|^2 > 0$ , isto implica que os coeficientes  $\alpha \in \beta$  têm sinais opostos em  $T < T_c$ , e que para se obter um mínimo estável a condição é  $\beta > 0$ . Considerando que o parâmetro de ordem deve ser nulo em  $T \ge T_c$ , então,  $\alpha(T_c) = 0$ , tem-se que para temperatura ligeiramente abaixo de  $T_c$ :

$$\alpha(T) = \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} (T - T_c) \quad (2.2.6)$$
$$\beta(T) = \beta_c = constante \quad (2.2.7).$$

Combinando as equações anteriores, concluiu-se que o equilíbrio termodinâmico em  $T \le T_c$  é dado por:

$$F_s^0 = F_N^0 - \frac{1}{2\beta_c} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{T_c} (T - T_c) \quad (2.2.8).$$

Considerando um supercondutor em campo magnético estático  $\vec{H}(\vec{r})$ . Neste caso, a energia livre  $F_s^H$  precisa ter um termo adicional proporcional a  $H^2$ . Portanto, a energia livre pode ser escrita na forma:

$$F_{s}^{H} = F_{N}^{0} + \frac{1}{2m} \left| -i\hbar \vec{\nabla} \Psi - qA\Psi \right|^{2} + \frac{H^{2}}{2\mu_{0}} + \alpha |\Psi|^{2} + \frac{\beta}{2} |\Psi|^{4} + \cdots$$
(2.2.9).

Minimizando a energia livre total, considerando que:

$$F^{H} = \int_{V_0} F_s^{H} d^3 \vec{r} \quad (2.2.10)$$

onde  $V_o$  é o volume do sistema, obtém-se a equação para  $\Psi$ . Derivando a equação (2.2.10) em relação a  $\Psi^*$  (complexo conjugado de  $\Psi$ ), o resultado é:

$$\frac{1}{2m} \left(-i\hbar \vec{\nabla} \Psi - qA\Psi\right)^2 \Psi + \alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi = 0 \qquad (2.2.11)$$

e também com a modificação de contorno:

$$\overrightarrow{n} \cdot \left(-i\hbar \overrightarrow{\nabla} \Psi - qA\Psi\right) = 0$$
 (2.2.12)

aqui  $\vec{n}$  é o vetor normal à superfície do metal. Tomando o variacional em relação a  $\vec{A}$  chega-se à equação de Maxwell:

$$\vec{\nabla} x \, \vec{\nabla} x \, \vec{A} = \mu_0 \vec{J} \quad (2.2.13)$$

onde a corrente é dada por

$$\vec{J} = -\frac{i\mu_0 q\hbar}{2m} \left( \Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right) - \frac{\mu_0 q}{m} |\Psi|^2 \vec{A} \qquad (2.2.14)$$

que tem uma forma típica da mecânica quântica [8].

As expressões (2.2.12) e (2.2.14) formam o sistema de equações de Ginzburg-Landau que descrevem o comportamento dos supercondutores imersos num campo magnético estático.

Considerando uma função de onda complexa  $\Psi$  na forma:

$$\Psi = |\Psi| \exp(i\theta),$$

onde  $\theta$  é uma fase. Pode-se reescrever a expressão para corrente como:

$$\vec{J} = \frac{\mu_0 q\hbar}{m} |\Psi|^2 \left( \vec{\nabla} \theta - \frac{q\vec{A}}{\hbar} \right).$$

O termo  $|\Psi|^2$  é a densidade de elétrons supercondutores no modelo Ginzburg-Landau. Considerando que a temperatura é menor que a  $T_c$ , não há variação de fase  $(\vec{\nabla}\theta = 0)$  e o resultado é a equação de London (2.2.3).

#### 2.3 – O efeito Josephson

#### 2.3.1 – O tunelamento

Observando uma junção que separa dois supercondutores no mesmo potencial, verifica-se o tunelamento de pares de Cooper através da junção. Josephson [9], em 1962, demonstrou tal fenômeno. A junção pode ser feita de um material normal ou isolante, ou ainda de outro supercondutor, e desempenha um papel de separador fraco.



Figura 4: Tunelamento Josephson

Quando descoberto, o efeito Josephson considerava apenas o caso de tunelamento entre dois supercondutores no mesmo potencial, porém este caso trata apenas do *efeito Josephson DC*. Outros casos do tipo Josephson de tunelamento de pares existem e os mais relevantes são:

a) *o efeito Josephson DC* que leva em consideração o fluxo de uma corrente DC na ausência de campos elétrico e magnético, dada por  $J = J_0 \sin \delta$ . Nesta relação,  $J_0$  é a corrente máxima a DDP zero entre os supercondutores e  $\delta$  é um fator de fase.

b) *o efeito Josephson AC* onde uma corrente senoidal do tipo  $J = J_0 \sin \left[\delta - \left(\frac{4\pi eVt}{h}\right)\right]$ ocorre através da junção com uma voltagem *V* aplicada. A freqüência de oscilação é dada por  $\nu = \frac{2eV}{h}$ , onde *h* é a constante de Planck.

c) *o efeito Josephson AC inverso*, onde voltagens são induzidas através de uma junção uniforme, devido a um potencial gerado por radiação incidente ou por passagem de uma corrente rf.

d) os efeitos de interferência quântica macroscópica entre supercondutores separados por uma junção atravessada por uma corrente de tunelamento J com uma dependência sobre o fluxo de campo magnético aplicado  $\phi$ .

Este último efeito será alvo de discussão nas próximas seções. Ele está fortemente relacionado com o comportamento da corrente elétrica crítica em amostras supercondutoras policristalinas, quando submetidas a determinados campos magnéticos.

#### 2.3.2 – A equações básicas do efeito Josephson

A corrente de tunelamento Josephson pode ocorrer em diversos tipos de junções, com diferenciação quanto à forma e quanto à composição. Os dois supercondutores fracamente acoplados podem estar separados por um isolante, um metal normal, por um sanduiche desses dois materiais, bem como por outro material supercondutor. Essas junções podem ter diversas formas (veja a figura abaixo).



Figura 5: Diferentes tipos de configurações existentes para montar às junções Josephson (a) tipo SIS, (b) tipo SNS, (c) Ponto de contato e (d) tipo microponte.

Dessa forma, a única exigência para o tunelamento Josephson entre dois supercondutores é que a barreira que separa os mesmo seja fina o suficiente, de maneira a existir uma relação de coerência de fase entre os dois supercondutores. A seguir são deduzidas as equações de Josephson para dois supercondutores em forma de paralelepípedo e separados por uma junção plana.

Considere a Figura 6 abaixo. A espessura *d* da junção é suficiente para isolar fracamente os dois supercondutores de maneira que o zero de potencial fique no meio da barreira. Portanto o supercondutor 1 (SC1) estará no potencial  $+\frac{1}{2}V$  com energia potencial do par de Cooper -eV. O supercondutor 2 (SC2) estará no potencial  $-\frac{1}{2}V$  com energia potencial do par de Cooper +eV.





As equações de Schroedinger para os transportadores de carga nos dois supercondutores são:

$$i\hbar \frac{d\Psi_1}{dt} = (-eV_1 + K)\Psi_1 \quad (2.3.2.1)$$
$$i\hbar \frac{d\Psi_2}{dt} = (-eV_2 + K)\Psi_2 \quad (2.3.2.2).$$

Onde  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$  são as respectivas funções de onda dos transportadores de carga nos dois supercondutores. A grandeza *K* é uma constante de acoplamento para as funções de onda através da barreira. A funções de onda dos *supertransportadores* de carga são da forma:

$$\Psi_{1} = (n_{s1})^{\frac{1}{2}} e^{i\Theta_{1}} \quad (2.3.2.3)$$
$$\Psi_{2} = (n_{s2})^{\frac{1}{2}} e^{i\Theta_{2}} \quad (2.3.2.4)$$

com  $n_{s1}$  e  $n_{s2}$  sendo as respectivas densidades de *superelétrons* como proposto pela Teoria de Ginzburg Landau [7]. Substituindo as expressões (2.3.1.3) e (2.3.1.4) nas equações (2.3.1.1) e (2.3.1.2), e desenvolvendo as partes reais e imaginárias nas hamiltonianas, obtém-se:

$$\hbar \frac{dn_{s1}}{dt} = -2K(n_{s1}n_{s2})^{\frac{1}{2}}\sin\delta \qquad (2.3.2.5)$$
$$\hbar \frac{dn_{s2}}{dt} = +2K(n_{s1}n_{s2})^{\frac{1}{2}}\sin\delta \qquad (2.3.2.6)$$

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2e}{\hbar}V \qquad (2.3.2.7)$$

onde a fase  $\delta$  é definida como  $\delta = \Theta_1 - \Theta_2$ . Agora, uma expressão para a densidade de corrente pode ser obtida tomando:

$$J = e \frac{d(n_{s2} - n_{s1})}{dt} \quad (2.3.1.8).$$

A partir desta expressão e das equações (2.3.1.5) e (2.3.1.6) tem-se:

$$J = J_0 \sin \delta \qquad (2.3.1.9)$$

onde  $J_o = \frac{4eK(n_{s1}n_{s2})^{\frac{1}{2}}}{\hbar}$ . As equações (2.3.2.7) e (2.3.2.9) descrevem o tunelamento Josephson para este caso simples.

#### 2.3.3 – O fenômeno de difração quântica numa junção Josephson

Devido à regra de quantização do fluxo magnético no interior de um supercondutor [10], quando se submete uma junção Josephson a um campo magnético externo surgem certos efeitos quânticos macroscópicos. Podem ocorrer interferência e difração provocada pelas funções de onda, (2.3.2.3) e (2.3.2.4), que caracterizam os estados supercondutores dos materiais separados. Em se tratando de difração, destacam-se dois quadros de difração bastante conhecidos, originados devido ao tunelamento dos pares de Cooper nas junções. Estes quadros são do tipo Airy e tipo Fraunhofer [11].



Figura 7: Difração Fraunhofer e Airy para a corrente de Josephson em função do fluxo de campo através da junção à voltagem constante.

O quadro de difração tipo Airy é aplicado para junções circulares ou elípticas. Já o quadro de difração tipo Fraunhofer surge quando a difração é observada em junções planares em formato retangular. Este último será utilizado no presente trabalho, pois acredita-se que os pares de Cooper tunelam as junções entre os grãos com um padrão de difração desse tipo. Na próxima seção será deduzida a expressão padrão de difração tipo Fraunhofer.

#### 2.3.4 – O quadro de difração Fraunhofer

Considere uma junção fraca que une dois supercondutores como aquela da Figura 6, porém com um campo magnético  $\vec{B} = B_0 \vec{k}$ , aplicado na direção z. O comprimento *a* da junção deve ser muito menor que o comprimento de penetração de Josephson  $\lambda_J$ ,  $a \ll \lambda_J$ , de maneira que a penetração do campo magnético externo seja uniforme, ou seja, o campo magnético gerado pela passagem de corrente na junção deve ser menor que o campo aplicado. Junções desse tipo são chamadas de *junções curtas*.

Devido à simetria, pode-se perceber que o campo magnético não tem qualquer dependência em x ou em z dentro dos supercondutores, mas apenas varia com a distância y no interior deste. Logo, no interior dos supercondutores,  $\vec{B} = B_z(y)\vec{k}$ .

Portanto, ocorre também a presença de um potencial vetor,  $\vec{A}$ , da qual  $\vec{B}$  é originado. Lembre-se que  $\vec{B} = \vec{\nabla} x \vec{A} = \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y}\right) \vec{k}$ , pode-se escolher  $\vec{A}$  tal que  $\vec{A} = A_x(y)\vec{i}$ . Daí:

$$\vec{A} = -yB_0\vec{\iota}$$
 (2.3.4.1)

com  $|y| \leq \frac{1}{2}d$ , dentro da barreira onde o material é não supercondutor e  $B_z = B_0$ . Não é difícil perceber que o campo magnético decai exponencialmente quando se caminha na direção y para dentro do supercondutor. Bem distante da barreira ainda, na direção y, a indução magnética  $\vec{B}$  anula-se e os potenciais em ambos os supercondutores assumem valores constantes no espaço. Estes valores são dados por  $A_{1\infty}$  no supercondutor 1 e  $A_{2\infty}$  no supercondutor 2.



Figura 8: Variação do campo magnético próximo a junção.

Considere a equação que relaciona o gradiente da fase da função de onda do estado supercondutor com o potencial vetor magnético numa integração de caminho fechado onde a corrente é nula.

$$\oint \vec{\nabla} \Theta(r) d\vec{l} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \oint \vec{A} d\vec{l} \qquad (2.3.4.2)$$

Considerando o caminho de integração ABCD da Figura 9, encontra-se a fases  $\Theta_1(x)$ , integrando a equação (2.3.4.2):

$$\int_{A}^{B} \vec{\nabla} \Theta(r) d\vec{l} + \int_{B}^{C} \vec{\nabla} \Theta(r) d\vec{l} + \int_{A}^{B} \vec{\nabla} \Theta(r) d\vec{l} = \frac{2\pi}{\Phi_{0}} \left[ \int_{A}^{B} \vec{A} d\vec{l} + \int_{B}^{C} \vec{A} d\vec{l} + \int_{C}^{D} \vec{A} d\vec{l} \right].$$

As integrais em AB e CD são nulas devido a ortogonalidade dos vetores no integrando.

$$\Theta_1(x) - \Theta_{10} = \frac{2\pi}{\Phi_0} A_{1\infty}(x - x_0)$$
 (2.3.4.3).

Para fase  $\Theta_2(x)$  considere o caminho A'B'C'D'. Com uma integração muito similar obtém-se o resultado:

$$\Theta_2(x) - \Theta_{20} = \frac{2\pi}{\Phi_0} A_{2\infty}(x - x_0)$$
 (2.3.4.4).



Figura 9: Caminho de integração ao redor da junção Josephson discutida.

Subtraindo as equações (2.3.4.3) e (2.3.4.4). Desta forma:

$$\delta(x) = \Theta_1(x) - \Theta_2(x) = \delta_0 + \frac{2\pi}{\Phi_0} (A_{1\infty} - A_{2\infty})x \quad (2.3.4.5)$$

onde  $\delta_0 = \Theta_{10} - \Theta_{20}$  é a diferença de fase no ponto de referência  $x_0$ . O fluxo magnético dado por  $\Phi = \int \vec{A} d\vec{l} = \int \vec{B} d\vec{S}$  e realizando a integração por um caminho que envolve toda a barreira descrita na Figura 9, obtém-se  $\Phi = a(A_{1\infty} + A_{2\infty}) = a(d + 2\lambda)B_0$  e portanto:

$$\delta(x) = \delta_0 + \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \left(\frac{x}{a}\right) \quad (2.3.4.6).$$

A corrente de tunelamento na junção é encontrada integrando a equação (2.3.1.9) na superfície transversal da junção que une os supercondutores na figura 6:

$$I = J_c \int dx dz \, \sin \delta(x) = c J_c \int_{-a/2}^{a/2} dx \sin \left[ \delta_0 + \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \left( \frac{x}{a} \right) \right]$$
$$I = A J_c \frac{\Phi_0}{2\pi\Phi} 2 \sin \delta_0 \sin \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} = I_c \frac{\Phi_0}{\pi\Phi} \sin \delta_0 \sin \frac{\pi\Phi}{\Phi_0}$$

onde A = ac, é área de secção transversal da junção (perpendicular a y) e  $I_c = A J_c$ . A corrente crítica é máxima quando a diferença de fase  $\delta$  é  $\frac{\pi}{2}$ , assim:

$$I_{MAX} = I_c \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}\right)}{\frac{\pi\Phi}{\Phi_0}} \right| \quad (2.3.4.7).$$

A expressão (2.3.4.7) representa a difração tipo Fraunhofer de uma junção Josephson. O gráfico dessa relação está disposto na Figura 7. A corrente máxima é  $I_c$  quando o fluxo de campo magnético na junção é nulo, para diferença de fase  $\delta = \frac{\pi}{2}$ . A corrente é zero quando o fluxo  $\Phi$  é múltiplo inteiro de  $\Phi_0$ , de outra forma a corrente assume valores máximos locais quando  $\Phi = \left(n + \frac{1}{2}\right)\Phi_0$ , n um número inteiro positivo.

Pode-se expressar a relação de Fraunhofer em função do campo magnético aplicado sobre a junção. Pode-se escrever o fluxo de campo magnético  $\Phi$  em (2.3.4.7)

como  $\Phi = a(d + 2\lambda)B = ad_{eff}B$ , tendo como campo magnético característico da junção como sendo  $B_0 = \frac{\Phi_0}{ad_{eff}}$ , isso fornece:

$$I_{MAX} = I_c \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi B}{B_0}\right)}{\frac{\pi B}{B_0}} \right| \qquad (2.3.4.8).$$

A expressão para difração do tipo Airy é bem semelhante a (2.3.4.8), a diferença se dá pela função de Bessel de primeira ordem [12]

$$I_{MAX} = I_c \left| \frac{J_1\left(\frac{\pi B}{B_0}\right)}{\frac{\pi B}{2B_0}} \right| \quad (2.3.4.9).$$

#### 2.4 – A corrente elétrica crítica $(I_c)$ em amostras supercondutoras cerâmicas

Passando uma corrente elétrica num material supercondutor cerâmico sabe-se que a partir de uma determinada temperatura e campo essa corrente flui sem qualquer dissipação. Em se tratando de supercondutores cristalinos a corrente se espalha por toda a amostra, de um eletrodo a outro, obedecendo a lei de conservação da carga. A corrente percorre o material supercondutor procurando os caminhos mais "fáceis", com configurações que minimizem a energia do sistema.

Um sistema policristalino é formado por grãos supercondutores separados por regiões onde a supercondutividade é mais fraca, que são os contornos dos grãos. Portanto, existem dois tipos de correntes supercondutoras: uma que ocorre dentro dos grãos (intragranular) e outra que ocorre entre os grãos (intergranular). Nas junções dos grãos (região intergranular) ocorrem diversos defeitos que sob certas condições são fundamentais para a dissipação de calor, ou seja, pela presença de correntes não supercondutoras no material.

O mecanismo de dissipação nas amostras pode ser descrito tanto pelo formalismo Josephson que ocorre nos contornos dos grãos que são fracamente acoplados quanto pelo movimento dos vórtices que acontece tanto no interior quanto nos contornos dos grãos. A dissipação existente num determinado supercondutor depende da temperatura, do campo magnético aplicado e da corrente elétrica que atravessa a amostra. A dissipação se inicia nas regiões intergranulares em direção ao centro dos grãos. Em experimentos com medidas de transporte, a corrente crítica obtida é aquela intergranular. As fronteiras dos grãos nas amostras supercondutoras podem apresentar deposições que limitam a corrente. Essas deposições geralmente são chamadas de deslocamentos. Estes deslocamentos são "sobras" provenientes da composição dos grãos que são deslocados para as fronteiras dos mesmos quando a amostra foi confeccionada.

As fronteiras entre os grãos são classificadas de acordo com o tipo e o nível de desorientação existente entre eles. Pode-se destacar, por exemplo, as fronteiras do tipo inclinada ("tilt") e do tipo rotacionado ("split") [13]. Em função dessa classificação, as fronteiras podem fazer com que os grãos tenham, entre si, um acoplamento forte ou fraco. As fronteiras que proporcionam um acoplamento fraco entre os grãos e são constituídas por uma rede aleatória de deslocamentos com canais entre os grãos e são chamadas junções fracas ("weak links"). Uma vez que a largura desses canais é muito menor que o comprimento de coerência do material, a corrente elétrica através desses acoplamentos é dada pelo tunelamento Josephson dos pares de Cooper [14,15]. Os grãos acoplados fortemente possuem fronteiras compostas por deslocamentos com espaçamentos maiores que o comprimento de coerência. Logo, a supercorrente de pares de Cooper tem muito maior facilidade de fluir nesses contornos [16].



Figura 10: Esquema de uma partícula que contem um número médio de grãos. Pode-se observar as correntes percolativas que passam pelas junções entre os grãos (J<sub>ph</sub> – Josephson) e as correntes dentro dos grãos (J<sub>g</sub> – grão).

Nas amostras supercondutoras que serão estudadas neste trabalho, em temperaturas próximas da temperatura crítica, o comprimento de coerência é bem maior que a largura dos canais entre os deslocamentos existentes nas junções fracas [17]. Logo, a corrente elétrica crítica entre dois grãos será dada pela relação de Josephson (2.3.1.9), aplicada a cada junção entre os deslocamentos. Muitos modelos para reproduzir a densidade de corrente elétrica crítica, usando a teoria de tunelamento Josephson, baseiam-se na ideia de que a corrente elétrica crítica é controlada pelas junções fracas entre os grãos.

Em suma, os contornos tipo fraco dos grãos são os principais responsáveis pela dissipação de calor nos materiais supercondutores policristalinos, neles ocorrem as correntes críticas mais baixas. As fronteiras do tipo forte também contribuem para a dissipação, mas apenas em regime de corrente alta e/ou campo magnético alto.

# 2.4.1 – O comportamento da corrente crítica na presença de um campo magnético aplicado

Quando aplica-se campo magnético num material supercondutor policristalino, a penetração do campo ocorre segundo um regime que depende da temperatura a qual o material se encontra [18]. Para temperaturas bem menores que a temperatura crítica  $T \ll T_c$ , campos magnéticos pequenos iniciam penetrando as junções fracas, a medida em que a intensidade do campo aumenta as junções fracas são completamente preenchidas e as junções fortes passam a ser invadidas. Com ambas as junções penetradas, o interior dos grãos começa a ser também invadido. Quando  $T \sim T_c$  as junções fracas são invadidas quase ao mesmo tempo em que os grãos, isso ocorre devido ao fato do primeiro campo crítico dos grãos  $(H_{c1}^g)$  diminuir com a temperatura. A penetração das junções fortes vem depois e o mecanismo de dissipação nas mesmas é devido à movimentação dos vértices.

A idéia principal é que a corrente crítica nas junções fracas é a primeira influenciada pela aplicação de campo magnético. Em certo regime de campo e temperatura próxima à crítica, a corrente crítica na amostra é dada pela superposição de

correntes de Josephson influenciadas pelo campo em cada junção. A corrente e cada junção diminuirá com a aplicação de campo segundo um padrão de difração, como por exemplo, do tipo Franhoufer ou Airy, levando em conta o fluxo de campo na junção. As correntes nas junções fortes são apenas perturbadas pelo campo quando este atinge certo valor, que geralmente é muito maior que aquele que altera a densidade de corrente nas junções fracas. Nas junções fortes, o campo aprisionado, na forma de vórtices no material, movimenta-se com a passagem da corrente elétrica, levando a produção de calor no material.

#### 2.5 – Referências bibliográficas

[1] LONDON, Fritz; LONDON, H. The electromagnetic equations of the superconductor, Proc. Royal Society, Londres, v. A149, p.71-88, 1935.

[2] MACHADO, K. D. Teoria do eletromagnetismo, Ponta Grossa: UEPG, 2002, p. 786.

[3] IBACH, H.; L UTH, H. Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science, 2a ed. Berlin:Springer, 1995, p. 221-285.

[4] WALDRAM, J. R. Superconductivity of metals and cuprates, London: Institute of Physics Publishing, 1996, p. 17-18.

[5] LONDON, F. Macroscopical interpretation of superconductivity. Proc. Royal Society, Londres, v. A152, p.24-34, 1986.

[6] GORTER, C.J.; CASIMIR, H.B.G. The thermodynamics of the superconducting state, Physik. Z., v. 35, p.963-936, 1934.

[7] GINZBURG, S. L.; LANDAU, L. D. On the Theory of Superconductivity Zh. Eksp. Teor. Fiz., v. 20, p. 1064-1082, 1950.

[8] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALO E, F. Quantum Mechanics. 2ed. New York: John Wiley & Son, 1977, p.238-240.

[9] JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunneling. Physics Letters., v. 1, p. 251, 1962.

[10] CYROT, M.; PAVUNA, D. Introduction to superconductivity and High-Tc Materials. New Jersey: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda. 1992.

[11] BARONE, A.; PATERNO, G. Physics and applications of the Josephson Effect. New York: 1982.

[12] PETERSON, R. L.; EKIN, J.W. Critical-current diffraction patterns of grainboundary Josephson weak links. Phys. Rev. B, v. 42, p.8014, 1990. [13] BABCOCK, S.E.; VARGAS, J.L. The Nature of Grain Boundaries in the High-Tc Superconductors. Review of Materials Science, v. 25, p. 193, 1995.

[14] LATHROP, D.K.; MOECKLY, B.H.; RUSSEK, S.E.; BUHRMAN,R.A. Transport properties of high-angle grain boundary weak links in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films Appl. Phys. Lett., v.58, p. 1095, 1991.

[15] KAWASAKI, M; SARNELLI, E.; CHAUDHARI, P.; GUPTA, A.; KUSSMAUL,A; LACEY, J.; LEE, W. Appl. Phys. Lett., v.68, p. 417, 1993.

[16] HEINIG, N. F.; REDWING, R.D.; FEI TSU, I.; GUEREVICH, A.; NORDAMAN,
J.E.; BABCOCK, S.E.; LARBALESTIER, D.C. Evidence for channel conduction in low misorientation angle [001] tilt YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> bicrystal films. Appl. Phys. Lett., v. 69, p. 577, 1996.

[17] GONZALEZ, J.L. Efeitos de pressão hidrostática sobre as propriedades de transporte em cerâmicas supercondutoras. Tese de doutorado, CBPF, Rio de Janeiro, 2001.

[18] TURCHINSKAYA, M.; KAISER, D. L.; GAYLE, F. W.; SHAPIRO, A.J.; ROYTBURD,A.; DOROSINSKII, L.A.; NIKITENKO, V. I.; PLYANSKII, A. A.; VLASKO-VLASOV, V. K. Real-time observation of the effect of grain boundaries on magnetization of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> polycrystals. Phys. C, v.221, p.62. 1994.

# Capítulo 3

Modelagem da densidade de corrente elétrica crítica em supercondutores policristalinos.

#### 3.1 – Introdução

Para aplicações práticas, a densidade de corrente critica  $J_c$  é um dos parâmetros que mais são otimizados para supercondutores granulares de alta temperatura crítica [1]. A  $J_c$  de supercondutores policristalinos é limitada devido aos contornos dos grãos (região intergranular) e defeitos dentro dos grãos (intragranular) [2]. Entender e controlar as propriedades microestruturais são importantes no sentido de aperfeiçoar propriedades físicas do supercondutor e das aplicações.

Ben Azzouz et al. [2] estudou os efeitos da adição de nanopartículas na densidade de corrente crítica e na microestrutura do cuprato YBaCuO. Eles adicionaram nanopartículas de alumina na YBaCuO o que refletiu nas características de  $J_c$  em função do campo magnético. Outros métodos também foram usados para produzir artificialmente a fixação de centros, por técnicas térmicas, mecânicas e irradiação de íons. Estes centros fixos podem ser contornos gêmeos, fissuras, porosidade, cluster de deficiência de oxigênio, dentre outros [3]. Na verdade o principal obstáculo para fluxo de corrente crítica intergranular são as regiões de supercondutância fraca entre os grãos [4], chamados de "weak links" [5]. Este mecanismo tipo Josephson de condução é responsável pela dependência da densidade de corrente crítica em relação ao campo magnético  $J_c(H)$ , o que é notado em muitos estudos experimentais [2, 6]. Por outro lado, a corrente crítica intragranular é limitada para altas temperaturas e altos campos magnéticos.

A seguir Peterson e Ekin [7], Altshuler et al. [8] e Muller e Mathews [9] introduziram a possibilidade de calcular as características da  $J_c(H)$ . Basicamente, os modelos consideram que as propriedades de transporte das junções são determinadas por um campo efetivo resultante da superposição do campo externo aplicado e do campo associado com a magnetização dos grãos supercondutores.

Outra aproximação teórica para  $J_c(H)$  depende da junção levou em conta o efeito do campo magnético dentro dos grãos. Este estudo revelava que a expressão usual

de Franhoufer para  $J_c(H)$  [10] deve ser escrito como  $J_c(H) \propto \frac{\sin\left(bH^{\frac{1}{2}}\right)}{bH^{\frac{1}{2}}}$ , que é aqui chamada de expressão modificada de Franhoufer [11]. Mezzeti et al. [12] e Gonzalez et al. [13] propuseram modelos para descrever o comportamento  $J_c(H)$  tomando em conta a expressão anterior. Em ambos os estudos os trabalhos concluem que a distribuição de weak links do tipo GAMA controla o transporte de densidade de corrente crítica.

Gonzalez et al. considera dois diferentes regimes [13]: para baixos campos magnéticos aplicados foi observado um decaimento linear de  $J_c$  com o campo, enquanto que para altos campos uma dependência do tipo  $J_c(H) \propto \left(\frac{1}{H}\right)^{0,5}$  foi encontrada. O modelo usado no presente trabalho segue as mesmas considerações e estende os resultados analíticos para todos os campos magnéticos aplicados.

Amostras supercondutoras têm uma rede aleatória para o caminho da supercorrente, com a corrente crítica sendo limitada pelas junções fracas em cada caminho. Além disso estudo magneto-ópticos tem mostrado que o campo magnético primeiro penetra os grãos associados a essas regiões, mesmo para baixos valores de *H*. Consequentemente, seria interessante estimar a influência do campo magnético sobre toda a densidade de corrente de uma amostra levando em conta as observações anteriores. Há algumas hipóteses gerais sobre as propriedades de transporte em cerâmicas supercondutoras policristalinas na presença de campos magnéticos aplicados:

(i) A corrente percola através do material e o aquecimento ocorre nos weak links e nos canais entre eles. Isso significa que a corrente crítica medida em laboratório é a corrente intergranular.

(ii) A largura da junção é menor que o comprimento de penetração Josephson e o campo penetra uniformemente a junção.

(iii) A temperatura de amostra durante a medida deve estar próxima da temperatura critica assim o comprimento de junção é menor que o comprimento de coerência global e a corrente de pares de Cooper é dada pelo tunelamento Josephson.

(iv) Próximo da temperatura crítica o campo magnético primeiro penetra as junções e imediatamente depois todos os grãos.

As amostras cerâmicas policristalinas contêm grãos do mais diversos tamanhos e junções com comprimentos que variam de grão para grão. A média na densidade de corrente em função do campo é obtida sobre a integração  $J_c(H)$  para cada junção e levando em conta uma distribuição de comprimentos de junção da amostra. Foi demonstrado que o comprimento das junções fracas seria dada por um distribuição tipo GAMA [12, 13]. Esta função de distribuição assume valores positivos unilaterais e sempre representa quantidades físicas positivas. Alem disso a função de distribuição GAMA é clássica quando se fala em amostras granulares [15] e reproduz satisfatoriamente a distribuição de tamanhos de junções em supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica.

#### 3.2 – Trabalhos precedentes que reportam o comportamento de $J_c(B)$

#### 3.2.1 – Peterson e Ekin

Os primeiros trabalhos que indicavam uma dependência da densidade de corrente crítica em função do campo magnético foram feitos por Ekin et al. [16] e Capone e Flandermeyer [17]. Observações semelhantes em diversas amostras e em outros laboratórios estavam sendo feitas na mesma época. Alguns outros pesquisadores observaram um grande anisotropia de condução em amostras monocristalinas, quando submetidas a campos superiores a 1 T (Tesla) em temperaturas acima de 40 K. Com bases nesses trabalhos, diversas publicações de Ekin et al. [16,18,19] sugeriram que a intensidade de corrente crítica nas amostras supercondutoras, em baixos campos, era devido aos *weak links* presentes no material.

Na ocasião os weak links ainda estavam sendo estudados e muitos pesquisadores sugeriam que essas junções fracas eram junções Josephson nos contornos dos grãos, outros sugeriam que essas junções Josephson na verdade ocorriam no interior dos grãos, em regiões chamadas de contornos gêmeos ("twinnings boundaries").

O primeiro trabalho de Peterson e Ekin tentando justificar o comportamento  $J_c(H)$  para baixos campos em amostras de YBCO foi publicado em 1988 [7]. Os resultados mostraram que os baixos valores de densidade de corrente crítica seriam

devido às junções Josephson nos contornos dos grãos e não pelos contornos gêmeos no interior dos mesmos.

Peterson e Ekin [6] começaram a modelagem considerando que uma coleção de junções Josephson era a barreira responsável pelo fluxo de corrente nas amostras supercondutoras policristalinas. Esta consideração levava em conta aplicação de campos menores ou iguais a  $5x10^{-3} T$ . Para Peterson e Ekin as junções seriam curtas, o que implica uma distribuição de corrente uniforme dentro das junções. A corrente crítica com função do campo magnético dentro das junções seria dada pela equação de Fraunhofer (2.3.4.8). Na expectativa de obter o comprimento médio das junções, Peterson e Ekin realizaram usarão um série de médias usando três diferentes distribuições estatísticas: retangular, triangular e gaussiana deslocada. Outra estimativa feita por eles foi sobre a orientação do campo magnético efetivo penetrando as junções,  $Hsin(\theta)$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre o campo H e a normal ao plano da junção.

O valor proposto por Peterson e Ekin para a densidade de corrente crítica foi:

$$\frac{J_c(H)}{J_c(0)} = \frac{L_m}{\frac{\pi}{2} - \Theta} \int_0^\infty dx \, p(x) \int_{\Theta}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \, \left| \frac{\sin(xy \, \sin\theta)}{xy \, \sin\theta} \right| \qquad (3.2.1.1)$$

onde  $L_m$  é um dos parâmetros da distribuição das junções,  $\Theta$  define a orientação mínima de H que se considera variação da corrente de Josephson e p(x) é a densidade de probabilidade dos tamanhos das junções. A densidade de corrente elétrica foi obtida através de uma média sobre os comprimentos das junções e sobre a orientação angular  $\theta$ .

Aproximações foram feitas com diferentes distribuições de larguras e ângulos Θ. Os resultados mais importantes foram:

- Os ajustes numéricos demonstram que as junções Josephson são responsáveis pelo impedimento do fluxo de corrente nas amostras supercondutoras policristalinas de alta temperatura.

- O comprimento médio das junções tem valor próximo ao tamanho do grão.

- Os contornos gêmeos nestas amostras são irregularmente espaçados em alguns décimos de nanômetros. Considerando os contornos gêmeos como junções Josephson,

suas espessuras  $(2\lambda)$  seriam de aproximadamente 400 nm. Isto implica que vários contornos gêmeos estariam empilhados numa única junção. Todo o interior do grão seria invadido uniformemente pelo campo e uma pequena magnetização seria observada. Só que todas as observações mostram uma grande magnetização. Para evitar uma penetração uniforme no grão a espessura deveria ser menor que 10 nm. Isto forneceria um comprimento de junção de dez vezes o tamanho do grão. Logo, estes resultados indicam a inexistência de junções Josephson nos contornos gêmeos.

Um ano depois de publicar os resultados acima, Peterson e Ekin publicaram um outro artigo [7] no intuito de reproduzir o comportamento de  $J_c(H)$  em vários grupos de amostra de  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ ,  $Y_1Ba_2Cu_4O_x$  e  $HgBa_2Cu_4O_x$ , produzidas em diferentes laboratórios e com uma variedade de tamanho de grãos. O procedimento foi o mesmo já discutido, porém foi usado o padrão de difração Airy. Os resultados novamente sugeriram que a corrente é governada pelos "weak links" em caminhos percolativos. As orientações randômicas dos grãos das amostras supercondutoras é que levou os pesquisadores a acreditar que a corrente de Josephson era descrita por um quadro de difração Airy. A desorientação dos grãos contribui para que as junções tenham formas circulares ou elipsoidais, o que favorece a utilização do padrão de difração tipo Airy. O quadro de difração Fraunhofer é adequado para grãos cujas junções são retangulares, ou seja, para amostras com grãos bem alinhados. Sob essas considerações o resultado para densidade de corrente critica obtido foi:

$$\frac{J_c(H)}{J_c(0)} = \left| \frac{J_1\left(\frac{\pi H}{H_0}\right)}{\frac{\pi H}{2H_0}} \right| \quad (3.2.1.2)$$

onde  $J_1\left(\frac{\pi H}{H_0}\right)$  é a função de Bessel de primeira ordem. Nesse caso H é a componente do campo no plano da junção. Quando H é grande, nas vizinhaças de  $H_0$ , a expressão de Airy (fora oscilações) varia com  $H^{-\frac{3}{2}}$ . A expressão de Fraunhofer tem dependência  $H^{-1}$ , para B grande.

O valor médio de  $J_c(H)$  foi tomado como:

$$\frac{J_c(H)}{J_c(0)} = \frac{L_m}{\frac{\pi}{2} - \Theta} \int_0^\infty dx \, p(x) \int_{\Theta}^{\frac{\pi}{2}} d\theta \, F(xy,\theta) \qquad (3.2.1.3)$$

onde  $F(xy,\theta) = 2 \left| \frac{J_1(xy \sin\theta)}{xy\sin\theta} \right|$  para junções circulares ou elipsoidais e  $F(xy,\theta) = \left| \frac{\sin(xy\sin\theta)}{xy\sin\theta} \right|$  para junções retangulares com *B* paralelo ao comprimento da junção.

Os resultados desse segundo trabalho foram obtidos considerando uma distribuição de tamanhos das junções do tipo triangular. O quadro Airy foi usado nas aproximações numérica e os valores de  $H_0$  foram ajustados para reproduzir os resultados experimentais. As principais conclusões foram:

- Os contato fracos (weak links) tipo Josephson são os responsáveis pelo controle da corrente em campos baixos ( $\leq 10 mT$ ).

- Estes contatos fracos existem dentro de uma rede de caminhos supercondutores e são consideráveis quando o campo magnético aplicado localiza-se numa direção de no máximo  $40^{\circ}$  ( $\Theta$ ) com o plano da junção.

- O padrão de Airy com dependência  $H^{-\frac{3}{2}}$ , para campos maiores ou iguais ao campo característico, ajusta melhor os dados experimentais do que o quadro de Fraunhofer.

#### 3.2.2 – Mezzeti et al.

O modelo proposto por Mezzeti et al. [12] teve como objetivo correlacionar a capacidade que filmes de YBCO tem de transportar corrente, quando são implantados defeitos em sua estrutura. Resultados provenientes do estudo de corrente crítica levaram os pesquisadores a concluírem que "contatos fracos disfarçados" (uma espécie de junção Josephson de alta corrente) controlam o comportamento de  $J_c(H)$  naquelas amostras. A proposta em questão é que o sistema composto por esses contatos seria modelado como um arranjo de junções Josephson curta, paralelas e uniformes. A função de distribuição adotada foi do tipo GAMA, como o parâmetro m = 2.

Tomando a densidade de corrente numa única junção via quadro de difração Franhoufer, a densidade corrente macroscópica para amostras YBCO foi proposta:

$$J_{c}(H) = \int_{0}^{\infty} dL P(L) J_{c}(0) \left| \frac{\sin(\pi H \rho_{0} L / \Phi_{0})}{\frac{\pi H \rho_{0} L}{\Phi_{0}}} \right| \qquad (3.2.2.1)$$

onde P(L) é a distribuição estatística representado o arranjo de tamanhos de junções L.  $\rho_0$  é a espessura da junção:  $\rho_0 = \zeta \left(\frac{\Phi_0}{H}\right)^{\frac{1}{2}}$ .

Se tomarmos a variável  $\beta = \frac{\pi L\zeta}{\Phi_0^{\frac{1}{2}}}$  e a função  $f(\beta) = P\left(\frac{\beta \Phi_0^{\frac{1}{2}}}{\pi \zeta}\right) \left(\frac{\Phi_0^{\frac{1}{2}}}{\pi \zeta}\right)$ , a densidade

de corrente é reescrita:

$$J_{c}(H) = J_{c}(0) \int_{0}^{\infty} d\beta f(\beta) \left| \frac{\sin\left(\beta H^{\frac{1}{2}}\right)}{\beta H^{\frac{1}{2}}} \right| \quad (3.2.2.2)$$

A função  $f(\beta)$  que satisfez a realidade experimental foi tomada como  $f(\beta) = k^2\beta \exp(-k\beta)$ , onde k é um parâmetro de ajuste da função. Com essa distribuição a integral fornece o resultado analítico:

$$J_c(H) = J_c(0) \frac{k^2}{k^2 + H} \operatorname{coth}\left(\frac{\pi k}{2H^{\frac{1}{2}}}\right) \quad (3.2.2.3).$$

#### 3.2.3 – Gonzalez et al.

O modelo de Gonzalez et al. [13] também tomou como premisse que a corrente critica em amostras supercondutoras policristalinas é controlada pela rede de contatos fracos. O valor de  $J_c(H)$  foi obtido a partir de uma média incluindo as correntes de Josephson em cada junção. Essa média levou em conta uma função de distribuição do tipo GAMA representando o arranjo de contatos fracos compondo a amostra. Segundo Gonzalez et al. [13] a função GAMA foi escolhida por ser capaz de representar a microestrutura de qualquer amostra granular e também por ser classicamente usada para representar variáveis positivas e continuas na física. Um fator de grande relevância para esse modelo foi a consideração da penetração da campo magnético no interior dos grãos. Essa penetração fez com que outra expressão de difração, parecida com a do tipo Franhoufer, fosse utilizada. A expressão para densidade de corrente crítica macroscópica tomou a seguinte forma:

$$J_{c}(a_{0}) = J_{c}(0) \int_{0}^{\infty} P(w) \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi w}{a_{0}}\right)}{\frac{\pi w}{a_{0}}} \right| dw \quad (3.2.3.1)$$

onde P(w) representa a distribuição dos tamanhos de junções nas amostras policristalinas,  $J_c(0)$  é a densidade de corrente a campo nulo, considerada a mesma para todos os contatos,  $a_0 = 1,02\sqrt{\Phi_0/H}$  é a distância entre os vórtices de Abrikosov dentro dos grãos. Resolvendo a integral em (3.2.3.1) fornece a expressão analítica:

$$J_{c}(\alpha) = \frac{\alpha^{m} J_{c}(0)(-1)^{m}}{(m-1)!} \frac{\partial^{m-2}}{\partial \alpha^{m-2}} \left[ \frac{\coth \frac{\alpha}{2}}{\alpha^{2} + \pi^{2}} \right] \quad (3.2.3.2)$$

nesse caso  $\alpha = \sqrt{\frac{\Phi_0}{H}} (1/\eta)$ . As variáveis *m* e  $\eta$  são parâmetros da função distribuição GAMA.

Para m = 2 a corrente prevista já havia sido obtida por Mezzeti et al.. Analisando assintoticamente a expressão (3.2.3.2) obtém-se:

$$J_{c}(H) \cong J_{c}(0) \left(1 - \frac{\pi^{2}(m+1)}{6m} \frac{H}{H_{0}^{*}}\right) \quad (3.2.3.3)$$
$$\alpha \gg 1 \text{ ou } H \ll H_{0}^{*}$$
$$J_{c}(H) \cong \frac{2J_{c}(0)m}{m-1} \sqrt{\frac{H_{0}^{*}}{H}} \quad (3.2.3.4)$$
$$\alpha \ll 1 \text{ ou } H \gg H_{0}^{*}$$

Nessas últimas expressões  $H_0^* = \frac{\Phi_0}{\langle w \rangle}$  representa um campo característico do supercondutor.  $\langle w \rangle$  é o valor médio dos comprimentos de junções obtidos com os ajustes dos parâmetros de P(w). O tamanho do parâmetro  $\alpha$  é tomado em relação a esse campo.

#### 3.3 - O modelo de $J_c$

Pode-se descrever  $J_c(H)$  por uma média estatística da densidade de corrente crítica através do contorno do grão. Pelo mesmo caminho de Mezzti et al. [12] e Gonzalez et al. [13], considera-se que o comprimento das junções fracas é dado por uma distribuição do tipo GAMA [20]. Para campos magnéticos maiores ou menores que o

primeiro campo crítico, a figura de difração de Franhoufer ou a figura modificada é usada para descrever  $J_c(H)$  para cada contorno do grão. Assim,

$$J_{c}(u_{0}) = J_{c}(0) \int_{-\infty}^{+\infty} P(u) \left| \frac{\sin\left(\frac{\pi u}{u_{0}}\right)}{\frac{\pi u}{u_{0}}} \right| du \quad (3.3.1)$$
$$P(u) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{u^{m-1}e^{\left(\frac{-u}{\eta}\right)}}{\eta^{m}\Gamma(m)}, \ u \ge 0\\ 0, \qquad u \le 0 \end{array} \right\} \quad (3.3.2)$$

onde  $\Gamma(m)$  é a função GAMA com valores tabulados por [14,21]  $\Gamma(m) = \int_0^\infty w^{m-1} e^{-w} dw$ , onde *m* é um número real. Ou  $\Gamma(m) = (m-1)!$  se *m* é um inteiro positivo. Os parâmetros *m* e  $\eta$ , sendo *m* inteiro e  $\eta$  é racional, ambos positivos, determinam a forma da distribuição e a escala, respectivamente [13]. A variável *u* representa o comprimento da junção fraca. A quantidade  $u_0$  representa a distância entre os vórtices de Abrikosov no interior dos grãos,  $u_0 = 1,02\sqrt{\Phi_0/H}$ . Procedendo como Gonzalez et al. [13], nós partiremos da expressão:

$$J_{c}(\alpha) = J_{c}(0) \frac{\alpha^{m}(-1)^{m}}{(m-1)!} \frac{\partial^{m-2}}{\partial \alpha^{m-2}} \left[ \frac{\coth \alpha/2}{\alpha^{2} + \pi^{2}} \right], \quad (3.3.3)$$

onde a variável  $\alpha$  é definida como  $\alpha = \sqrt{\frac{\Phi_0}{H}}(1/\eta)$ . Para obter um expressão simples para a densidade de corrente critica de transporte, basta desenvolver a expressão (3.3.3) varrendo  $0 < \alpha < \pi/2$  e  $\alpha > \pi/2$ .

### **3.4 Expressão de** $J_c(H)$ para $0 < \alpha < \pi/2$

A função  $F(z) = \frac{z \coth z/2}{(z^2 + \pi^2)}$  tem singularidades em  $z = \pm i\pi$ , mas é analítica em todo o restante dos pontos do disco  $|z| = \pi$ . Então, expandir-se-á F(z) para todo disco  $|z| < \pi$ .

A cotangente hiperbólica tem a expansão [21]

$$z \coth z/2 = 2\left[\sum_{n=0}^{\infty} \frac{b_{2n}}{2n!} z^{2n}\right], |z| < \pi, \quad (3.4.1)$$

onde  $b_{2n}$  são os números de Bernoulli  $(b_0 = 1, b_2 = \frac{1}{6}, b_4 = -\frac{1}{30}, b_6 = \frac{1}{42}...)$  dados pela relação [21]

$$b_{2n} = \frac{(-1)^{n-1}2(2n)!}{(2\pi)^{2n}}\zeta(2n)$$

onde  $\zeta(2n)$  é a função Zeta de Riemann. A função  $\frac{1}{\pi^2 + z^2}$  pode ser obtida através da expansão em series de Taylor em torno de zero:

$$\frac{1}{z^2 + \pi^2} = \frac{1}{\pi^2} \sum_{j=0}^{\infty} (-1)^j \frac{z^{2j}}{\pi^{2j}} \qquad (3.4.2)$$

então computando-se o produto de Cauchy para as séries (3.4.1) e (3.4.2):

$$\frac{z \coth \frac{z}{2}}{(z^2 + \pi^2)} = \frac{2}{\pi^2} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \left( \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+j} b_{2j}}{\pi^{2n-2j}(2j)!} \right) z^{2n} \right].$$
(3.4.3)

É conveniente definir

$$\beta_n = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+j} b_{2j}}{\pi^{2n-2j} (2j)!} = \frac{2}{\pi^{2n}} \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1}}{2^{2j}} \zeta(2j).$$
(3.4.4)

Reescrevendo a equação (3.4.3):

$$\frac{z \coth \frac{z}{2}}{(z^2 + \pi^2)} = \frac{2}{\pi^2} \left[ 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \, z^{2n} \right] ou = \frac{2}{\pi^2} \left[ \frac{1}{z} + \sum_{n=1}^{\infty} \beta_n \, z^{2n-1} \right] \quad com \, z \neq 0.$$
(3.4.5)

A densidade de corrente crítica  $J_c(\alpha)$  é calculada tomando  $z = \alpha$  na equação (3.4.5) e diferenciando (m - 2) vezes, termo por termo. Então teremos:

$$J_{c}(\alpha) = \frac{2J_{c}(0)}{\pi^{2}(m-1)} \alpha \left[ 1 + (-1)^{m} \sum_{n_{0}}^{\infty} {\binom{2n-1}{m-2}} \beta_{n} \alpha^{2n} \right] \left( 0 < \alpha < \frac{\pi}{2} \right)$$
(3.4.6)

O inteiro  $n_0$  é definido observando que os termos iniciais anulam-se a cada duas derivações; a soma começa sempre por termos do tipo  $\beta_n$  ou  $\beta_n \alpha$ . Logo, vale a desigualdade  $2n - m + 1 \ge 0$  e portanto  $n \ge (m - 1)/2$ . Se m é par,  $\alpha$  terá expoentes ímpares e  $n_0$  deve ser dado por  $n_0 = \frac{m-1}{2} + \frac{1}{2} = \frac{m}{2}$ . Se m é ímpar,  $n_0$  será dado por

 $n_0 = (m - 1)/2$  e  $\alpha$  terá expoente zero para o primeiro termo e expoentes pares para os restante. A expressão (3.4.6) é válida para  $0 < \alpha < \pi$ . Contudo, para um cálculo mais eficiente sugere-se usar a expressão (3.4.6) para  $0 < \alpha < \pi/2$ .

Finalmente, podes-se expressar  $J_c$  em função de H substituindo  $\alpha = \sqrt{\frac{\Phi_0}{H}}(1/\eta)$ na equação (3.4.6). Então,

$$J_{c}(H) = \frac{2J_{c}(0)}{\pi^{2}(m-1)} 1,02 \sqrt{\frac{H_{0}^{*}}{H}} \left[ 1 + (-1)^{m} \sum_{n_{0}}^{\infty} (1,02)^{2n} m^{2n} {\binom{2n-1}{m-2}} \beta_{n} {\binom{H_{0}^{*}}{H}}^{2n} \right], \quad (3.4.7)$$

onde  $H_0^* = \frac{\phi_0}{\eta^2}$  é o campo característico que determina o comportamento de  $J_c(H)$  na região. É importante enfatizar que o primeiro termo da equação (3.4.7) foi determinado por Gonzalez et al. [14] para altos campos magnéticos ( $\alpha \ll 1$ ).

A estimativa de erro calculada para a série na equação (3.4.7) é

$$E_N = \frac{5\pi^2}{12} \left[ \frac{4}{3} \left( \frac{2n-1}{m-2} \right) + \left( 1 + \frac{(-1)^m}{3^{m-1}} \right) \right] \left( \frac{1}{2} \right)^{2N}$$
(3.4.8)

onde  $E_N$  é definido como o erro de N - ésima ordem da série.

#### **3.5** Expressão de $J_c(H)$ para $\alpha > \pi/2$

A cotangente hiperbólica da equação (3.3.3) pode ser escrita como:

$$\coth\left(\frac{z}{2}\right) = 1 + \left(\frac{2e^{-z}}{1 - e^{-z}}\right) = 1 + 2\sum_{k=1}^{\infty} e^{-kz} \quad (Re\ z > 0) \quad (3.5.1)$$

desde que a série em (3.5.1) seja do tipo Dirichlet e seja convergente para todo semiplano Re z > 0. Dividindo a eq. (3.5.1) por  $(z^2 + \pi^2)$ , nós obtém-se

$$\frac{\coth\left(\frac{z}{2}\right)}{(z^2+\pi^2)} = \frac{1}{(z^2+\pi^2)} + \frac{2}{(z^2+\pi^2)} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-kz} \qquad (Re\ z>0). \tag{3.5.2}$$

A expressão para a densidade de corrente crítica para  $\alpha > \pi/2$  é obtido por diferenciação da eq. (3.5.2) na equação (3.3.3) (m-2) vezes, para isso usar-se-á a fórmula de Leibniz [21]  $D^n(uv) = \sum_{p=0}^n {n \choose p} D^p u D^{n-p} v$ . Então,

$$J_{c}(z) = \frac{J_{c}(0)z^{m}(-1)^{m}}{(m-1)!} \left[ D^{m-2} \left( \frac{1}{z^{2} + \pi^{2}} \right) + D^{m-2} \left( \frac{2}{z^{2} + \pi^{2}} \sum_{k=1}^{\infty} e^{-kz} \right) \right],$$
$$J_{c}(z) = \frac{J_{c}(0)z^{m}(-1)^{m}}{(m-1)} [f_{m-2}(z) + R(z)]. \quad (3.5.3)$$

onde

$$f_{m-2}(z) = D^{m-2} \left( \frac{1}{z^2 + \pi^2} \right)$$

e

$$R(z) = D^{m-2} \left[ 2 \left( z^2 + \pi^2 \sum_{k=1}^{\infty} e^{-kz} \right) \right].$$

Para  $z = \alpha$ 

$$R(\alpha) = 2\sum_{k=1}^{\infty} \left[ \sum_{p=0}^{m-2} (-1)^{m-p} \binom{m-2}{p} f_p(\alpha) k^{m-p-2} \right] e^{-k\alpha}$$
(3.5.4)

e  $f_p(\alpha)$  pode ser escrito como

$$f_{p}(\alpha) = \frac{(-1)^{p} p!}{(\alpha^{2} + \pi^{2})^{p+1}} \begin{bmatrix} \frac{(p+1)!}{p!} \alpha^{p} - \frac{(p+1)!}{(p-2)! \, 3!} \pi^{2} \alpha^{p-2} + \\ + \frac{(p+1)!}{(p-4)! \, 5!} \pi^{4} \alpha^{p-4} - \cdots \end{bmatrix}, \quad (3.5.5)$$

onde p é maior ou igual a zero. É vantajoso escrever  $f_p(\alpha)$  nessa forma porque a função é finita para todo  $\alpha > 0$ . Para obter uma expressão de  $J_c(H)$  da eq. (3.5.3), nós expressa-se  $f_p(\alpha)$  e  $R(\alpha)$  em função de H. Então

$$f_{p}(H) = \frac{(-1)^{p} p!}{m^{2p+2} \left[ \left(\frac{H_{0}^{*}}{H}\right)^{2} + \frac{\pi^{2}}{m^{2}} \right]^{p+1}} \left[ a_{p0} \left(\frac{H_{0}^{*}}{H}\right)^{p} - a_{p1} \left(\frac{H_{0}^{*}}{H}\right)^{p-2} + a_{p2} \left(\frac{H_{0}^{*}}{H}\right)^{p-4} - \cdots \right], (3.5.6.1)$$

onde  $a_{p0} = \left[\frac{(p+1)!}{p!}\right] m^p$ ,  $a_{p1} = \left[\frac{(p+1)!}{(p-2)!3!}\right] \pi^2 m^{p-2}$ ,  $a_{p2} = \left[\frac{(p+1)!}{(p-2)!5!}\right] \pi^4 m^{p-4}$ , e assim por diante. Vale a pena comentar ainda que  $f_p(H)$  é finito para todos os valores de H e é definido para p > 0. R(H) é escrito como

$$R(H) = 2\sum_{k=1}^{\infty} \left[ \sum_{p=0}^{m-2} (-1)^{m-p} \binom{m-2}{p} f_p(H) k^{m-p-2} \right] e^{-km \left(\frac{H_0^*}{H}\right)}.$$
 (3.5.6.2)

A equação (3.5.3) pode ser expressa como

$$J_{c}(H) = \frac{J_{c0}(-1)^{m}}{(m-1)!} \left(\frac{H_{0}^{*}}{H}\right)^{m} [f_{m-2}(H) + R(H)].$$
(3.5.7)

O erro estimado para a série em  $R(\alpha)$ , eq (3.5.4) é

$$E_{k+1}(\alpha) \le \frac{2(m-2)!}{\pi} \left[ \sum_{p=0}^{m-2} \frac{1}{(\alpha^2 + \pi^2)^{\frac{m-p-2}{2}}} \sum_{l=0}^{p} \frac{K^{p-l}}{(p-l)! \, \alpha^{l+1}} \right] e^{-k\alpha}, \quad (3.5.8)$$

onde  $E_{k+1}$  é definido como o erro de ordem K + 1 da série.

Um campo magnético baixo implica que  $\alpha \gg 1$ , e a eq. (3.5.7) é transformado em

$$J_c(H) \approx J_c(0) \left[ 1 - \frac{\pi^2(m+1)}{6m} \frac{H}{H_0^*} \right],$$
 (3.5.9)

onde  $H_0^* = \frac{\phi_0}{\eta^2}$  é o campo característico que determina o comportamento de  $J_c(H)$  na região. Ainda,  $\eta$  representa um parâmetro da função distribuição P(u) envolvido no transporte dos pares de Cooper dentro da amostra. A eq. (3.5.9) reproduz o comportamento quase linear que foi observado por Gonzalez et al. [14].

#### 3.6 – Referências bibliográficas

[1] M. Chen, L. Donzel, M. Lakner, W. Paul. High temperature superconductors for power applications. J. Eur. Ceram. Soc. v. 24 p. 1815. 2004.

[2] F. Ben Azzouz, M. Zouaoui, A. Mellekh, M. Annbi, G. Van Tendello, M. Ben Salem. Flux pinning by Al-based nanoparticles embedded in YBCO: A transmission electron microscopic study. Phys. C. v. 455 p. 19. 2007.

[3] C.A.C. Passos, M.T.D. ORLANDO, A.A.R. FERNANDES, F.D.C. OLIVEIRA, D.S.L. SIMONETTI, J.F. FARDIM, H. BELICH JR, M.M. FERREIRA JR. Effects of oxygen content on the pinning energy and critical current in the granular (Hg,Re)-1223 superconductors. Phys. C. v. 419 p. 25. 2005.

[4] Matsushita, T.; Otabe, E.S.; Fukunaga, T.; Kuga, K.; Yamafuji, K.; Kimura, K.; Hashimoto, M.; Weak link property in superconducting Y-Ba-Cu-O prepared by QMG process. IEEE Trans. Appl. Supercond. v. 3 p. 1045. 1993.

[5] Polyanskii, A.; Beilin, V.M.; Yashchin, E.; Goldgirsh, A.; Roth, M.; Larbalestier,D. Fast healing of deformation-induced damage in Ag/Bi-2223 tapes. IEEE Trans.Appl. Supercond. v. 11 p. 3736. 2001.

[6] J. W. Ekin, A. I. Braginski, A. J. Panson, M. A. Janocko, D. W. Capone, N. Zaluzec,
B. Flandermeyer, O. F. de Lima, M. Hong, J. Kwo, and S. H. Liou; Evidence For
Anisotropy Limitation On The Transport Critical Current In Polycrystalline
YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. J. Appl. Phys. Lett. v. 62 p. 4821. 1987.

[7] R.L. Peterson, J.W. Ekin. New critical-state model for critical currents in ceramic high- $T_c$  superconductors. Phys. Rev. B v. 37 p. 11391. 1988.

[8] E. Altshuler; R. Cobas; A. J. Batista-Leyva; C. Noda, L. E. Flores, M. T. D. Orlando. Relaxation of the transport critical current in high- $T_c$  polycrystals. Phys. Rev. B v. 60 p. 3673. 1999.

[9] K.H.Muller, D. N. Matthews. A model for the hysteretic critical current density in polycrystalline high-temperature superconductors. Phys. C. v.206 p. 275. 1993.

[10] M.V. Fistul, G.F. Giuliani. Theory of finite-size effects and vortex penetration in small Josephson junctions. Phys. Rev. B v. 51 p. 1090. 1995.

[11] O. Ares, C. Hart, M. Acosta. Transition from magnetic Fraunhofer-like to interferometric behavior in YBCO bridges with decreasing width. Phys. C v. 242 p. 191. 1995.

[12] E. Mezzeti, et al. Control of the critical current density in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  films by means of intergrain and intragrain correlated defects. Phys. Rev. B v. 60 p. 7623. 1999.

[13] Gonzalez, J. L. et al. Transport critical current in granular samples under high

magnetic fields. Physica C, v. 364-365, p. 347-349. 2001.

[14] M.H. Degroot, Probability and Statistics, Addison-Wesley, Readding, MA, 1975.

[15] C.A.C Passos, et. al. Effects of oxygen content on the properties of the  $Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$  superconductor. Supercond. Sci. Technol. v.15 p. 1977. 2002.

[16] EKIN, J.W.; PANSON, A.J.; BRAGINSKI, A.I;JANOCKO, M. A.; HONG, M.; KWO, J.; LIOU, H.; CAPONE, D. W.; FLANDERMEYER, B.; in proceedings of the symposium on high temperature superconductors. v. 11 p. 223. 19987

[17] CAPONE, D. W.; FLANDERMEYER, B.; in ref. 1 p. 181.

[18] EKIN, W. Adv. Cer. Matter, 2 (1987) 586.

[19] EKIN, J. W.; BRAGINSKI, A. I.; PANSON, A. J.; JANOCKO, M. A.; CAPONE,

D. W.; ZALUZEC, N.; FLANDERMEYER, B.; DE LIMA, O. F.; HONG, M.; KWO,

J.; LIOU, S. H.; Evidence For Anisotropy Limitation On The Transport Critical Current In Polycrystalline YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>. Journal Appl. Phys. v. 62 p. 4821. 1987.

[20] M.R. Spiegel, Shcaum's outline of theory and problems of probability and statistic, 23<sup>rd</sup> printing, McGraw-Hill, New York, 1998.

[21] M. Abramowitz, I.A. Stegun (Eds.), Handbook of mathemathical functions with formulas, graphs and mathemathical tables, 9<sup>th</sup> printing, Dover, New York, 1972.

# **Capítulo 4**

#### 4.1 – Uma breve discussão sobre a confecção das amostras de HgRe-1223

A fim de se obter amostras com composições do tipo Hg<sub>0,82</sub>Re<sub>0,18</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+6</sub> primeiramente foram utilizadas reações sólidas a partir de precursores tratados termicamente. Nesta primeira parte, utilizou-se um mol do precursor Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7,17</sub> (Praxair-99,9%) e 0,18 moles de ReO<sub>2</sub> (Aldrich – 99%) que estavam em forma de pó e cuja mistura foi realizada em um morteiro de ágata. É importante ressaltar que a pesagem do pó foi realizada em uma caixa de luvas sob atmosfera de N<sub>2</sub> para que as quantidades de massas não sofressem absorção de umidade, causando com isso erros nos valores das massas nominais. Após a mistura, estes pós foram compactados a uma pressão de 0,5 GPa e em seguida foram tratados termicamente sob fluxo constante de oxigênio. As taxas das rampas de aquecimento e resfriamento empregados nos fornos foram de 850 °C, 900 °C, 910 °C e 900 °C para o primeiro, segundo, terceiro e quarto tratamentos, respectivamente, com duração de 12 horas. Estabeleceu-se para o quinto, sexto e sétimo tratamentos o patamar de 900 °C, onde 5<sup>o</sup> tratamento durou 12 horas e o 6<sup>o</sup> e 7<sup>o</sup> tratamentos 24 horas.

A segunda parte da preparação das amostras consistiu em tratar termicamente, com diferentes concentrações de oxigênio, o precursor oriundo do sétimo tratamento. Esse precursor foi dividido em quatro partes e essas foram submetidas a um fluxo de gases misturados, argônio (99,95%) e oxigênio (99,5%), mantidos a 1 bar. A mistura de gases foi realizada em um misturador de fluxo da marca QuantaCrome. Diferentes composições de  $O_2$  foram utilizadas a fim de se estudar suas influências sobre as propriedades supercondutoras. As massas das amostras eram medidas antes e depois da oxigenação, dessa forma foi possível classificá-las como "sobdopada" (5% de  $O_2$  e 95% de Ar), otimamente dopada (10% de  $O_2$  e 90% de Ar), "sobredopada" (15%  $O_2$  e 85% de Ar) e "ultradopada" (20%  $O_2$  e 80% de Ar). Essa classificação tomou como base os resultados da T<sub>C</sub> oriundos das medidas de susceptibilidade AC e resistência elétrica AC. As amostras foram colocadas no forno que foi submetido a taxas de aquecimento e de

resfriamento de 300 °C/h sendo que as amostras permaneceram 24 horas no patamar de 850 °C.

Depois que os precursores foram devidamente tratados termicamente e analisados, foi possível produzir as amostras, através de reações sólidas, com composições do tipo Hg<sub>0,82</sub>Re<sub>0,18</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8 + δ</sub> (Hg, Re - 1223). Para obter a estequiometria desejada, utilizou-se um mol de precursor Re<sub>0,18</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8 + δ</sub> (Re -223) e 0,82 moles de HgO (Aldrich - 99%) que estavam em forma de pó e cuja mistura dos composto foi realizada em um morteiro de ágata. Como no caso da preparação dos precursores, a manipulação e pesagem do pó foram feitas em uma caixa de luvas sob atmosfera de N<sub>2</sub> evitando erros nos valores de massas nominais. O passo seguinte foi misturar o pó e compactar sob uma pressão de 0,5 GPa (as quatro amostras com oxigenação diferenciadas seguiram rigorosamente esses procedimentos). Em seguida, as amostras foram enroladas em folhas de ouro e colocadas em tubos de quartzo que eram conectados a uma bomba de vácuo de duplo estágio. Depois de uma hora de bombeamento, o tubo de quartzo era lacrado e assim pôde-se garantir que não houve quebra da estequiometria e a não contaminação da amostra com CO2 e H2O. Depois disso, as amostras foram colocadas juntas no forno de pressão para a sintetização, sendo a taxa de aquecimento de 300 °C/h até o patamar de 700 °C e seguiu depois com uma taxa de 120 °C/h até o patamar de 860 °C onde permaneceu durante 72h. A taxa de resfriamento foi de 600 °C/h até chegar a temperatura ambiente.

#### 4.2 – Medidas de transporte (corrente crítica x campo magnético)

Para o procedimento básico da medida de transporte (resistividade elétrica e corrente crítica), as amostras, conformadas em paralelepípedos com dimensões típicas de 1 x 7 x 1 mm<sup>3</sup>, são fixadas em um suporte de safira (porta-amostra, Figura 11) usando verniz GE. Quatro contatos, feitos com fios de ouro, são fixados sobre cada amostra através de tinta prata. A resistência média está em torno de  $5\pm1\Omega$  para cada contato. O porta-amostra é inserido numa região de campo magnético gerado por uma bobina de comprimento 40 cm e diâmetro de 10 cm.



Figura 11 – Amostra instalada no suporte de safira denominado porta-amostra, unidade de medida *centímetro*.

A corrente é aplicada por uma Fonte de Corrente da marca KEITHLEY modelo 228A (ver figura 12) que injeta uma certa faixa de valores de corrente. Os valores de voltagem são obtidos por um nanovoltímetro digital da marca KEITHLEY modelo 182. Para cada valor de corrente aplicada inverte-se o sentido da mesma a fim de evitar possíveis efeitos de contatos. A temperatura é medida com um termopar cobreconstantan que estava fixado ao porta-amostra e conectado a um multímetro da marca HP modelo 34401A. Todos os dados são armazenados em um computador usando uma interface IEEE-488. Existem softwares específicos para aquisição de dados para as medidas de resistividade e corrente elétricas. O campo magnético gerado pela bobina é variado e a cada valor definido é medida a corrente crítica para aquele campo.



Figura 12 – Aparato experimental para medidas de resistividade elétrica e corrente crítica.

A Figura 13 representa uma micrografía eletrônica de varredura do supercondutor do tipo HgRe-1223 a qual as medidas experimentais de corrente crítica por campo magnético serão usadas no presente trabalho para a realização dos ajustes do modelo proposto no capítulo anterior.



Figura 13: "Micrografia Eletrônica de Varredura" do composto Hg<sub>0,82</sub>Re<sub>0,18</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+δ</sub>, com 5% de O<sub>2</sub> mostrando os microcristais da amostra.

#### 4.2 – Referências bibliográficas

[1] PASSOS, C. A. C. Investigação do diagrama de fases do supercondutor (Hg, Re)1223 através de medidas de transporte. 2007. Tese (Doutorado em Ciências Físicas), Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.

# **Capítulo 5**

#### Ajustes numéricos

#### 5.1 – Introdução

No capítulo anterior discutimos a confecção e preparação de amostras supercondutoras da série HgRe1223 com níveis de oxigenação diferentes, com isso de três amostras supercondutoras foram submetidas a medida experimental do comportamento da densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, os resultados foram gentilmente cedidos pelo Professor Carlos Augusto Cardoso Passos – Dept<sup>o</sup> Física da Universidade Federal do Espírito Santo.

Os dados obtidos serviram de base para as aproximações numéricas da expressão (3.2.3.2) que delimita a relação  $J_C(H)$ .

Para realizar o ajuste foi necessário estabelecer um caminho lógico de trabalho. Em primeiro lugar precisou-se montar a curva obtida pelos dados experimentais das amostras, em seguida dever-se-ia fazer ajustes dos parâmetros  $m e \eta$  obtendo uma relação (3.2.3.2) especifica e por fim usar-se-ia essa expressão específica para montar a curva teórica que seria comparada com a curva experimental.

Com isso uma série de dificuldades práticas surgiu:

(1) m é um parâmetro inteiro e espera-se que a melhor opção esteja entre 3 e 30, ou seja, têm-se 27 opções que devem ser testadas, além disso a expressão (3.2.3.2) fica cada vez maior e mais difícil de ser calculada a medida que m aumenta.

(2)  $\eta$  é um parâmetro racional e espera-se que a melhor opção dependa do valor de *m*, a precisão na escolha de  $\eta$  também é um fator importante, portanto precisa-se fixar um *m* e testar vários valores possíveis para  $\eta$ .

(3) Após testar todas as possibilidades de para os parâmetros ter-se-ia ainda que comparar os resultados teóricos com o experimental para enfim definir o melhor valor de *m* e  $\eta$ .

Para solucionar as dificuldades descritas acima se fez necessário utilizar ferramentas computacionais.

#### **5.2 – Ferramental computacional**

Foram utilizadas rotinas computacionais para realização dos cálculos descritos anteriormente (*veja apêndice A*), tais rotinas foram compiladas e processadas pelo software MATLAB R2009b®. Foram ajustados os possíveis valores de *m e η*, o programa combina os valores e testa par a par, calculando a função, calculando o erro médio em relação aos dados experimentais, montando o gráfico que representa tal função e comparando com o gráfico experimental, por fim ele mostra a melhor combinação dos parâmetros (com erro menor).

As primeiras tentativas de ajuste foram cruciais para que percebêssemos que um só computador não daria conta de processar toda essa carga de informação. Na primeira tentativa precisou-se de algo em torno de 47 horas para processar valores de m, de 3 a 22, com valores de  $\eta$ , entre 0.01 e 2 (com precisão mínima), ainda deve-se notar que a informações intermediárias eram omitidas uma vez que o programa retornava com clareza apenas o resultado de menor erro.

Para solucionar este empecilho e obter resultados mais rapidamente e com maior precisão ( $\eta$ ), resolveu-se dividir a tarefa entre 20 computadores ligados simultaneamente, cada computador ficaria "responsável" por processar um valor de *m*, varrendo o melhor intervalo de  $\eta$  (a precisão melhorou bastante).

Nessa tentativa analisou-se os dados experimentais por etapas, ajustando assim por etapas. Essa disposição favoreceu para um melhor entendimento do comportamento da função (3.2.3.2).

A Tabela 1 mostra como foi dividido o trabalho entre os computadores e qual foi a disposição das variáveis e dos dados experimentais em cada etapa.

1ª ETAPA	m=[3] m=[4]	n=[0.3:0.01:0.4] n=[0.2:0.01:0.3]
	m=[5]	n=[0.15:0.01:0.25]
H=I5 07533 10 447331	m=[6]	n=[0.13:0.007:0.2]
Oe	m=[7]	n=[0.11:0.004:0.15]
I=[151 79402 80 7016] A	m=[8]	n=[0.1:0.003:0.13]
	m=[9]	n=[0.09:0.003:0.12]
0	m=[10]	n=[0.08:0.003:0.11]
Curves.m	m=[11]	n=[0.07:0.0025:0.095]
m=[table]	m=[12]	n=[0.07:0.0015:0.085]
n=[table]	m=[13]	n=[0.07:0.0015:0.085]
B=[0.0005:0.000005:0.0010	m=[14]	n=[0.065:0.001:0.075]
5]	m=[15]	n=[0.06:0.001:0.07]
	m=[16]	n=[0.057:0.0008:0.065]
	m=[17]	n=[0.055:0.0008:0.063]
save figure	m=[18]	n=[0.051:0.0006:0.057]
1mXnY-Z (figure comp.)	m=[19]	n=[0.049:0.0006:0.055]
1mXnKbest (figure best)	m=[20]	n=[0.047:0.0005:0.053]
	m=[21]	n=[0.045:0.0006:0.051]
	m=[22]	n=[0.042:0.0007:0.049]
	m=[23]	n=[0.039:0.0008:0.047]

	m=[9]	n=[0.1:0.01:0.2]
2ª ETAPA	m=[10]	n=[0.08:0.01:0.18]
	m=[11]	n=[0.08:0.007:0.15]
H=[10 44733 30 97067]	m=[12]	n=[0.08:0.004:0.12]
Oe	m=[13]	n=[0.07:0.004:0.11]
I=180 7016 13 527241 A	m=[14]	n=[0.07:0.004:0.11]
	m=[15]	n=[0.06:0.004:0.1]
Currosm	m=[16]	n=[0.06:0.004:0.1]
Curves.m	m=[17]	n=[0.05:0.004:0.09]
m=[table]	m=[18]	n=[0.05:0.004:0.09]
n=[table]	m=[19]	n=[0.05:0.004:0.09]
B=[0.00105:0.00002:0.0031]	m=[20]	n=[0.05:0.003:0.08]
	m=[21]	n=[0.05:0.0015:0.065]
	m=[22]	n=[0.04:0.002:0.06]
	m=[23]	n=[0.04:0.0015:0.055]
save figure	m=[24]	n=[0.04:0.0015:0.055]
2mXnY-Z (figure comp.)	m=[25]	n=[0.038:0.007:0.045]
2mXnKbest (figure best)	m=[26]	n=[0.038:0.005:0.043]
	m=[27]	n=[0.036:0.005:0.041]
	m=[28]	n=[0.034:0.006:0.04]
	m=[29]	n=[0.034:0.006:0.04]

	m=[4]	n=[0.9:0.09:1.8]
3° ETAPA	m=[5]	n=[1:0.07:1.7]
	m=[6]	n=[0.8:0.04:1.2]
H=[32 65733 60 74067]	m=[7]	n=[0.6:0.04:1]
Oe	m=[8]	n=[0.4:0.03:0.7]
I=[12 4905 3 8292] A	m=[9]	n=[0.4:0.03:0.7]
	m=[10]	n=[0.4:0.03:0.7]
0	<b>m=[11]</b>	n=[0.4:0.03:0.7]
Curves.m	m=[12]	n=[0.3:0.03:0.6]
m=[table]	m=[13]	n=[0.25:0.025:0.5]
n=[table]	m=[14]	n=[0.25:0.025:0.5]
B=[0.00327:0.00002:0.00608]	m=[15]	n=[0.25:0.025:0.5]
	m=[16]	n=[0.2:0.03:0.5]
	m=[17]	n=[0.2:0.03:0.5]
	m=[18]	n=[0.2:0.03:0.5]
save figure	m=[19]	n=[0.15:0.03:0.45]
3mXnY-Z (figure comp.)	m=[20]	n=[0.15:0.03:0.45]
3mXnKbest (figure best)	m=[21]	n=[0.15:0.03:0.45]
	m=[22]	n=[0.15:0.03:0.45]
	m=[23]	n=[0.15:0.03:0.45]
	m=[24]	n=[0.15:0.03:0.45]

4ª ETAPA	m=[10] m=[11] m=[12]	n=[1.3:0.03:1.6] n=[1.2:0.03:1.5] n=[1.1:0.03:1.4]	
H=[62.84733186.904] Oe I=[3.675750.90545] A	m=[13] m=[14] m=[15]	n=[1.0:0.04:1.4] n=[0.9:0.04:1.3] n=[0.9:0.03:1.2]	
Curves.m m=[table] n=[table] B=[0.00628:0.00003:0.01867]	m=[16] m=[17] m=[18] m=[20] m=[20] m=[21] m=[22] m=[23] m=[24]	n=[0.9:0.03:1.2] $n=[0.95:0.025:1.2]$ $n=[0.85:0.025:1.1]$ $n=[0.85:0.025:1.1]$ $n=[0.7:0.02:0.9]$ $n=[0.7:0.02:0.9]$ $n=[0.7:0.02:0.9]$ $n=[0.7:0.02:0.9]$ $n=[0.7:0.02:0.9]$	
save figure 4mXnY-Z (figure comp.) 4mXnKbest (figure best)	-11-[24]		

Tabela 1: Tabelas referenciais para processamento computacional nos ajustes numéricos, o nrepresenta a variável  $\eta$ .

Com essa abordagem do problema conseguiu-se reduzir o tempo de processamento satisfatoriamente.

# 5.3 – Ajustes numéricos de $J_c(B)$ para a amostra de HgRe1223 com 5% de dopagem

O comportamento da expressão (3.2.3.2) é bastante peculiar frente a alterações dos parâmetros  $m \in \eta$ . Fixando m ao aumentar-se  $\eta$  aproxima-se a curva dos eixos vertical e horizontal , da mesma forma se fixar-se  $\eta$  e aumentar-se m aproxima-se também a curva dos eixos. A temperatura da amostra durante as medidas experimentais é mantida próxima da temperatura crítica do supercondutor.



Figura 14: Gráfico da densidade de corrente crítica normalizada (ordenada) versus campo magnético aplicado medido em Tesla (abscissa). A curva mais abaixo é dada pela combinação de m=10 e  $\eta$  =0,2, a curva mais acima é dada pela combinação m=4 e  $\eta$  = 0, 2



Figura 15: Gráfico da densidade de corrente crítica normalizada (ordenada) versus campo magnético aplicado medido em Tesla (abscissa). As curvas mais baixas são dadas a medida que aumentamos o valor de η.

A seguir apresentamos alguns dos resultados gráficos obtidos nos ajustes.



## Figura 16: Gráfico da densidade de corrente crítica normalizada (ordenada) versus campo magnético aplicado medido em Tesla (abscissa). Ajuste da 1ª Etapa com m=20 e $\eta=0,048$ .



Figura 17: Gráfico da densidade de corrente crítica normalizada (ordenada) versus campo magnético aplicado medido em Tesla (abscissa). Ajuste da 2ª etapa com m=28 e  $\eta=0,0358$ .



Figura 18: Gráfico da densidade de corrente crítica normalizada (ordenada) versus campo magnético aplicado medido em Tesla (abscissa). Ajuste da 3ª etapa com m=8 e  $\eta = 0,55$ .



Figura 19: Gráfico da densidade de corrente crítica normalizada (ordenada) versus campo magnético aplicado medido em Tesla (abscissa). Ajuste da 4ª etapa com m=18 e  $\eta =0.85$ .

Pode-se observar que o modelo ajusta apenas parte do comportamento real da densidade de corrente crítica na amostra.

# Capítulo 6

#### Conclusão

Desenvolveu-se analiticamente um modelo para descrever o comportamento da densidade de corrente crítica em amostras supercondutoras de alta temperatura crítica.

Para todos os valores de campo tem-se:

$$J_{c}(\alpha) = \frac{\alpha^{m} J_{c}(0)(-1)^{m}}{(m-1)!} \frac{\partial^{m-2}}{\partial \alpha^{m-2}} \left[ \frac{\coth \frac{\alpha}{2}}{\alpha^{2} + \pi^{2}} \right]$$
(3.3.3)

onde a variável  $\alpha$  é definida como  $\alpha = \sqrt{\frac{\Phi_0}{H}}(1/\eta)$ . Desenvolvendo a equação (3.3.3) obteve-se expressões simplificadas para  $0 < \alpha < \pi/2$ 

$$J_{c}(H) = \frac{2J_{c}(0)}{\pi^{2}(m-1)} 1,02 \sqrt{\frac{H_{0}^{*}}{H}} \left[ 1 + (-1)^{m} \sum_{n_{0}}^{\infty} (1,02)^{2n} m^{2n} {\binom{2n-1}{m-2}} \beta_{n} {\binom{H_{0}^{*}}{H}}^{2n} \right], \quad (3.4.7)$$

onde  $H_0^* = \frac{\phi_0}{\eta^2}$  é o campo magnético efetivo para cada supercondutor cristalino, e para  $\alpha > \pi/2$ 

$$J_{c}(H) = \frac{J_{c0}(-1)^{m}}{(m-1)!} \left(\frac{H_{0}^{*}}{H}\right)^{m} [f_{m-2}(H) + R(H)], \qquad (3.5.7)$$

onde

$$R(H) = 2\sum_{k=1}^{\infty} \left[ \sum_{p=0}^{m-2} (-1)^{m-p} \binom{m-2}{p} f_p(H) k^{m-p-2} \right] e^{-km \left(\frac{H_0^*}{H}\right)}$$
(3.5.6.2)

e  $f_p(H)$  pode ser escrito como

$$f_{p}(H) = \frac{(-1)^{p} p!}{m^{2p+2} \left[ \left( \frac{H_{0}^{*}}{H} \right)^{2} + \frac{\pi^{2}}{m^{2}} \right]^{p+1}} \left[ a_{p0} \left( \frac{H_{0}^{*}}{H} \right)^{p} - a_{p1} \left( \frac{H_{0}^{*}}{H} \right)^{p-2} + a_{p2} \left( \frac{H_{0}^{*}}{H} \right)^{p-4} - \cdots \right], (3.5.6.1)$$

com  $a_{p0} = \left[\frac{(p+1)!}{p!}\right] m^p$ ,  $a_{p1} = \left[\frac{(p+1)!}{(p-2)!3!}\right] \pi^2 m^{p-2}$ ,  $a_{p2} = \left[\frac{(p+1)!}{(p-2)!5!}\right] \pi^4 m^{p-4}$ , e assim por diante.

O modelo foi testado com o auxílio de uma rotina de programação, o que possibilitou maior precisão nos cálculos e otimização do tempo.

Com base nos resultados percebeu-se que o modelo proposto descreve em parte o comportamento real da densidade de corrente crítica em amostras supercondutoras de alta temperatura crítica. Fato é que mesmo quando dividiu-se o resultados experimentais para análise em etapas, e o que aumentou a precisão e campo de varredura para os valores dos parâmetros m e n, ainda assim não conseguimos ajustar exatamente do comportamento da densidade de corrente crítica. O modelo ajusta bem os limites, ou seja, para baixíssimos e altíssimos campos, inclusive percebe-se que para altos campos independente do valor de m sempre se consegue um ajuste interessante o que é previsto pela expressão (3.5.9).

Ficou claro que a região intermediária do campo depende de fatores ainda não contabilizados que possivelmente serão inseridos na proposta de modelo descritivo em análises mais profundas da teoria. As respostas também poderão surgir de uma análise mais detalhada da morfologia das amostras.

#### **Trabalhos futuros**

Como sugestão para novos trabalhos tem-se:

-Considerar que a área efetiva da junção varia e reconstruir o modelo

-Medir densidade de corrente em função da temperatura para vários valores de campos para obter o comportamento das junções

-Testar o modelo para outras amostras cerâmicas

-Testar o modelo em filmes supercondutores

-Testar o modelo nas amostras do sistema HgRe-1223 com 10%, 15% e 20% pressões parciais oxigênio.

# **Apêndice** A

Rotina principal para processamento dos dados teóricos e experimentais da amostra de HgRe-1223 com 5% de dopagem.

```
%Program to select the better theoretical curve to the experimental
data
%for each sample. We choose the curve with the minimum error between
the
%limits established of 'n' (neta) and 'm'. The precision (step) of
neta
%is very important.
clc; close all; clear all; % cleaning and preparing the memory to operate
Draw = 1; %choose to draw (1) or not (0)
CurveType = 1; % choose the sample (1, 2 or 3)
m = []; %choose the m's value
n = []; %choose the n's value
B = [0.0001:0.000001:0.0018]; % choose the B's value
%display 'reading the...' on the screen
disp('reading the experimental datas - experimental curves');
%The vector 'Experimental' receives the information from the file
%'Experimental', to plot the experimental curves
[Bais, Janor, Bbis, Jbnor, Bcis, Jcnor] = Experimental;
%switch the sample (CurveType), plot the curves, compare and find the
%better theoretical curve for the minimum error
switch (CurveType)
    case 1,
        idxa = find(Bais<=B(end));</pre>
        Bais = Bais(idxa);
        Janor = Janor(idxa);
        if(Draw)
            fq = figure(1);
            set(fg, 'color', 'w');
            hold on;
            plot(Bais, Janor, 'r*');
            axis([0 B(end) 0 1.1]);
            grid;
            hold off;
        end
        disp('ploting the theoretical curves');
        for i = 1:length(m)
            for j = 1:length(n)
                fprintf(' %d, %d n',i,j);
                J{i,j} = Theoretical(m(i), n(j)*10^{(-6)}, B);
                Jipta{i,j} = interp1(B,J{i,j},Bais,'cubic');
                erra(i,j) = norm(Janor - Jipta{i,j});
                if(Draw)
                    hold on;
```

```
plot(B,J{i,j}, 'Color', rand(1,3));
                    axis([0 B(end) 0 1.1]);
                    grid;
                    title(strcat('(m, n)) = (', num2str(m(i))), '
, ' ...
, num2str(n(j)) , ' ) ' , ' errol= ' , num2str(erra(i,j))));
                    hold off;
                    drawnow;
                    pause(1);
                end
            end
        end
        disp('determining the minimums');
        [val, idxa] = min(erra(:));
        [ia, ja] = ind2sub([length(m) length(n)], idxa);
        fg = figure(2);
        set(fg, 'color', 'w');
        plot(Bais,Janor,'*r',Bais,Jipta{ia, ja},'-r');
        axis([0 B(end) 0 1.1]);
        grid;
        title( strcat( ' ( m , n ) = ( ' , num2str(m(ia)) , ' , ' ,
num2str(n(ja))...
, ' ) ' , ' error = ' , num2str(erra(ia,ja)) ));
    case 2,
        idxb = find(Bbis<=B(end));</pre>
        Bbis = Bbis(idxb);
        Jbnor = Jbnor(idxb);
        if(Draw)
            fg = figure(1);
            set( fg, 'color', 'w');
            hold on;
            plot(Bbis,Jbnor, 'g*');
            axis([0 B(end) 0 1.1]);
            grid;
            hold off;
        end
        disp('ploting the theoretical curves');
        for i = 1:length(m)
            for j = 1:length(n)
                fprintf(' %d,%d \n',i,j);
                J{i,j} = theoretical(m(i), n(j)*10^{(-6)}, B);
                Jiptb{i,j} = interp1(B,J{i,j},Bbis,'cubic');
                errb(i,j) = norm(Jbnor - Jiptb{i,j});
                if(Draw)
                        hold on;
                        plot(B,J{i,j}, 'Color', rand(1,3));
                        axis([0 B(end) 0 1.1]);
                        grid;
                        title(strcat('(m, n)) = (', num2str(m(i)),
' , ' ...
,num2str(n(j)) , ' ) ' , ' erro2 = ' , num2str(errb(i,j)) ));
                        hold off;
                        drawnow;
                        pause(1);
                end
            end
        end
        disp('determining the minimums');
```

```
[val, idxb] = min(errb(:));
        [ib, jb] = ind2sub([length(m) length(n)], idxb);
        fg = figure(3);
        set(fg, 'color', 'w');
        plot(Bbis, Jbnor, '*g', Bbis, Jiptb{ib, jb}, '-g');
        axis([0 B(end) 0 1.1]);
        grid;
        title( strcat( ' ( m , n ) = ( ' , num2str(m(ib)) , ',' ,
num2str(n(jb))...
, ' ) ' , ' error = ' , num2str(errb(ib,jb)) ));
    case 3,
        idxc = find(Bcis<=B(end));</pre>
        Bcis = Bcis(idxc);
        Jcnor = Jcnor(idxc);
        if(Draw)
            fg = figure(1);
            set( fg, 'color', 'w');
            hold on;
            plot(Bcis,Jcnor, 'b*');
            axis([0 B(end) 0 1.1]);
            grid;
            hold off;
        end
        disp('ploting the theoretical curves');
        for i = 1:length(m)
            for j = 1:length(n)
                fprintf(' %d,%d \n',i,j);
                J{i,j} = theoretical(m(i), n(j)*10^(-6), B);
                Jipta{i,j} = interp1(B,J{i,j},Bais,'cubic');
                erra(i,j) = norm(Janor - Jipta{i,j});
                Jiptb{i,j} = interp1(B,J{i,j},Bbis,'cubic');
                errb(i,j) = norm(Jbnor - Jiptb\{i,j\});
                Jiptc{i,j} = interp1(B,J{i,j},Bcis,'cubic');
                errc(i,j) = norm(Jcnor - Jiptc{i,j});
                if(Draw)
                        hold on;
                        plot(B,J{i,j}, 'Color', rand(1,3));
                        axis([0 B(end) 0 1.1]);
                        grid;
                        title(strcat('(m, n)) = (', num2str(m(i)))
, ' , '...
,num2str(n(j)) , ' ) ' , ' erro3 = ' , num2str(errc(i,j)) ));
                        hold off;
                        drawnow;
                        pause(1);
                end
            end
        end
        disp('determining the minimums');
        [val, idxc] = min(errc(:));
        [ic, jc] = ind2sub([length(m) length(n)], idxc);
        fg = figure(4);
        set(fg, 'color', 'w');
        plot(Bcis,Jcnor,'*b',Bcis,Jiptc{ic, jc},'-b');
        axis([0 B(end) 0 1.1]);
```

```
grid;
    title(strcat('(m, n) = (', num2str(m(ic)), ',',
num2str(n(jc)),...
')', 'error = ', num2str(errc(ic,jc))));
end
```