



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - CCT

COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DO EFEITO MEISSNER POR DICROÍSMO DE RAIOS X

Elijah Anertey Abbey

Campina Grande - PB

- 2018-

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE – UFCG

CENTRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - CCT

COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

INVESTIGAÇÃO DO EFEITO MEISSNER POR DICROÍSMO DE RAIOS X

Elijah Anertey Abbey

Dissertação realizada sob orientação do Dr. Narcizo M. Souza Neto apresentada à Unidade Acadêmica de Física da Universidade Federal de Campina Grande como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Campina Grande - PB

- 2018-

A124i Abbey, Elijah Anertey.
Investigação do efeito Meissner por dicroísmo de raios X / Elijah Anertey Abbey. – Campina Grande, 2017.
70 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Narcizio M. Souza Neto".

Referências.

1. Supercondutividade. 2. Raio X. 3. Luz de Difração.
4. Diamagnetismo. I. Souza Neto, Narcizio M. II. Título.

CDU 538.945 (043)

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECÁRIA SEVERINA SUELI DA SILVA OLIVEIRA CRB-15/225

Folha de Aprovação

Prof. Dr. Narcizo M. Souza Neto

Orientador

Prof. Dr. Kennedy Leite Agra

Examinador Interno

Prof. Dr. Flávio César Guimarães Gandra

Examinador Externo

Dedicatória

Para Deus e minha mãe.

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus por sua força e orientação ao longo do meu trabalho.

Agradeço ao orientador da minha tese, Dr. Narcizo M. Souza Neto do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, por sua orientação, sugestões, amizade e atenção em todas as etapas deste trabalho. Ele me apoiou muito, me proporcionando a assistência necessária, e trabalhou ativamente para garantir que alcançássemos os objetivos desta pesquisa

Também agradeço aos especialistas que estiveram envolvidos na condução e validação deste trabalho, especialmente ao Dr. Ricardo Reis por sua amizade e mentoria e a todos os membros do grupo de Espectroscopia por Difração de Raios X (XDS) que colaboraram. Suas contribuições e participação dedicada fizeram deste trabalho um sucesso.

Devo expressar minha profunda gratidão à minha família, especialmente à minha mãe, Mary Ofoley Yarboi, e à minha adorável irmã, Ruth Queeny Abbey, por seu amor, orientação e incentivo ao longo dos meus anos de estudo e de execução deste trabalho. Gostaria de agradecer aos meus irmãos, Nunya e Mawunyega, por serem uma fonte inesgotável de inspiração.

Agradeço à equipe e aos professores do programa de pós-graduação da Universidade Federal de Campina Grande, por seu apoio e colaboração. A todos os meus colegas do mestrado, gostaria de agradecer por sua cooperação.

Aos meus companheiros de Ghana, Adamu, Patrick, Solomon, Ebenezer, Maxwell, Bismark, Prosper, Vera e Stephen. Ninguém me apoiou mais nesta jornada acadêmica, obrigado pessoal.

Por último, mas não menos importante, agradeço à CAPES e ao LNLS-CNPEN pelo apoio financeiro.

Lista de Ilustrações e Figuras

Figura 2.1. A transição de fase entre as fases supercondutora e a fase de um condutor normal.	19
Figura 2.2. Na presença de um campo externo $H < H_c$, um supercondutor expulsa o fluxo magnético quando resfriado abaixo da T_c , enquanto em um condutor perfeito o fluxo permaneceria o mesmo.	20
Figura 2.3. Levitação de um ímã por um supercondutor.	20
Figura 2.4. Os diagramas de fase temperatura-campo e magnetização-campo	23
Figura 2.5. O campo aplicado na superfície do supercondutor decai para B_0/e a uma distância $x = \lambda$ no interior do supercondutor.	24
Figura 2.6. Em sua passagem um elétron atrai a rede, causando uma leve ondulação em direção ao seu caminho. Outro elétron passando na direção oposta é atraído para esse deslocamento. Os elétrons se agrupam em pares de Cooper. Figura de Espinosa-Arronte [8].	27
Figura 2.7. A evolução dos materiais supercondutores com altas T_c s.	28
Figura 2.8. (a) Esquema dos feixes de raios X incidente e transmitido e (b) coeficiente de absorção $\mu(E)$ versus a energia do fóton E em torno de uma borda de absorção.	29
Figura 2.9. Diagrama ilustrativo do efeito fotoelétrico (a) um fotoelétron é liberado após absorver a energia do raio X (b) Diagrama de níveis de energia de um átomo absorvente mostrando alguns dos primeiros orbitais eletrônicos do átomo.	30
Figura 2.10. Uma borda de absorção de raios X aparece quando há energia suficiente para causar o efeito fotoelétrico de um elétron de nível profundo; a região de XANES é a região próxima à borda de absorção. As oscilações após a borda de absorção são chamadas de "oscilações de EXAFS"	32
Figura 2.11. Representação esquemática do modelo de dois passos	34
Figura 3.1. Laboratório de Luz Síncrotron com Estações Experimentais. O anel circular externo é o síncrotron, ou seja, um acelerador de partículas que leva os elétrons (feixe azul claro) a velocidades muito altas. Os elétrons são acelerados por campos elétricos nas seções retas entre os quadrados verdes. Os retângulos vermelhos são ímãs que defletem o feixe. Quando o feixe é defletido, os elétrons emitem radiação síncrotron (mostrada em amarelo), especialmente raios X; estes são enviados para as várias linhas de luz (as linhas retas que se ramificam para fora do síncrotron). Cada linha de luz contém instrumentos científicos, experimentos etc. e recebe um intenso feixe de radiação. [36]	39
Figura 3.2. Visão sistemática do DXAS: da fonte síncrotron ao detector CCD. Imagem de referência [40]	40
Figura 3.3. Instalação de XMCD na linha de luz DXAS (1) hélio Dewar (2) Bobina eletromagnética (3) Criostato (4) Bomba turbo-molecular (5) Dispositivos eletrônicos	41
Figura 3.4. Esboço do layout óptico da linha de luz XDS. Os principais componentes são VCM, DCM e VFM. Os números nos parâmetros indicam a distância aproximada (metros) de cada componente da fonte SCW.	42
Figura 3.5. Câmara de vácuo do conjunto da placa de 1/4 de onda alocada no final da cabine óptica do XDS	44

Figura 3.6. Transmissão do feixe em função de sua energia para cada valor de espessura de placa. 44	Figura 3.7. Dependência de energia do <i>offset</i> para cada placa ao redor do pico de Bragg	45
Figura 3.8. Representação esquemática do sistema usado para adquirir os dados do experimento como arranjo de placas de quarto de onda.		46
Figura 3.9. Foto da montagem do detector na linha de luz XDS. (1) <i>Lock-in</i> , (2) Osciloscópio, (3) <i>Log-box</i> , (4) Atuador piezo, (5) Gerador de ondas		47
Figura 4.1. (a) Suscetibilidade magnética a 0,0015 T em função da temperatura. Curva vermelha - Após 27 dias de <i>annealing</i> / Curva preta - após 10 dias de <i>annealing</i> (b) Magnetização em função do campo magnético (Preto em 2 K e Vermelho em 4 K).....		49
Figura 4.2. Medidas de resistividade do IrZr ₂ . Resultados obtidos para resistividade em função do campo aplicado para 10 dias de <i>annealing</i>		50
Figura 4.3. H _{c2} em função da T _c após 10 dias de <i>annealing</i>		50
Figura 4.4. Magnetização em função da temperatura para (a) nano Ta e (b) folha de Ta.....		51
Figura 4.5. Laços de histerese magnética medidos em temperaturas entre 2 e 4 K para folhas de Ta com (a) campo aplicado perpendicular à amostra (b) campo aplicado paralelo à amostra.		52
Figura 4.6. Suscetibilidade magnética em função do campo para micro-pó de Ta.		53
Figura 4.7. Magnetização em função do campo magnético para nanopó de Ta		54
Figura 4.8. Simulação <i>ab initio</i> de XANES e XMCD para a borda L ₃ do Ta, considerando um momento total de 0,12 magneton de Bohr por átomo de tântalo.		56
Figura 4.9. (a) Magnetização (e correspondente momento magnético por átomo) <i>versus</i> campo magnético aplicado para o supercondutor tipo I de tântalo metálico exibindo um efeito Meissner completo (diamagnetismo perfeito). (b) Supercondutão ao limite de estado normal para tântalo metálico representado pela curva H _c (T).....		57
Figura 4.10. Análise da energia da borda L ₃ do tântalo. Pico em 9,881.		58
Figura 4.11. Espectros XANES e XMCD normalizados obtidos para as bordas L ₃ do (a) micro-pó de Ta e (b) nanopó de Ta, registrados a H = 5 mT e T = 3,18 K.....		59
Figura 4.12. Sinais XANES e XMCD para folha de Ta registrados a H = 5 mT e T = 2,95 K		60
Figura 4.13. Espectros XANES e XMCD obtidos para a borda L ₃ do Ir registrados T = 2 K e H = 0,05 T. 61	Figura 4.14. Espectros XANES e XMCD na borda L ₃ do Gd realizados com <i>lock-in</i> (linha azul com pontos) e sem <i>lock-in</i> (linha amarelo escura com pontos).	62
Figura 4.15. Espectros XANES e XMCD medidos na borda L ₃ do Ir para o IrZr ₂ a 10 K e 0,5 T		63
Figura 4.16. Espectros XANES e XMCD medidos na borda L ₃ do Ir para o IrZr ₂ a T = 2 K e 0,5 T		64

Resumo

A supercondutividade é definida como a capacidade de certos materiais de conduzir corrente elétrica sem resistência. Essa capacidade produz efeitos interessantes e potencialmente úteis. Um dos efeitos mais notáveis da supercondutividade (SC) é o efeito Meissner. Ele ocorre devido a correntes de blindagem próximas da superfície que produzem um campo magnético que cancela o campo interno do material quando este é resfriado abaixo da temperatura crítica T_c . Nesse caso, um campo magnético aplicado abaixo do campo crítico H_c não seria capaz de penetrar no interior do supercondutor. Embora o efeito Meissner seja conhecido desde 1933, seu mecanismo físico ainda não é totalmente compreendido. Uma possível explicação foi postulada recentemente por Jorge Eduardo Hirsch [1], segundo a qual na ausência de um campo magnético aplicado, a expansão orbital para o momento angular na presença de um campo elétrico iônico geraria, por meio da interação spin-órbita, uma corrente de spin próxima à superfície do supercondutor. Este efeito spin-Meissner existiria, portanto, em todos os supercondutores e seria a raiz do efeito Meissner. Também foi recentemente postulado [2] que os feixes de raios-x que transportam o momento angular orbital (OAM – *Orbital Angular Moment*) poderiam induzir fortes efeitos dicróicos. No entanto, a produção de tal polarização orbital de raios X requer um feixe nanofocalizado, o que frustrou as tentativas de analisar experimentalmente esse efeito. Propomos aqui um método dinâmico para investigar os efeitos spin-Meissner e Meissner convencional em supercondutores tipo I e tipo II usando as interações spin-órbita e a possibilidade de analisar os momentos orbital e angular em um experimento análogo ao dicróismo circular magnético de raios X (XMCD - *X-ray magnetic circular dichroism*). Neste trabalho foram utilizadas amostras de tântalo (Ta) (supercondutor tipo I) e IrZr₂ (supercondutor tipo II) como protótipos para validar essa metodologia. Espectros XMCD coletados no estado supercondutor do Ta metálico e do IrZr₂ indicam um pequeno, mas claro, sinal proveniente do acoplamento entre o momento orbital das correntes de blindagem e o momento orbital do fotoelétron. Foram utilizadas amostras de tântalo metálico com diferentes granularidades e morfologias. O sinal máximo correlacionado ao efeito Meissner

foi observado considerando-se os comprimentos de coerência e as profundidades de penetração de todas as amostras [3-5].

Abstract

Superconductivity is defined by the ability of certain materials to conduct electric current with no resistance. This capacity produces interesting and potential useful effects. One of the most notable effects of superconductivity (SC) is the Meissner effect. It occurs due to screening currents near the surface that produce a magnetic field to cancel the field inside the material when this is cooled to lower than the critical temperature T_c . In that case an applied magnetic field lower than the critical field H_c would not be able to penetrate the interior of the superconductor. Although the Meissner effect is known since 1933, its physical mechanism is still not fully understood today. One possible explanation was recently postulated by Jorge Eduardo Hirsch [1], which in the absence of an applied magnetic field the orbital expansion for the angular momentum in the presence of an ionic electric field would generate through spin-orbit interaction a spin current near the surface of the superconductor. This spin-Meissner effect would therefore exist in all superconductors and be at the root of the Meissner effect. It was also recently postulated [2] that x-ray beams carrying orbital angular momentum (OAM) could induce strong dichroic effects. However, the production of such x-ray orbital polarization requires nanofocalized beam, which has thwarted attempts to experimentally probe this effect. Here we propose a dynamical method to probe the spin and the conventional Meissner effect in type I and type II superconductors using the spin-orbit interactions and the possibility to probe both orbital and angular momentum in an experiment analogous to X-ray magnetic circular dichroism (XMCD). In this work we used Ta (type I superconductor) and IrZr₂ (type II superconductor) samples as prototypical compounds to validate this methodology. XMCD spectra collected in the superconducting state of Ta-metal and IrZr₂ indicate a small but clear signal arising from the coupling between the orbital moment of the screening currents and the orbital moment of the photoelectron. Tantalum metal samples differing in their granularity and morphological shape were used. The maximum signal correlated to Meissner effect was observed considering the coherence length and the penetration depth of all the samples [3-5].

Sumário

Objetivo e Importância da Pesquisa	13
Capítulo 1 – Introdução	15
Capítulo 2 – Metodologia	18
2.1 Parte I – Introdução à Supercondutividade	18
2.1.1 Diamagnetismo	21
2.1.2. Supercondutores Tipo I e Tipo II	22
2.1.3. Teoria de London	23
2.1.4. Teoria de Ginzburg-Landau (GL)	25
2.1.5. Teoria BCS	26
2.2. Parte II	28
2.2.1. Espectroscopia de absorção de raios X	29
2.2.2. Dicroísmo Circular Magnético de Raios X	33
Capítulo 3 – Procedimento Experimental	37
3.1. Fonte Síncrotron	37
3.2. Linha de Luz de Espectroscopia Dispersiva de Absorção de Raios X (D06A-DXAS)	39
3.3. Linha de Luz de Difração e Espectroscopia de Raios X (W09A-XDS)	42
3.4. Placa de Quarto de Onda	43
Capítulo 4 – Resultados e Discussão	48
4.1. Caracterização das Amostras	48
4.1.1. IrZr ₂	48
4.1.2. Tântalo	51
4.1.3. Cálculo do sinal XMCD esperado	54
4.2. Amostras de Tântalo (Linha de Luz APS)	58
4.3 IrZr ₂ (Linha de Luz DXAS)	60
4.4. GdCo ₂ e IrZr ₂ (Linha de Luz XDS)	62
Capítulo 5 – Conclusões	65
Bibliografia	67

Objetivo e Importância da Pesquisa

Bardeen, Cooper e Schrieffer formularam a teoria microscópica da supercondutividade 46 anos após a descoberta original do fenômeno pelo físico holandês Kamerlingh Onnes. Durante aqueles anos muitos cientistas tentaram compreender a supercondutividade, nos quais incluem-se as teorias fenomenológicas dos irmãos London em 1935 e de Ginzburg-Landau em 1950. À luz dos recentes desenvolvimentos feitos por outros cientistas, como Jorge Eduardo Hirsch, motivados por suas descobertas acerca da origem do efeito Meissner em supercondutores e considerando que sempre são necessárias novas e melhores maneiras de impulsionar o campo da supercondutividade, pretende-se neste trabalho explicar experimentalmente o efeito Meissner.

O sinal de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) de materiais puramente supercondutores não foi observado até hoje. A razão é o fato de o XMCD ser proporcional ao momento magnético (magnetização) do átomo absorvente. A supercondutividade é basicamente o antagonista do magnetismo e eles normalmente não coexistem no mesmo material simultaneamente à propriedade de diamagnetismo perfeito ($B=0$) que eles exibem. Isso implica que há expulsão total do fluxo magnético no supercondutor e, portanto, a magnetização é zero. Os sinais XMCD são comumente medidos para materiais ferromagnéticos, uma vez que estes apresentam um momento magnético líquido e isso tem frustrado as tentativas de observar experimentalmente um sinal dicroico devido ao estado supercondutor. A seguir são explicadas as condições necessárias para essa observação experimental.

A corrente que blindava o interior do supercondutor do campo aplicado flui pela profundidade de penetração de London λ e essas correntes fluem paralelamente à superfície e perpendicular ao campo magnético. A corrente circulante é delimitada por uma região na superfície do supercondutor havendo, portanto, a presença de um momento magnético que dá origem ao momento orbital. O dicroísmo será então devido ao acoplamento entre o momento orbital das correntes de blindagem e o momento orbital do fotoelétron. Nesse caso de estados iniciais spin órbita separados, o fotoelétron excitado carregará tanto um spin quanto um momento orbital e qualquer desequilíbrio no spin ou momento orbital nos estados finais, e isso imediatamente dará origem a um efeito dicroico. Esse acoplamento

orbital pode ser estimado como a razão entre o comprimento de coerência do supercondutor e raio do orbital eletrônico correspondente. Para supercondutores dos tipos I e II essa razão será de 1/10 e 1/100, respectivamente. A configuração experimental corrente da linha de luz XDS é capaz de medir XMCD muito fraco. Nessa condição os orbitais 5d do tântalo e do IrZr₂ proporcionam o caso ideal com suas arestas L_{2,3} (transição 2p>5d) a energias de 12 e 9 KeV para o tântalo e 12.8 e 11.2 KeV para o irídio.

O sucesso na observação experimental de um sinal dicróico devido à corrente de spin presente no efeito Meissner irá inaugurar uma nova área de pesquisa para o estudo da densidade de estados elemento-, orbital- e spin seletivo-dependentes próximos ao nível de Fermi para um número infinito de materiais supercondutores sob diferentes condições de pressão, temperatura e campo aplicado. Outro exemplo de questão em aberto a ser respondida é: qual é a diferença essencial entre SC tipo I de tântalo metálico puro ($T_c = 4.48$ K) e SC tipo II em materiais como IrZr e IrZr₂ cuja T_c é aproximadamente 7 K? Em resumo, este trabalho visa ajudar a entender um dos problemas mais intrigantes da física do estado sólido: qual é o mecanismo físico da supercondutividade na escala de átomos e elétrons.

Capítulo 1 - Introdução

O fenômeno da supercondutividade, que ocorre quando a resistência elétrica de certos materiais desaparece completamente, é uma das áreas mais interessantes da física da matéria condensada. Foi descoberto pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes, que foi o primeiro a liquefazer o hélio (que ferve a 4,2 Kelvin na pressão padrão) [6]. Em 1911, Kamerlingh Onnes e um de seus assistentes descobriram o fenômeno da supercondutividade enquanto estudavam a resistência dos metais a baixas temperaturas. Em 1933, Meissner e seu aluno Robert Ochsenfeld fizeram uma importante descoberta usando cilindros de chumbo mono e policristalino. Eles demonstraram que resfriando um supercondutor abaixo da temperatura crítica T_c na presença de um campo aplicado (abaixo do campo crítico H_c), o fluxo dentro do supercondutor é subitamente expulso. Esse comportamento ficou conhecido como efeito Meissner [7], é um dos efeitos mais marcantes da supercondutividade. Apesar do efeito Meissner ser conhecido desde 1933, alguns argumentam que seu mecanismo físico ainda não é totalmente compreendido até hoje. O campo externo induz correntes elétricas na superfície do supercondutor, criando um campo magnético dentro do material que se opõe ao campo magnético aplicado externamente. Assim, a partícula supercondutora atua como um átomo diamagnético perfeito. O efeito Meissner e a característica de resistividade zero estão muito relacionados, uma vez que é crucial ter uma corrente sem resistência para manter a exclusão do fluxo. Não é fácil demonstrar o efeito Meissner porque os métodos convencionais tais como magnetização e suscetibilidade mostram a resposta macroscópica do composto e não são íon-seletivas sendo difícil demonstrar quais elétrons são responsáveis pelo efeito e, conseqüentemente, quais são responsáveis pela supercondutividade. Sabe-se que o fenômeno Meissner se baseia em um forte momento orbital. Nesse sentido, a ideia deste projeto é examinar o efeito Meissner por meio da técnica de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD), explorando a seletividade iônica e a possibilidade de investigar tanto o momento orbital quanto o spin.

O dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) existe devido ao acoplamento spin-orbital que faz com que o momento angular dos fótons de raios X seja transferido para o spin

do elétron promovido dos níveis internos para as bandas de valência/condução. A diferença entre os espectros de absorção medidos com helicidade oposta aos feixes de raios X circularmente polarizados gera o sinal dicroico próximo do nível de Fermi, devido à diferença entre a densidade de estados disponíveis para elétrons com spin para cima e para baixo.

No presente trabalho pretende-se investigar o efeito Meissner em dois tipos diferentes de supercondutividade: o primeiro é de amostras de tântalo (tipo I) e o segundo de supercondutores IrZr₂ (tipo II). Essa iniciativa permitirá determinar as melhores condições para a máximo desempenho deste trabalho. Foi estimado que a amplitude do sinal era gerada por um momento magnético correspondente à “magnetização” induzida pelos efeitos do acoplamento orbital, levando em consideração que para o tântalo somente a penetração de London próximo da superfície contribuía para o sinal dicroico enquanto para todo o volume IrZr₂ todo o volume contribuía devido ao estado de vórtices internos.

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, sob a supervisão do Dr. Narcizo M Souza Neto, onde fui membro do grupo Espectroscopia por Difração de Raios X. Para certificar bons resultados, foram utilizadas duas linhas de luz no LNLS: a linha de Espectroscopia por Difração de Raios X (XDS - *X-ray Diffraction and Spectroscopy*) e a linha de Espectroscopia Dispersiva de Absorção de Raios X (DXAS - *Dispersive X-ray Absorption Spectroscopy*). Além disso partes significativas dos experimentos foram realizadas no Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, nos Estados Unidos.

A tese está estruturada nos seguintes capítulos:

Capítulo 1 - Introdução: Esse capítulo contém uma introdução geral acerca deste trabalho de pesquisa.

Capítulo 2 - Metodologia: Contém uma breve introdução a respeito da supercondutividade e suas principais características e dos fenômenos necessários para entender os experimentos apresentados. Inclui também uma descrição teórica das análises utilizadas e desenvolvidas para permitir a realização deste trabalho que consiste nos métodos experimentais usados.

Capítulo 3 - Procedimento Experimental: Este capítulo inclui a abordagem experimental aplicada para registrar os espectros XANES e XMCD das amostras. Foram realizadas medições de XMCD abaixo e acima da temperatura crítica.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão: Este capítulo fornece os resultados experimentais obtidos e uma discussão sobre eles, a fim de obter a conclusão sobre o trabalho de pesquisa.

Capítulo 5 - Conclusões: A tese será concluída por meio de um resumo dos resultados apresentados e uma visão sobre os experimentos futuros para avançar ainda mais a compreensão do efeito Meissner para os supercondutores.

Capítulo 2 - Metodologia

Este capítulo está dividido em duas partes principais. A primeira parte trata-se uma breve introdução à supercondutividade. Esta é seguida pelos conceitos e fatores requeridos para as condições necessárias de medida do sinal dicroico. Esse parágrafo traz conceitos básicos necessários para entender os experimentos apresentados ao longo da tese. Já a segunda parte é dedicada a explicar os fundamentos do dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD). O parágrafo é dividido em duas subseções: (i) uma introdução à espectroscopia de absorção de raios X e (ii) os conceitos básicos do efeito XMCD.

2.1 Parte I - Introdução à Supercondutividade

Um material que transita para a fase supercondutora manifesta-se de duas maneiras: o desaparecimento da resistência e o efeito Meissner. Quando se faz uma corrente elétrica fluir através de um material, este resiste porque os elétrons responsáveis pela corrente elétrica estão sujeitos a colisões que os desaceleram. Isso é o que se chama de resistência elétrica. No entanto, em um supercondutor abaixo da chamada temperatura crítica T_c a resistência elétrica cai repentinamente a zero, como mostra a Figura 2.1. Resistência zero implica que uma pequena corrente passando através do material não será afetada por nenhuma perda de energia. Com resistência zero o material conduz a corrente perfeitamente e quaisquer campos magnéticos externos são expelidos de dentro do sistema.

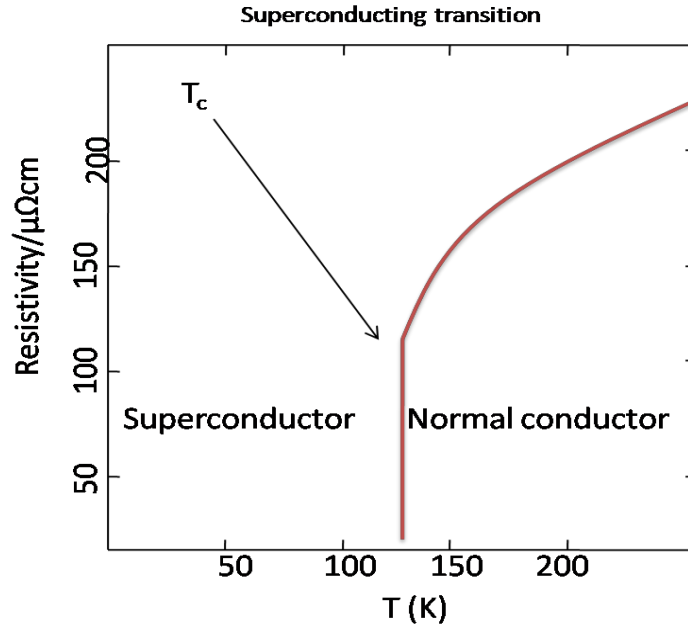


Figura 2 1. A transição de fase entre a fase supercondutora e a fase de um condutor normal.

A segunda propriedade marcante foi descoberta após quarenta anos, em 1933. W. Meissner e R. Ochsenfeld observaram que a temperaturas abaixo da crítica T_c o campo magnético dentro do supercondutor era zero. Eles demonstraram com estanho e chumbo que, sob um campo magnético fracamente aplicado, supercondutores expõem praticamente todo fluxo magnético de seu interior [7]. Isso ficou definido como efeito Meissner: um campo magnético externo menor que o “campo magnético crítico” H_c não pode penetrar o interior de um supercondutor. O campo expelido gera então a distorção das linhas de campos magnéticos próximos. Isso ocorre devido a correntes de blindagem na superfície que produzem um campo magnético que cancela o campo dentro do material quando este é resfriado abaixo de T_c . [2,7], veja a Figura 2.2. Um famoso experimento demonstrando o efeito Meissner pode ser observado na Figura 2.3. Um ímã comum, a temperatura ambiente, é colocado sobre um supercondutor e então resfriado até abaixo da temperatura crítica. Acima da T_c o fluxo magnético penetra no supercondutor até que, quando a T_c é atingida, todo fluxo magnético é imediatamente expelido do supercondutor, fazendo então com que o ímã levite acima dele.

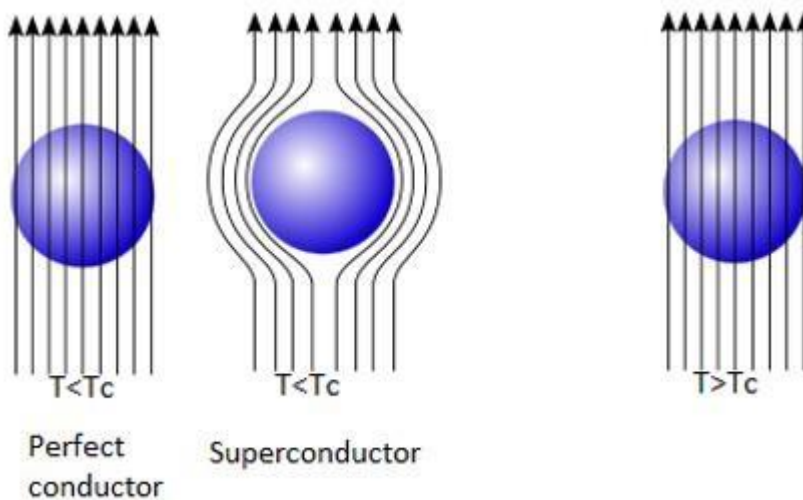


Figura 2.2. Na presença de um campo externo $H < H_c$, um supercondutor repele o fluxo magnético quando resfriado abaixo da T_c , enquanto em um condutor perfeito o fluxo permaneceria o mesmo. Figura de Espinosa-Arronte [8]

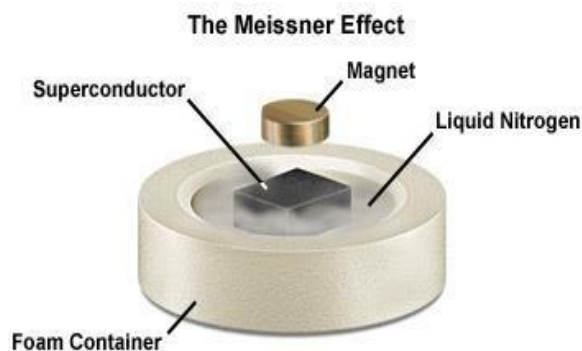


Figura 2.3. Levitação de um ímã por um supercondutor.

Em um supercondutor, a corrente que flui através do material sai apenas na superfície. O campo das correntes superficiais é auto-cancelante com o supercondutor (efeito Meissner), mas sai fora dele. Portanto, uma vez que as correntes superficiais são expostas a qualquer campo magnético aplicado, este reage. E como a força de Lorentz é a reação do movimento dos elétrons carregados com relação ao campo, então as correntes de carga resultantes podem ser entendidas como decorrentes da força magnética de Lorentz em elétrons saindo radialmente. Para que uma corrente de Meissner seja "espontaneamente" gerada próximo da superfície dos supercondutores na presença de um

campo magnético B (na direção z), os portadores de carga têm que se mover radialmente para fora, para serem desviados pela força magnética de Lorentz na direção azimutal ($\hat{\phi}$)

$$\mathbf{v} \times \mathbf{B} = \frac{1}{r} \frac{d}{dt} (r^2 \dot{\phi}) \hat{\phi} = \frac{1}{r} (2r\dot{\phi} + r^2\ddot{\phi}) \hat{\phi} \equiv \frac{2}{r} \dot{\phi} \hat{\phi} + \ddot{\phi} \hat{\phi} \quad 2.1$$

A origem microscópica do efeito de Meissner ainda está em debate, embora muitas teorias tenham sido propostas por vários cientistas descrevendo a origem da supercondutividade. Foi recentemente postulado que existe geração espontânea da corrente de spin na superfície de um metal fazendo uma transição para o estado supercondutor [9- 13]. Foi proposto que a corrente de spin existe mesmo na ausência de um campo aplicado e esta é a raiz do fenômeno conhecido como efeito spin-Meissner. Isso pode ser entendido a partir da hipótese de que os elétrons expandem suas órbitas e, assim, diminuem sua energia cinética na transição para o estado supercondutor.

Existe correlação entre a resistividade zero e a característica do efeito Meissner explicadas acima, pois é essencial ter resistência zero para manter a exclusão do fluxo. O campo externo gera corrente induzidas na (e próximo da) superfície do supercondutor, criando um campo magnético dentro do material que se opõe ao campo aplicado externamente. Assim, o *bulk* supercondutor age como um átomo diamagnético perfeito devido à expulsão total das linhas de fluxo magnético ($B=0$).

2.1.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todos os materiais. Pode ser entendido como um fluxo magnético induzido no material quando este é exposto a um campo magnético. O momento induzido é orientado antiparalelamente em relação ao campo externo seguindo a lei de Lenz. A suscetibilidade diamagnética é negativa e depende principalmente da temperatura.

O diamagnetismo descreve como é a resposta magnética a um campo externo. Isto pode ser explicado porque o campo magnético induz correntes circulares em um material, o que cria um campo para cancelar o campo aplicado (regra de Lenz). Para que o material demonstre diamagnetismo perfeito, $B = 0$, como é o caso dos supercondutores, a

magnetização diamagnética e o campo aplicado devem ser iguais e opostos, com uma susceptibilidade magnética, $\chi = -\frac{1}{4\pi}$. Quando o campo magnético aplicado é maior que a magnetização diamagnética, a supercondutividade é destruída. Este campo magnético é chamado de campo crítico H_c e corresponde ao valor do campo necessário para fazer um material perder sua supercondutividade. O valor de H_c varia em função da temperatura conforme mostra a equação 2.2.

$$\chi_{\square}(\square) \cong \chi_{\square}(0) \left[1 - \left(\frac{\square}{\square_c} \right)^2 \right] \quad 2.2$$

2.1.2. Supercondutores Tipo I e Tipo II

Os supercondutores podem ser classificados em dois tipos, dependendo de sua reação a um campo aplicado externamente. Se o supercondutor expulsa completamente o campo magnético, então ele é conhecido como supercondutor tipo I. A expulsão do fluxo magnético existe até um determinado campo crítico H_c . Acima desse campo o estado supercondutor é destruído e a resistividade é restaurada e, assim, o campo aplicado penetra normalmente. Para o tipo I, o H_c é pequeno e o efeito Meissner (diamagnetismo perfeito, $B = 0$) fica abaixo da curva H-T (Figura 2.4). Em um supercondutor tipo II existem duas curvas, uma é o estado de Meissner, que possui um limite superior chamado de campo crítico inferior H_{c1} . Nesse estado, ele se comporta como um supercondutor do tipo I. Nos campos mais fortes acima de H_c , há o estado de vórtices ou o estado misto, limitado acima pelo campo crítico superior H_{c2} . No estado de vórtices, parte do campo magnético penetra no supercondutor em tubos cilíndricos conhecidos como vórtices. Um vórtice é um quantum do fluxo magnético que penetra no supercondutor. O comportamento de ambos os tipos de supercondutores em função do campo é mostrado na figura 2.4.

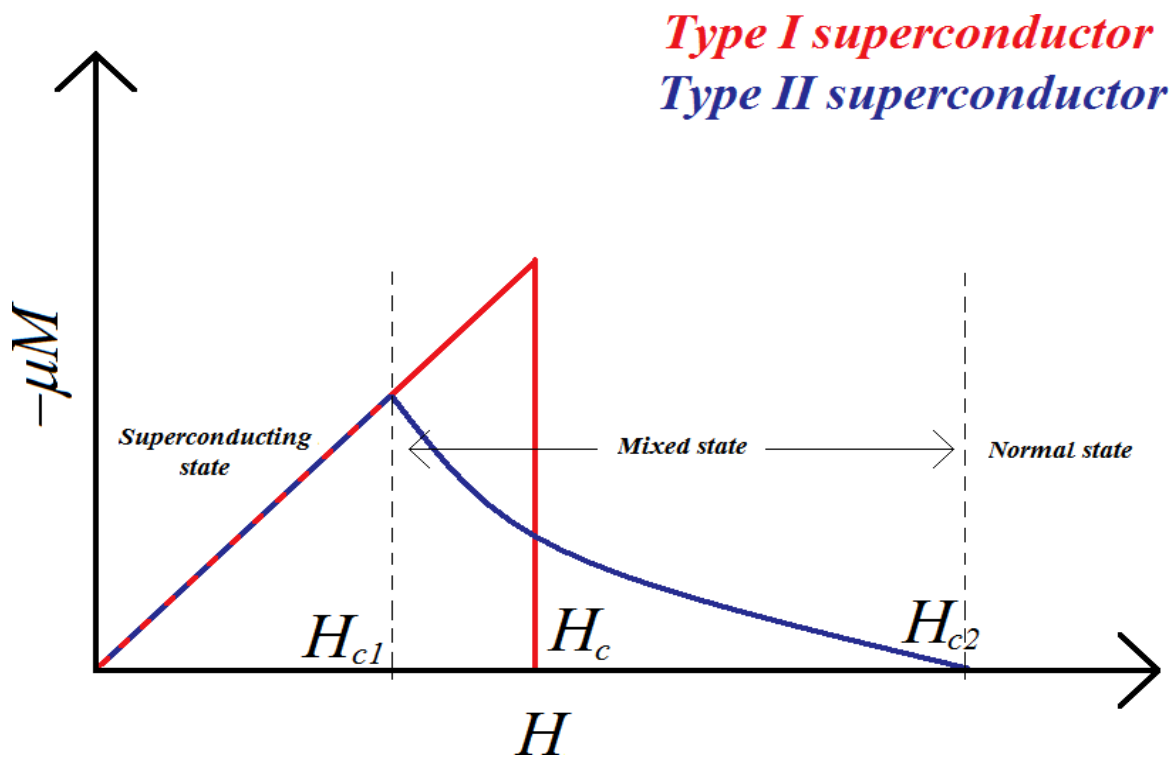


Figura 2.4. Os diagramas de fase temperatura-campo e magnetização-campo.

Existem diferentes teorias de supercondutividade aplicadas em diferentes áreas. A física dos supercondutores inclui muitos aspectos diferentes da física. Surgiram posteriormente teorias fenomenológicas que explicam o efeito Meissner. As seções seguintes trarão uma breve introdução às teorias de London, de Ginzburg-Landau (GL) e à teoria BCS.

2.1.3. Teoria de London

Em 1935, Fritz e Heins London propuseram uma teoria fenomenológica que descrevia algumas propriedades dos supercondutores [14]. A teoria de London incorpora duas equações e tem a grande vantagem de ser totalmente compatível com o eletromagnetismo e as equações de Maxwell. A teoria é baseada no *modelo de dois fluidos*: os irmãos London assumiram que os elétrons normais e os supercondutores existem simultaneamente.

$$\mu_0 + \mu_n = \mu = \frac{1}{\lambda}$$

Onde μ_n é a concentração do fluido normal.

É postulado que o fluido normal possui comportamento normal com uma corrente ôhmica. Assume-se que o superfluido é insensível ao espalhamento com uma supercorrente. O fluxo magnético é removido por supercorrentes circulantes com densidade de corrente j_s que fluem próximo à superfície do material. Como a densidade de corrente da corrente de blindagem não pode ser infinitamente grande, o campo magnético penetra o supercondutor dentro da *profundidade de penetração de London* λ_L , que descreve quanto o supercondutor penetra no campo magnético. Os campos criados pelas supercorrentes cancelam o campo aplicado externamente. O campo magnético diminui assim exponencialmente com a distância da superfície do supercondutor. Veja a figura abaixo.

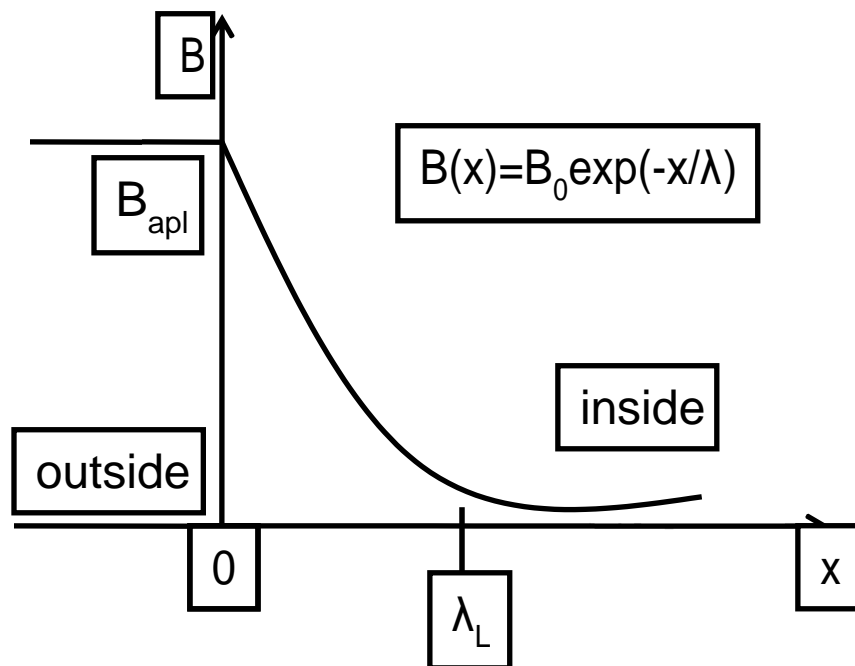


Figura 2.5. O campo aplicado na superfície do supercondutor decai para B_0/e a uma distância $x=\lambda$ no interior do supercondutor.

2.1.4. Teoria de Ginzburg-Landau (GL)

Ginzburg-Landau (GL) fizeram avanços na teoria da, introduzindo um comprimento característico chamado comprimento de coerência ξ , descrevendo a distância sobre a qual o parâmetro de ordem supercondutora varia [15]. A teoria GL minimiza a energia livre dentro dos materiais supercondutores e fornece duas equações diferenciais. Ginzburg e Landau propuseram que a energia livre de Gibbs para um supercondutor próximo da temperatura de transição T_c pode ser expressa como um parâmetro de ordem ψ ,

$$E_G = E_G(0, \psi) + \int_V (|\psi|^2 + \frac{1}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m} |\hbar \nabla - 2eA|^2 \psi) dV + \int_V (\frac{\mu_0^2}{2\mu_0} - \mu_0 \cdot \psi) dV \quad 2.4$$

Onde $n_s = |\psi|^2$ é a densidade do fluido supercondutor.

Ao minimizar a energia livre de Gibbs em relação ao parâmetro de ordem ψ e ao vetor potencial A , obtém-se as equações de Ginzburg-Landau:

$$\psi + \beta |\psi|^2 \psi + \frac{1}{2m} (-i\hbar \nabla - 2eA)^2 \psi = 0 \quad 2.5$$

e

$$\nabla \times \mathbf{A} = \frac{\mu_0 \hbar}{2m} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{4e^2}{m} |\psi|^2 \mathbf{A} \quad 2.6$$

Onde $-2e$ é a carga de um par de Cooper. A partir dessas duas equações, as propriedades supercondutoras, como o comprimento de coerência ξ e a profundidade de penetração λ , podem ser calculadas. O comprimento de coerência ξ é definido por:

$$\xi = \left(\frac{\Phi_0}{2\mu_0 n_s \psi_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.7$$

e a profundidade de penetração λ é

$$\lambda = \frac{\mu_0}{\sqrt{2}\mu_0} \left(\frac{\Phi_0}{2\mu_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 2.8$$

Usando a teoria GL, a diferença entre materiais supercondutores tipo I e tipo II pode ser claramente definida a partir da razão entre o comprimento de coerência ξ e a profundidade de penetração λ . Essa razão é chamada de parâmetro Ginzburg-Landau, κ :

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad 2.9$$

E a relação entre H_{c1} e H_{c2} pode ser obtida a partir da teoria GL:

$$\mu_0 H_{c2} = \kappa \sqrt{2\mu_0 H_{c1}} \quad 2.10$$

Apesar das teorias e das contribuições feitas pelos irmãos London e por Ginzburg- Landau, ainda resta identificar e entender a origem da supercondutividade. Haviam sido feitas algumas relações empíricas ligando a importância da estrutura cristalina à supercondutividade. A natureza dessas observações foi revelada pela teoria de Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS).

2.1.5. Teoria BCS

Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer propuseram a primeira teoria microscópica completa para a supercondutividade, conhecida como teoria BCS [16, 17]. Ela se mostrou muito exata, mas infelizmente só pode explicar o comportamento de algumas formas de supercondutores. A teoria BCS explica que nos supercondutores a energia do sistema é reduzida pela existência de pares de elétrons, chamados de pares de Cooper, que são criados abaixo da T_c , e a densidade dos pares de Cooper aumenta quando a temperatura diminui. Uma maneira simplista de descrever como eles são formados pode ser visualizada com um elétron movendo-se através de um condutor que então atrai cargas positivas na rede cristalina. Essa deformação da rede atrai um elétron com o spin oposto para a área com

maior densidade de carga positiva. Os dois elétrons se correlacionam e criam um par de Cooper, como mostra a Figura 2.6. Essa ficou conhecida como supercondutividade mediada por fônons, e mais tarde como supercondutividade convencional.

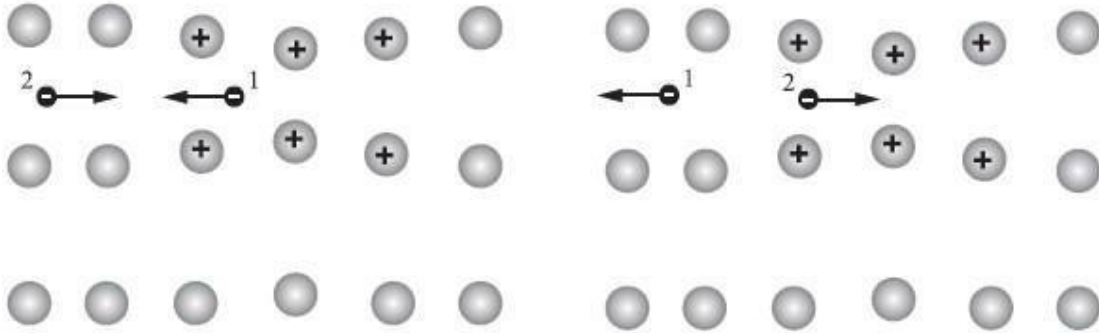


Figura 2.6. Em sua passagem um elétron atrai a rede, causando uma leve ondulação em direção ao seu caminho. Outro elétron passando na direção oposta é atraído para esse deslocamento. Os elétrons 1 e 2 formam um par de Cooper. Figura de Espinosa-Arronte [8].

A teoria explica adequadamente as propriedades de supercondutores convencionais dos tipos I e II. Acima de 30K a formação do par eletrônico falha. Foram realizadas tentativas para melhorar o acoplamento elétron-fônon, a fim de atingir alcançar temperaturas críticas mais altas, o que levou à descoberta de uma nova classe de supercondutores de alta temperatura (HTSCs - *High Temperature Superconductors*). O ano de 1986 foi um momento decisivo na história da supercondutividade, quando Bednorz e Müller descobriram o supercondutor La-Ba-Cu-O [18]. Ele tinha a mais alta observada até aquele momento e não estava em conformidade com a teoria convencional BCS. Muitos outros supercondutores de alta T_c foram descobertos desde então, como mostrado na figura 2.7.

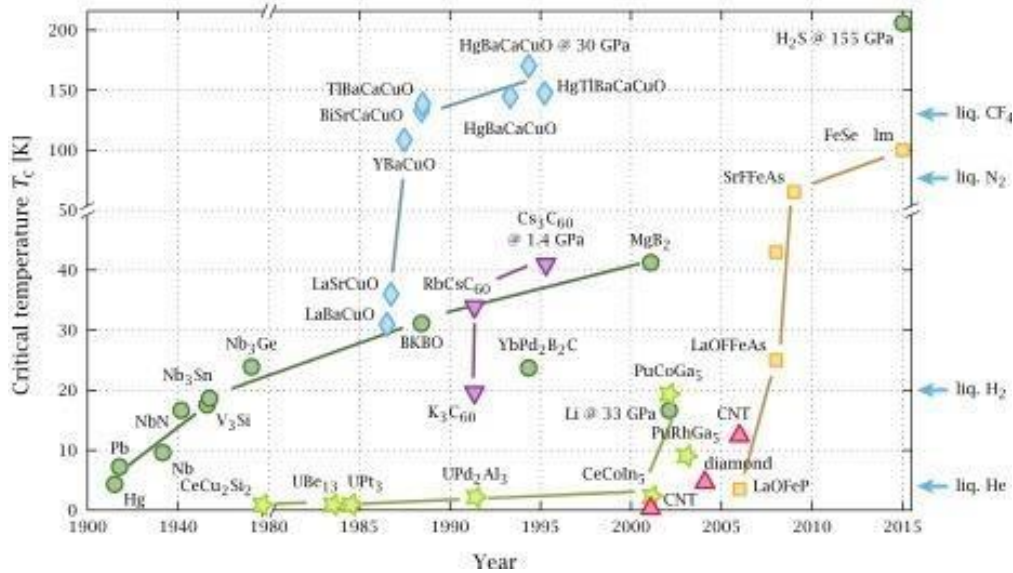


Figura 2.7. A evolução dos materiais supercondutores com altas T_c 's.

As descobertas ao longo da história forneceram uma base sólida de conhecimento da física da supercondutividade e, por sua vez, esse conhecimento está sendo usado para revelar supercondutores únicos. Espera-se que mais tipos de supercondutores sejam descobertos, o que contribuirá intensamente para o enriquecimento da ciência da supercondutividade. Nos últimos anos, os cientistas vêm tentando entender, em geral, como produzir supercondutividade. Isso ainda não foi resolvido, e é nessa necessidade de compreender o mecanismo universal da supercondutividade que podemos contribuir usando uma metodologia proposta neste trabalho, baseada no uso do díctroísmo circular magnético de raios X. Na próxima seção são apresentados os conceitos básicos dessa técnica, explicando como ela será utilizada para a compreensão microscópica da supercondutividade.

2.2. Parte II

Esta seção é destinada a descrever brevemente a teoria principal das técnicas experimentais usadas neste trabalho. Primeiro, será discutida brevemente a ideia geral por

trás do XAS e, em seguida, a seção subsequente abordará a técnica principal (XMCD) usada na realização do projeto.

2.2.1. Espectroscopia de absorção de raios X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS - *X-ray absorption spectroscopy*) é uma técnica experimental universalmente utilizada na investigação das propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas de átomos, moléculas, líquidos e sólidos. Se raios X de intensidade I_0 incidem sobre uma amostra, como mostrado na Figura 2.8, a extensão da absorção depende da energia do fóton E e da espessura da amostra x .

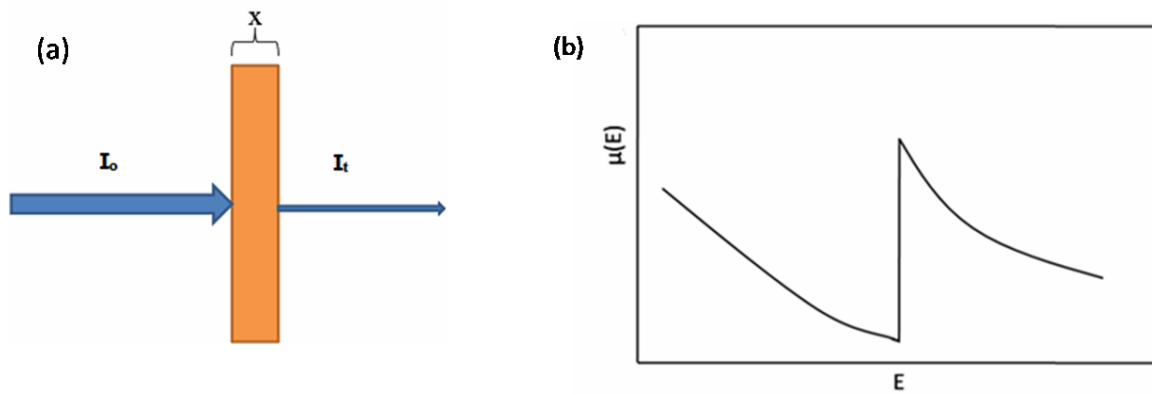


Figura 2.8. (a) Esquema dos feixes de raios X incidente e transmitido e (b) coeficiente de absorção $\mu(E)$ versus a energia do fóton E em torno de uma borda de absorção.

A intensidade transmitida I_t é descrita de acordo com a lei de Beer-Lambert [18]

$$I_t = I_0 \exp - \mu(E) x \quad 2.11$$

Onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção de raios X que depende da energia.

A energia é ajustada para uma energia na qual o fóton incidente é capaz de excitar um elétron central do átomo absorvente para um estado de continuum. Na região de raios X, o feixe incidente interage com os elétrons e o coeficiente de absorção se torna a medida da seção transversal da interação dos fótons de raios X

com os elétrons presentes no material.

O processo de absorção de raios X é basicamente a quantificação do processo de absorção fotoelétrica, como ilustrado na Figura 2.9(a). Quando um fóton de raios X interage com um átomo, um fotoelétron é emitido após as interações. Processo diferente ocorre depois da interação que depende da energia do fóton de raio X incidente. Há um aumento abrupto na seção transversal de absorção, chamada de borda de absorção, correspondente à emissão de um fotoelétron para os estados de continuum. A energia potencial de ionização é denominada E_0 ; com a absorção de um fóton de energia E , o elétron passa por uma transição para um estado não ligado no continuum. Veja Figura 2.9 (b). As bordas de absorção são classificadas em relação aos elétrons que passam pela transição. Eles são descritos de acordo com o número quântico principal do elétron que é excitado (borda K para $n=1$, borda L para $n=2$, borda M para $n=3$).

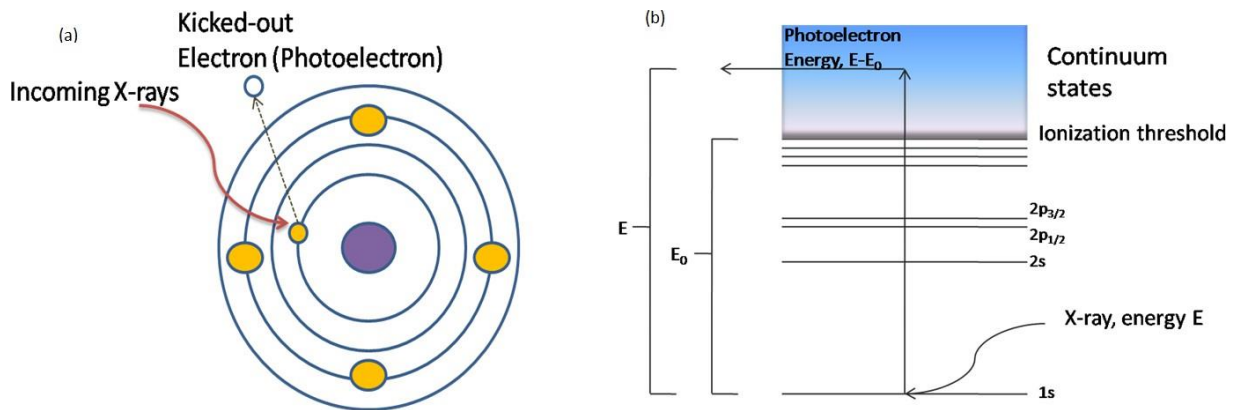


Figura 2.9. Diagrama ilustrativo do efeito fotoelétrico (a) um fotoelétron é liberado após absorver a energia do raio X (b) Diagrama de níveis de energia de um átomo absorvente mostrando alguns dos primeiros orbitais eletrônicos do átomo.

Os possíveis tipos de estados finais são determinados pelos estados iniciais similares aos dos números quânticos atômicos j, m, ℓ e s , de acordo com as regras de seleção. As regras de seleção para transições de dipolo elétrico (E_1) são:

$$\Delta m = 0, \pm 1; \Delta l = 0; \Delta \ell = \pm 1; \Delta \sigma = 0, \pm 1 \quad 2.8$$

E para transições de quadrupolo elétrico (E₂):

$$\Delta m = 0, \pm 1, \pm 2; \Delta l = 0; \Delta \ell = 0, \pm 2; \Delta \sigma = 0, \pm 1, \pm 2 \quad 2.9$$

O maior interesse na técnica XAS está na sua caracterização eletrônica e estrutural, que fornece um amplo conjunto de informações sobre o estado fundamental dos elementos presentes no material.

Três regiões podem ser identificadas em um espectro de absorção de raios X [20, 21]. Quando a energia do fóton é menor do que a energia de ligação do nível interno considerado, o elétron correspondente não pode ser excitado. Isto é conhecido como uma "pré-borda" que contém as contribuições da excitação de níveis internos menos energéticos. Quando a energia do fóton é ligeiramente maior que a energia de ligação, o elétron excitado começará a preencher os estados vazios da amostra. Esta é a região próxima da borda denominada XANES - Espectroscopia de Absorção de Raios X na Distância Proximal (*X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy*), que está aproximadamente 50 eV dentro da borda de absorção principal. Finalmente, para energias mais altas, o fotoelétron é excitado no continuum e deixa o átomo ou morre por meio de múltiplas perdas de energia. Essa é a região estendida conhecida como EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) que se abrange de 50 a 2000 eV acima da borda. (Figura 2.10).

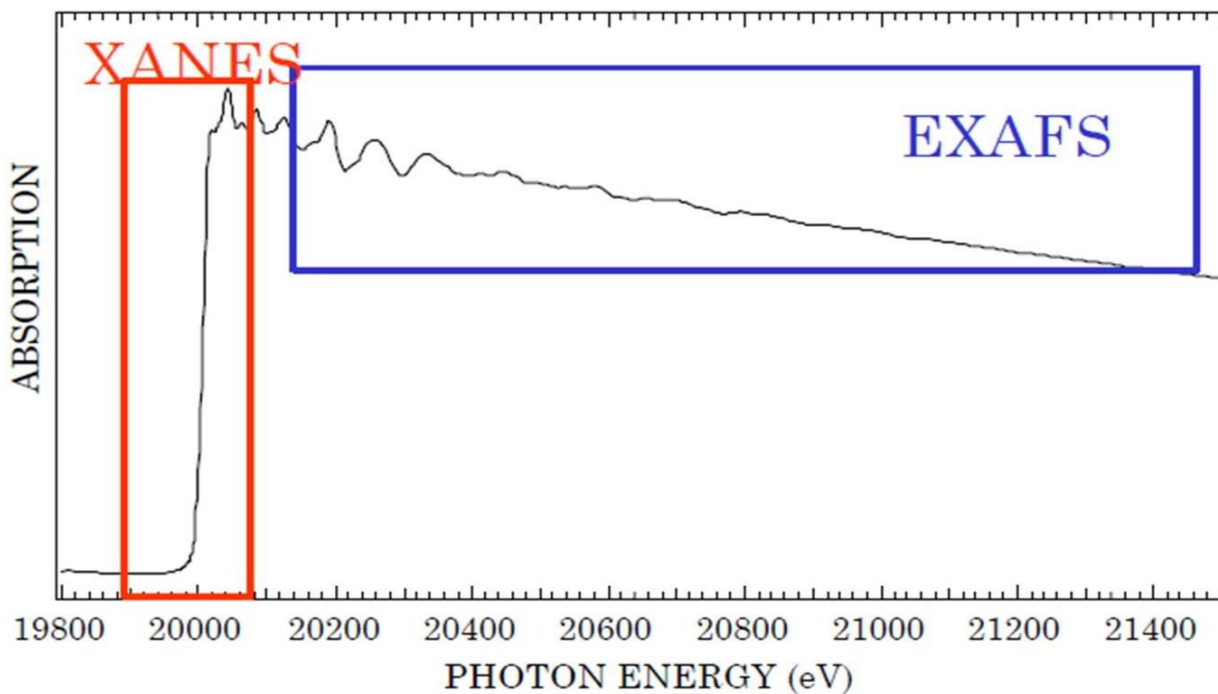


Figura 2.10. Uma borda de absorção de raios X aparece quando há energia suficiente para causar o efeito fotoelétrico de um elétron de nível profundo; a região de XANES é a região próxima à borda de absorção. As oscilações após a borda de absorção são chamadas de "oscilações de EXAFS".

Outro interesse notável na técnica XAS está em sua seletividade química e orbital [22]. A seletividade química permite que cada elemento presente no material possa ser investigado independentemente. A seletividade orbital está relacionada com a escolha da borda de absorção, o que determina a origem e a chegada dos orbitais do elétron ejetado de acordo com a regra de seleção para a transição.

Assim, pode-se afirmar que na região XANES estão as informações relacionadas ao estado inicial e às regras de seleção para a transição. O processo de absorção é regido pela regra de Ouro de Fermi, que define o coeficiente de absorção (μ) de um material, dependendo da probabilidade de transição do estado inicial $|\psi_i\rangle$ para o estado final $|\psi_f\rangle$.

$$\mu(\omega) \propto |\langle \psi_f | \hat{H}_I | \psi_i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i - \hbar\omega) \delta(\omega_i) \quad 2.10$$

Onde H_I é a interação hamiltoniana entre a radiação e a matéria, $\rho(E_f)$ é a densidade de estados não ocupados na energia final. A absorção de raios X também pode ser utilizada para obter informações acerca do acoplamento spin-orbital presente no elemento em estudo. B.T Thole e G.van der Laan propuseram que a razão entre as intensidades da linha branca de uma determinada borda de absorção, separadas pelos efeitos spin-órbita, é diretamente proporcional ao valor esperado da parte angular do operador spin-órbita $\langle \sigma \cdot \mathbf{L} \rangle = \langle \sum_i \sigma_i \cdot \mathbf{L}_i \rangle$. Recorra às referências [23-25] para mais insights.

2.2.2. Dicroísmo Circular Magnético de Raios X

O dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD) se trata de um efeito magneto-óptico. Os efeitos magneto-ópticos ocorrem devido à influência as propriedades magnéticas de um sistema sobre suas propriedades espectroscópicas e ópticas [26]. Faraday e Kerr descobriram que o vetor de polarização da luz gira durante a transmissão ou reflexão no material magnético. Eles chamaram essa descoberta de efeito Kerr magneto-óptico (MOKE- *Magneto-Optical Kerr Effect*). O princípio básico do MOKE está na diferença de absorção da luz polarizada circularmente à esquerda e à direita. Desde o início do século passado, vários grupos tentaram encontrar efeitos magneto-ópticos semelhantes. Em 1975, Erskine e Stern previram por seus cálculos que deveria haver um efeito magneto-óptico para a absorção da luz polarizada circularmente, isto é, XMCD, nas bordas $M_{2,3}$ do Ni ferromagnético [27]. Em 1987, o grupo de Gisela Schütz finalmente evidenciou o XMCD em um experimento na borda K de chapas de ferro [28]. Um nível interno pode ser escolhido para o estado inicial. O estado inicial é altamente localizado e descrito pelos números quânticos do nível interno. As transições ocorrem na banda de valência cuja densidade de estado é verificada pela energia dos fótons recebidos. De acordo com as regras de seleção, os tipos possíveis de estados finais são determinados pelo estado inicial escolhido. Assim, métodos baseados na absorção de raios X, como o XMCD, fornecem informações orbital-seletivas. Além disso, eles também são elemento-seletivos, porque a energia dos níveis centrais é característica dos diferentes elementos. Portanto, o XMCD provou ser muito útil para a compreensão de estruturas

magnéticas complexas, onde a contribuição de cada constituinte pode ser avaliada individualmente.

O efeito XMCD ocorre quando os espectros de absorção de raios X (XA – *X-ray Absorption*) de uma amostra magnética são medidos com raios X e polarizados circularmente (μ^+ e μ^- para raios X polarizados circularmente para direita e para esquerda, respectivamente). XMCD é a consequência direta da dependência da seção transversal de absorção no estado magnético. Um efeito dicróico torna-se visível quando os dois espectros são comparados diretamente entre si $\{\Delta \mu(E) = \mu^+(E) - \mu^-(E)\}$. A magnetização da amostra e o vetor de onda do fóton são alinhados paralela ou antiparalelamente em relação um ao outro enquanto os espectros são registrados. A mudança na direção de magnetização da amostra tem o mesmo efeito que mudar a helicidade do fóton [29-31].

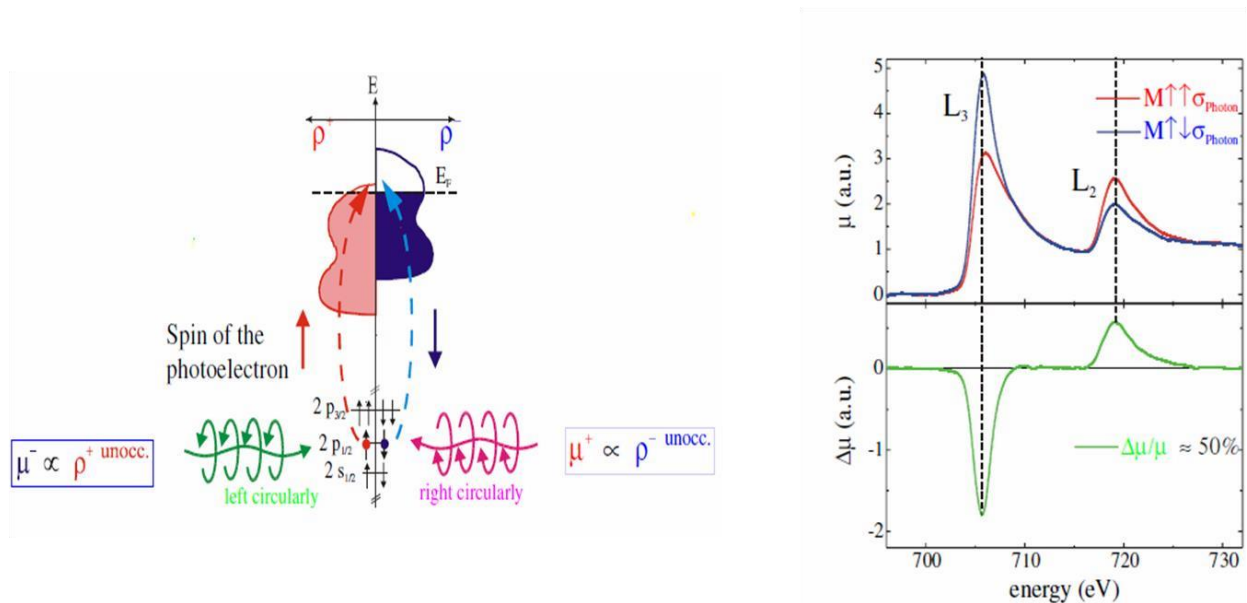


Figura 2.11. Representação esquemática do modelo de dois passos.

O princípio físico por trás do fenômeno XMCD pode ser mais facilmente explicado com o chamado Modelo de Dois Passos desenvolvido por J. Stöhr e R. Nakajima [30]. O princípio do modelo é ilustrado na Figura 2.11. O primeiro passo do modelo descreve a excitação de um elétron central por um fóton de raios X polarizado circularmente que transporta um momento angular na direção da propagação ($+\hbar$ e $-\hbar$, para fóton à direita e à esquerda, respectivamente). O momento angular transportado pelo fóton é inteiramente transferido

para o fotoelétron excitado devido à conservação do momento angular, e o momento orbital e o spin do fotoelétron são afetados por essa transferência de momento. Considerando um fotoelétron excitado a partir dos níveis nucleares com *split* (esplitamento) spin-órbita, por exemplo $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$, envolvidos nas bordas de absorção L_2 e L_3 , respectivamente: parte do momento angular transportado pelo fóton será convertida em spin através do acoplamento spin-órbita ("efeito Fano") [32]. O momento de spin do fotoelétron é sempre paralelo à direção de propagação do fóton, mas seu sinal depende da helicidade dos fótons de raios X incidentes e do acoplamento spin-órbita ($L+S$ na borda L_3 e $L-S$ na borda L_2).

No segundo passo, os estados finais determinados pelas regras de seleção atuam como detectores de spin. As propriedades magnéticas da amostra são dirigidas por este passo. Na região XANES, os espectros de absorção de raios X refletem principalmente a densidade dos estados vazios para um momento angular l dado pela simetria do estado nuclear inicial e pelas regras de seleção da transição. Os espectros de XMCD refletem simplesmente a diferença na densidade de estados com diferentes momentos de spin ou orbitais. No caso de estados iniciais com *split* spin-órbita, o fotoelétron excitado carrega tanto um spin quanto um momento orbital e qualquer desequilíbrio em seu spin ou momento orbital nos estados finais dará imediatamente origem a um efeito dicroico. No entanto, somando as contribuições de todos os elétrons que podem ser excitados a partir de um nível nuclear com esplitamento (levando em consideração sua degenerescência), os resultados podem refletir apenas uma diferença nos momentos orbitais dos estados finais, porque há sempre um par de fotoelétrons com polarização de spin oposta excitado a partir de um nível nuclear com *split* spin-órbita. Em contraste, a diferença na intensidade de dicroísmo medida em duas bordas com *split* spin-órbita refletirá um desequilíbrio nos estados vazios, porque o momento orbital transferido para o fotoelétron tem o mesmo sinal em ambas as bordas. Se não houver momento orbital nos estados finais, então a razão dos sinais dicroicos nas duas bordas com *split* deve ser negativa e inversamente proporcional à razão das degenerescências correspondentes. Este é precisamente o conteúdo das regras da soma magneto-óptica. Tais regras de soma fornecem uma base para estimar diretamente dos espectros XMCD experimentais as respectivas contribuições do momento orbital e do

momento de spin. Em sua forma para bordas gerais, como desenvolvido por Thole e Carra, a regra de soma de orbital é [33]:

$$\frac{\int_{\square^+ + \square^-} \mu \mu (\mu^+ - \mu^-)}{\int_{\square^+ + \square^-} \square \square (\square^+ + \square^- + \square^0)} = \frac{1}{2} \frac{\ell(\ell + 1) + 2 - \square(\square + 1)}{\ell(\ell + 1)(4\ell + 2 - \square)} \langle \square_{\square} \rangle \quad 2.11$$

E a regra para soma de spin é [33]:

$$\begin{aligned} & \frac{\int_{\square^+} \square \square (\square^+ - \square^-) - \left[\frac{\mu^+ + \mu^-}{\square} \right] \int_{\square^-} \square \square (\square^+ - \square^-)}{\int_{\square^+ + \square^-} \square \square (\square^+ + \square^- + \square^0)} \\ &= \frac{\ell(\ell + 1) - 2 - \square(\square + 1)}{3\square(4\ell + 2 - \square)} \langle \square_{\square} \rangle \\ &+ \frac{\ell(\ell + 1)[(\ell(\ell + 1) + 2\square(\square + 1) + 4)] - 3(\square - 1)^2(\square + 2)^2}{6\ell c(\ell + 1)(4\ell + 2 - \square)} \langle \square_{\square} \rangle \end{aligned} \quad 2.12$$

Onde c é o número quântico orbital do estado inicial e ℓ o do estado final; $\langle \square_{\square} \rangle$, $\langle \square_{\square} \rangle$, e $\langle \square_{\square} \rangle$ são os valores esperados para o operador spin, o operador orbital e o operador dipolo magnético, respectivamente. O número de estados finais não ocupados na camada de valência que contém n elétrons é dado por $(4\ell + 2 - n)$. As duas bordas com *split* spin-órbita são denotadas por j^+ e j^- ; μ^+ e μ^- representam os coeficientes de absorção helicidade- dependentes medidos.

Capítulo 3 - Procedimento Experimental

Os experimentos do presente trabalho foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas-Brasil e no Advanced Photon Source (APS) em Chicago, EUA. Enquanto as medidas de IrZr_2 foram feitas nas linhas de luz XDS e DXAS do LNLS, as amostras de tântalo foram medidas na linha 4ID-D da APS. Este capítulo trata principalmente das características das linhas de luz do LNLS e as montagens experimentais usados no presente experimento.

3.1. Fonte Síncrotron

Um Síncrotron é um acelerador circular que pode acelerar rapidamente feixes de elétrons em altas energias e, ao mesmo tempo, armazenar essa energia, isto é, tem capacidade de manter esses elétrons altamente energéticos circulando por horas, nos chamados anéis de armazenamento. Sabe-se da física fundamental que sempre que uma partícula carregada é acelerada (ou desacelerada) ela emite radiação. As ondas de rádio, por exemplo, são geradas quando as correntes de elétrons oscilam em uma antena em frequências correspondentes a um valor específico do espectro eletromagnético. Dado o fato de que uma mudança de direção constitui um tipo de aceleração (centrípeta, por exemplo), uma corrente circular de elétrons também se irradia. Em baixas velocidades, muito menores que a velocidade da luz, os elétrons emitem fracamente e em baixas frequências em quase todas as direções. No entanto, se os elétrons circulam com velocidades relativísticas, a radiação emitida cresce espetacularmente em intensidade, direcionalidade e frequência. Um Síncrotron traz elétrons da faixa de baixa energia para a de alta energia e armazena esses elétrons em anéis de armazenamento que os fazem circular por horas a uma energia aproximadamente constante. O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) possui um anel de armazenamento com circunferência de 93m que opera a 1,36GeV e corrente de feixe de 160-250mA. É o primeiro do gênero construído na América do Sul.

Tanto o Síncrotron quanto os anéis de armazenamento consistem em uma câmara de vácuo, em forma de anel, em torno da qual estão dispostos dois tipos de eletroímãs: um eletroímã de foco e um eletroímã defletor (ambos os quais mudam o caminho dos elétrons). Um eletroímã de foco é um eletroímã multipolar que gera um campo magnético não uniforme cuja finalidade é confinar o feixe de elétrons à medida que ele circula ao redor da câmara. No eletroímã defletor (dipolo magnético), um campo magnético uniforme é gerado em um ângulo reto em relação à direção do feixe de elétrons. Tal configuração curva o caminho dos elétrons, estabelecendo a órbita circular. A câmara Síncrotron também possui um conjunto de cavidades ressonantes cuja finalidade é estabelecer campos magnéticos oscilantes na região de radiofrequência. Esses campos restabelecem a energia perdida pelos elétrons quando emitem a radiação síncrotron.

Existem duas linhas de luz principais nos laboratórios de radiação síncrotron: ímãs defletores (dipolos magnéticos) e dispositivos de inserção. Originalmente, o principal propósito do síncrotron era disponibilizar o anel de armazenamento (órbitas circulares) para aceleradores lineares e isso foi conseguido com o uso dos ímãs defletores. Mais tarde, descobriu-se que a intensidade poderia ser aumentada, empregando o uso de dispositivos de inserção.

- Linhas de luz de ímãs defletores (*BM – bending magnets*): O feixe de elétrons é defletido por meio de ímãs posicionados ao longo do anel de armazenamento e isso faz com que os elétrons emitam radiação síncrotron tangencialmente ao anel.
- Linhas de luz de dispositivos de inserção (*ID – insertion devices*): Usam um arranjo de ímãs com direções de campo alternadas para forçar os elétrons em uma trajetória senoidal através das seções retas de um síncrotron.

Dois tipos de dispositivos de inserção são usados no presente Síncrotron, *wigglers* e onduladores. Nos onduladores, o período do arranjo de ímãs é ajustado à frequência da radiação produzida pelos elétrons. Assim, quando os elétrons passam pela estrutura, eles sofrem pequenas oscilações de amplitude que interferem entre si, produzindo radiação muito intensa em uma faixa estreita de energia. Já nos *wigglers*, os campos magnéticos

aplicados são mais altos não estão em sintonia com a radiação produzida pelos elétrons: cada elétron, portanto, irradia independentemente, dando origem a um espectro mais amplo.

A maioria dos experimentos de XAS são realizados em fontes síncrotron devido à exigência de altas intensidades de raios-X e um espectro contínuo de energia [35]. A Figura 3.1 mostra o design básico do LNLS.

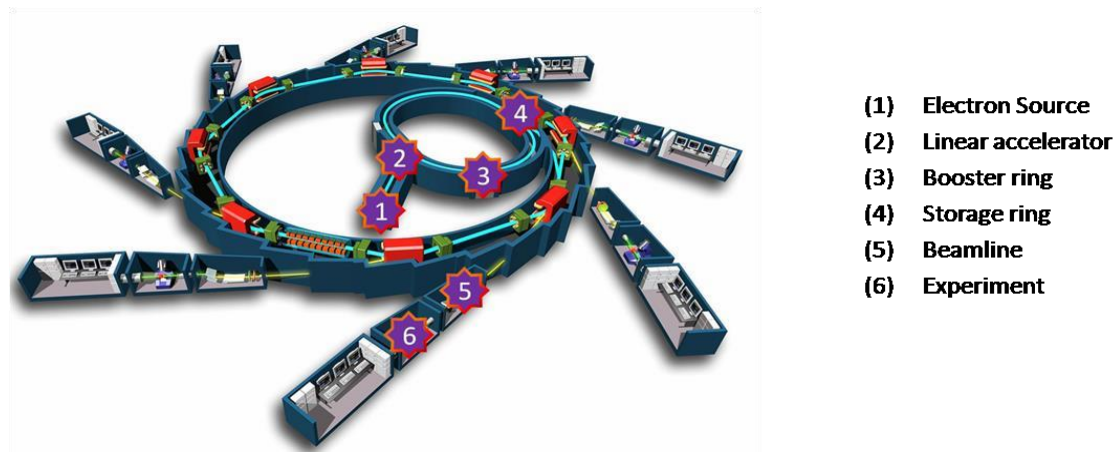


Figura 3.1. Laboratório de Luz Síncrotron com Estações Experimentais. O anel circular externo é o síncrotron, ou seja, um acelerador de partículas que leva os elétrons (feixe azul claro) a velocidades muito altas. Os elétrons são acelerados por campos elétricos nas seções retas entre os quadrados verdes. Os retângulos vermelhos são ímãs que defletem o feixe. Quando o feixe é defletido, o elétron emite radiação síncrotron (mostrada em amarelo), especialmente raios X; estes são enviados para as várias linhas de luz (as linhas retas que se ramificam para fora do síncrotron). Cada linha de luz contém instrumentos científicos, experimentos etc. e recebe um intenso feixe de radiação. [36]

3.2. Linha de Luz de Espectroscopia Dispersiva de Absorção de Raios X (Do6A-DXAS)

A linha de luz DXAS é uma estação experimental dedicada à técnica de espectroscopia de absorção de raios X por dispersão (DXAS), na faixa de energia de raios X duros (5 a 20 keV). A capacidade de coletar espectros de absorção em uma extensa faixa de energias de fótons, sem qualquer movimento mecânico de seus elementos ópticos, torna essa linha de luz peculiar [37,38]. O DXAS é especialmente apropriada para a detecção de sinais fracos de XANES e XMCD em experimentos de processos rápidos, devido à alta estabilidade.

Na linha de luz DXAS, a radiação de raios X de banda larga, produzida pelo feixe de elétrons acelerado no anel de armazenamento, percorre, em primeiro lugar, uma série de elementos ópticos de forma a produzir um feixe de raios X policromático focado. O feixe é então transmitido para a câmara experimental onde estão presentes os elementos de detecção para experimentos de transmissão. A figura 3.2 ilustra o layout da linha de luz. O monocromador é curvado de forma que o ângulo de incidência da luz sobre o cristal de silício (Si) mude continuamente, o que seleciona a energia $E = hc/\lambda$ conforme a largura ΔE do feixe branco de entrada. O feixe refletido é focado horizontalmente na posição da amostra. O espelho flexível antes do cristal faz a focalização vertical e a rejeição de harmônicos [40].

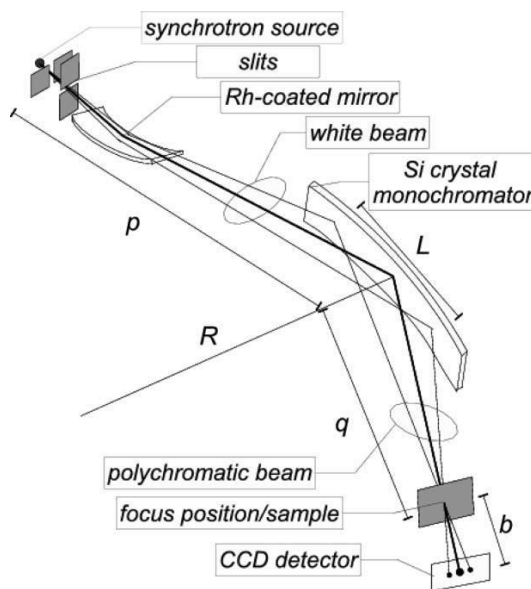


Figura 3.2. Visão sistemática do DXAS: da fonte síncrotron ao detector CCD. Imagem da referência [40]. p, q e b representam as distâncias da fonte ao monocromador, do monocromador ao foco (amostra) e ao detector CCD, respectivamente.

A principal vantagem da linha de luz é que ela permite medições de um espectro completo de absorção de raios X no menor tempo possível sem qualquer movimento mecânico. Para o propósito deste trabalho, um novo criostato de baixa temperatura foi comissionado. A amostra foi montada no criostato, o que permitiu resfriá-la para as temperaturas desejadas (<3 K). O campo magnético foi obtido usando uma bobina eletromagnética de 2T. O suporte da amostra é posicionado entre as duas bobinas e isso dá um campo positivo ou negativo ao longo da direção do feixe de raios X. A energia do feixe de luz síncrotron foi selecionada usando um monocromador de cristal de Si (111), que fornece

uma resolução de energia de cerca de 1 eV. O espectro da borda L_3 de Ir (11,215 keV) foi medido no modo de transmissão, com duas câmaras de ionização, uma como detector de incidência e outra como detector de transmissão. O XMCD foi medido com campos alternados, invertendo o magnetismo por meio do envio de um comando para a fonte de alimentação KEPCO. Diversos pares de espectros foram coletados com o campo paralelo e antiparalelo à helicidade fixa de fótons em temperatura muito baixa. A Figura 3.3 mostra a configuração na linha de luz.



Figura 3.3. Instalação de XMCD na linha de luz DXAS (1) hélio Dewar (2) Bobina eletromagnética (3) Criostato (4) Bomba turbo-molecular (5) Dispositivos eletrônicos.

3.3. Linha de Luz de Difração e Espectroscopia de Raios X (Wo9A-XDS)

A linha de luz XDS é projetada para experimentos com técnicas de absorção e espalhamento. A linha de luz tem um *wiggler* supercondutor (SCW - *superconducting wiggler*) instalado, que serve como a fonte para a linha de luz. O *wiggler* de alto campo aumenta a intensidade do feixe de raios x em alta energia e, assim, aumentar o fluxo da linha de luz. Isso permite que o XDS opere dentro de uma faixa maior de energia (de 5-30 keV) em comparação com outras atuais linhas de luz do LNLS.

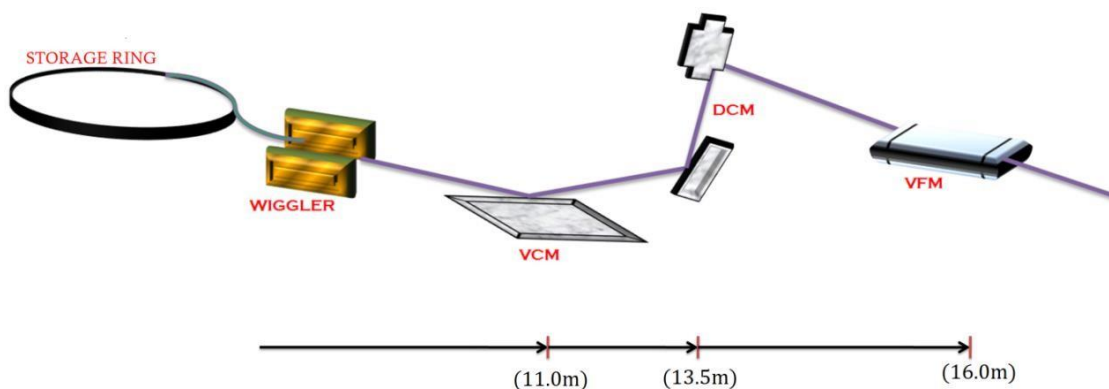


Figura 3.4. Esboço do layout óptico da linha de luz XDS. Os principais componentes são VCM, DCM e VFM. Os números nos parâmetros indicam a distância aproximada (metros) de cada componente da fonte SCW.

O espelho de focalização está localizado após o DCM a 16m da fonte e opera com incidência de 2,75 mrad. Este é posicionado de forma a deslocar a inclinação do feixe para baixo, de modo que o feixe saia do espelho paralelo ao solo, o que significa 0 mrad de inclinação (0°). Este espelho possui três faixas: uma de ródio e uma de platina com 35 mm de largura e formato toroidal (raio de curvatura superior a 3,5 km e raio toroidal de 29,33 mm), resultando em uma aceitação horizontal de 2 mrad; a terceira faixa também é revestida com ródio, mas tem uma forma cilíndrica e 50 mm de largura, resultando em aceitação horizontal de 6 mrad.

A função desse espelho é de focalizar o feixe na cabana experimental. Para o propósito desta pesquisa, foi preciso realizar experimentos com raios-x circularmente polarizados. Para isso foi usada uma configuração de feixe paralelo (sem

focalização) incidindo em um outro dispositivo óptico (placa de quarto de onda), que será explicado na próxima seção.

3.4. Placa de Quarto de Onda

Os experimentos de dicroísmo circular magnético de raios-X requerem um feixe polarizado circularmente e a troca da helicidade do feixe (para esquerda e para direita). Muitos esforços foram feitos para produzir raios X circularmente polarizados desde que Platzman e Tzoar fizeram uma interessante revelação acerca da importância raios X circularmente polarizados para experimentos de espalhamento dependente do spin [43]. Muitos desses esforços levaram à produção própria de raios-X circulares, o que foi alcançado usando arranjo com placa de quarto de onda que foi desenvolvido no LNLS. O princípio de operação da placa de quarto de onda é baseado no fenômeno de birrefringência presente em cristais perfeitos na condição de difração de Bragg. De acordo com a teoria dinâmica de difração de raios X, os componentes do campo elétrico na direção paralela ao plano de difração (σ) e perpendicular ao plano de difração (π) propagam-se com diferentes velocidades dentro do cristal.

Como mencionado anteriormente, a luz síncrotron tem uma alta taxa de polarização linear na órbita. Na verdade, as medições XMCD são normalmente realizadas com uma taxa de polarização circular de aproximadamente 70% e apenas 1/3 da intensidade do fóton. A montagem da placa de 1/4 de onda é usada para otimizar esses números. Nessa configuração, as placas de fase convertem a polarização linear gerada no plano de órbita em polarização circular [44]. Veja na Figura 3.5.

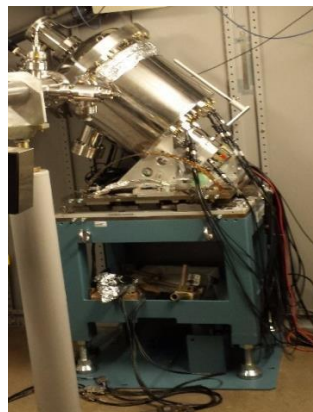


Figura 3.5. Câmara de vácuo do conjunto da placa de 1/4 de onda alocada no final da cabine óptica do XDS.

Nesta configuração, o material escolhido para ser usado como placa de fase ou retardador de fase foi o diamante. As placas de diamante têm diferentes espessuras, que são escolhidas de acordo com a faixa de energia do experimento que está sendo realizado. Na Figura 3.6 pode ser observado que a transmissão diminui como o aumento da espessura.

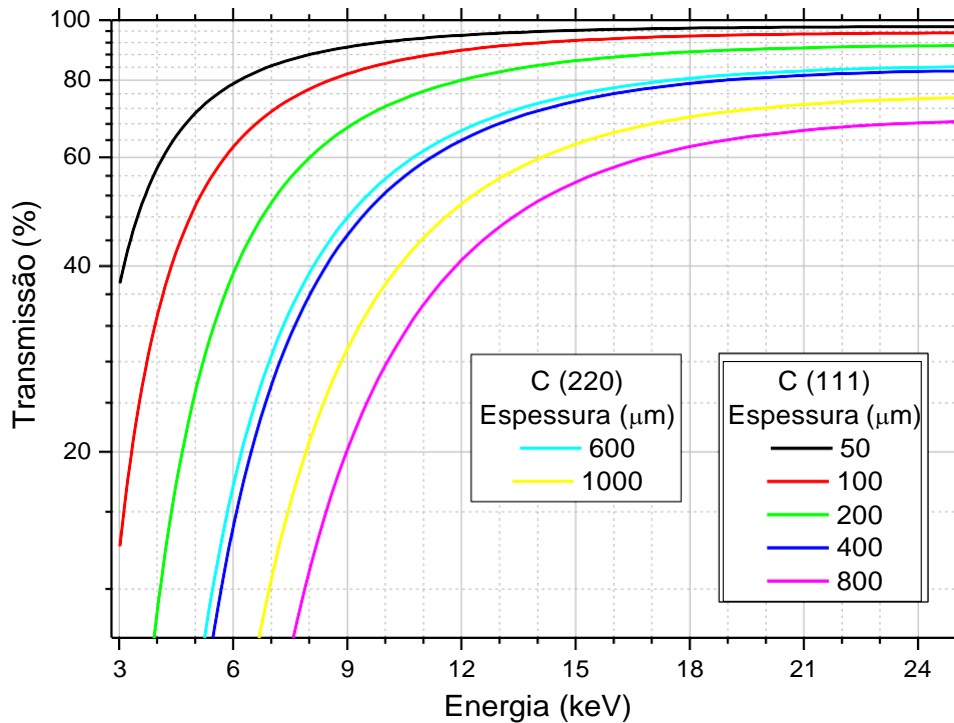


Figura 3.6. Transmissão do feixe em função de sua energia para cada valor de espessura de placa.

O *offset* do ângulo de Bragg foi observado nestes retardadores de fase para garantir a máxima polarização circular produzida a partir da transmissão (Figura 3.7). O valor do *offset* depende da espessura do diamante: ele aumenta com o aumento da espessura e diminui com o aumento da energia. O grau máximo de polarização circular é alcançado em um pequeno *offset* do ângulo de Bragg. O ângulo de incidência do feixe de raios X é controlado pelo motor

θ é o ângulo de difração de raios X, que é controlável, é ajustado a 2θ . O ajuste do estado de polarização através do motor 2θ possibilita a troca rápida da polarização.

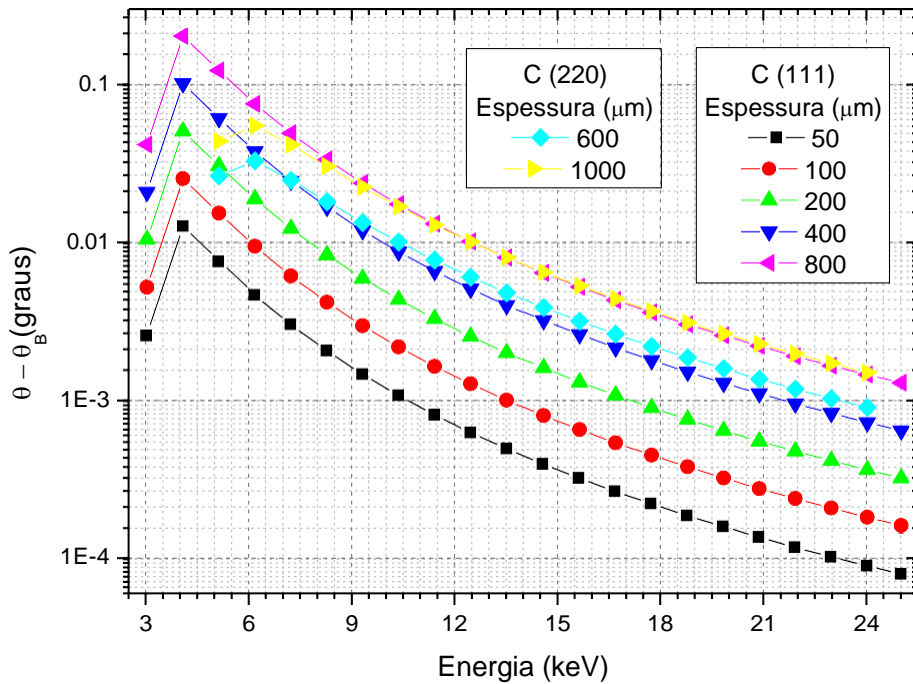


Figura 3.7. Dependência de energia do *offset* para cada placa ao redor do pico de Bragg.

O procedimento de aquisição de dados consistiu nas seguintes etapas:

1. Dois fotodiodos foram usados como detectores para coletar as correntes geradas pelo feixe. Um foi usado para detectar o feixe inicial e o outro para detectar o fóton transmitido.
2. Os amplificadores foram usados para receber os sinais gerados, converter as correntes em sinais de tensão, enviando-os para um dispositivo de circuito elétrico que realiza o logaritmo da razão para cada ponto no espectro de energia. O sinal XANES é obtido como o logaritmo natural da tensão inicial dividida pela tensão transmitida $(\ln \frac{I_0}{I})$.
3. Um gerador de onda quadrada é usado para determinar a frequência de oscilação dos diamantes presentes na configuração da placa de um quarto de onda. Para uma

voltagem, a luz síncrotron foi polarizada circularmente para a direita e para a esquerda do gerador de ondas.

4. Finalmente, o sinal XMCD foi obtido pelo uso do amplificador *lock-in*, que sincroniza o sinal e subtrai do sinal XMCD. Todos os equipamentos enviam seus sinais para um conversor de frequência para tensão, para melhorar a estática e para variar toda a operação. Um esquema da montagem descrita é mostrada na Figura 3.8.

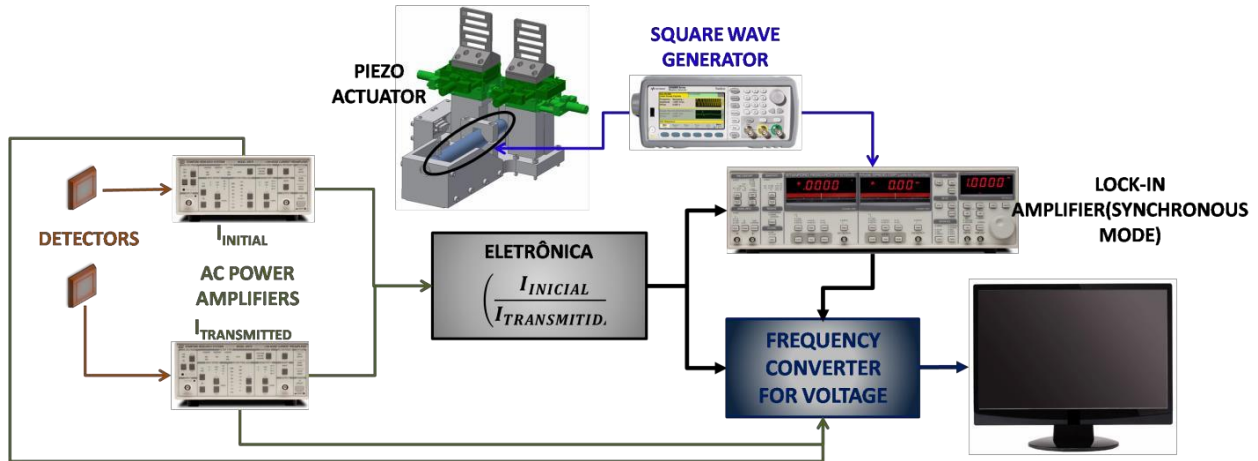


Figura 3.8. Representação esquemática do sistema usado para adquirir os dados do experimento com o arranjo de placas de quarto de onda.

Dois detectores coletavam uma corrente gerada pelo feixe (inicial e transmitida) e enviavam para amplificadores que convertiam essa corrente em sinais de tensão. Um circuito eletrônico recebia esses dois sinais e realizava o logaritmo de sua razão, fornecendo o sinal XANES. Ao sincronizar este sinal no *lock-in* com a frequência de oscilação dos diamantes (fornecida pelo gerador de onda quadrada), a subtração dos sinais era realizada pelo *lock-in* implicando na obtenção do sinal XMCD.

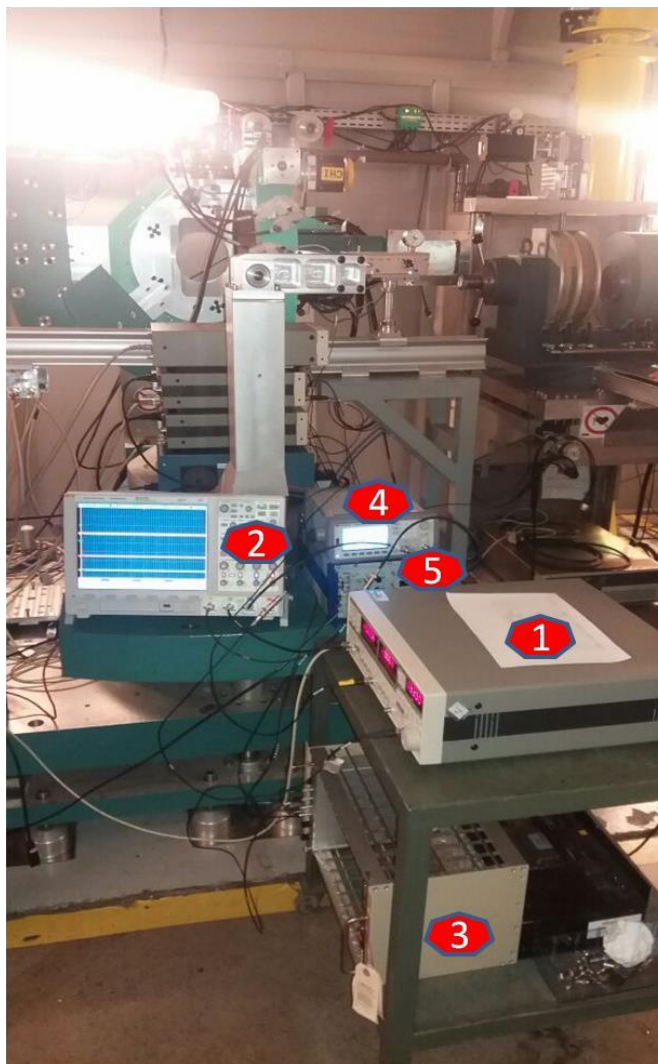


Figura 3.9. Foto da montagem do detector na linha de luz XDS. (1) *Lock-in*, (2) Osciloscópio, (3) *Log-box*, (4) Atuador piezo, (5) Gerador de ondas.

Para esse conjunto de experimentos, é necessária a utilização de hélio líquido. A amostra preparada foi montada no dedo frio de um criostato de hélio entre os polos do eletroímã de 2T. Em experimentos XMCD, dois métodos diferentes de aquisição de dados são possíveis. Primeiro, a direção do campo magnético na amostra pode ser mantida constante enquanto a polarização do feixe é invertida entre a polaridade positiva (LCP) e negativa (RCP). Alternativamente, a helicidade do feixe incidente pode ser mantida fixa enquanto a direção do campo magnético é invertida. Este último foi o utilizado neste trabalho.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Este capítulo compreende a análise, apresentação e interpretação dos resultados deste estudo. Para testar a metodologia, foram escolhidas neste trabalho duas amostras, tântalo e IrZr₂, que permitirão identificar as diferenças entre o tipo I e o tipo II. Como discutido anteriormente, o objetivo deste trabalho é verificar o sinal XMCD da amostra na fase supercondutora. No entanto, antes de apresentar os resultados, será discutida a caracterização completa das duas amostras.

4.1. Caracterização das Amostras

4.1.1. IrZr₂

A amostra IrZr₂ foi preparada e caracterizada na Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) em colaboração com o Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos - GPOMS (*Group of Optical and Magnetic Properties of Solids*). A amostra foi preparada pelo processo de fusão a arco e recebeu um tratamento térmico a 850 K para estabilização da fase e remoção dos defeitos.

As medidas de magnetização são mostradas na Figura 4.1. As medições foram realizadas em um QD-MPMS comercial. O primeiro lote de amostra foi submetido a um tratamento térmico por 10 dias. As curvas de magnetização do *zero-field-cooling* (ZFC) (quando a amostra é resfriada sem campo magnético aplicado) mostram claramente a presença de um efeito Meissner diferente de zero, abaixo de 6 K, porém uma transição de um segundo é observada a 5,5 K (observe a curva preta). Isso pode ser o resultado da amostra não ser homogênea. No entanto, quando as medições foram feitas no processo de *field-cooling* (FC) (quando a amostra é resfriada sob ação de um campo magnético constante), com um pequeno campo magnético de 0,0015 T, a resposta diamagnética desapareceu completamente. Esse resultado indica que apenas uma pequena fração da amostra está no estado supercondutor. A fim de aumentar o volume supercondutor da amostra, optou-se por

augmentar o período de tratamento para 27 dias. Isso garantirá que a amostra alcance o máximo estado supercondutor.

A dependência da magnetização em relação ao campo foi obtida por meio aplicação do campo magnético variando de 0 a 0.1T a temperaturas de 2 e 4K, como mostrado na Figura 4.1 (b). Foi observado que, para valores abaixo de 0,16T, a curva é quase linear em função do campo magnético aplicado. Esse resultado permite estimar o campo crítico inferior (H_{c1}) como aproximadamente 0,016T. Uma estimativa aproximada, levando em consideração as medidas em 2K, permite assumir um valor para o campo crítico superior (H_{c2}) de 6.2T. A Figura 4.3 mostra a dependência campo crítico superior em relação à temperatura.

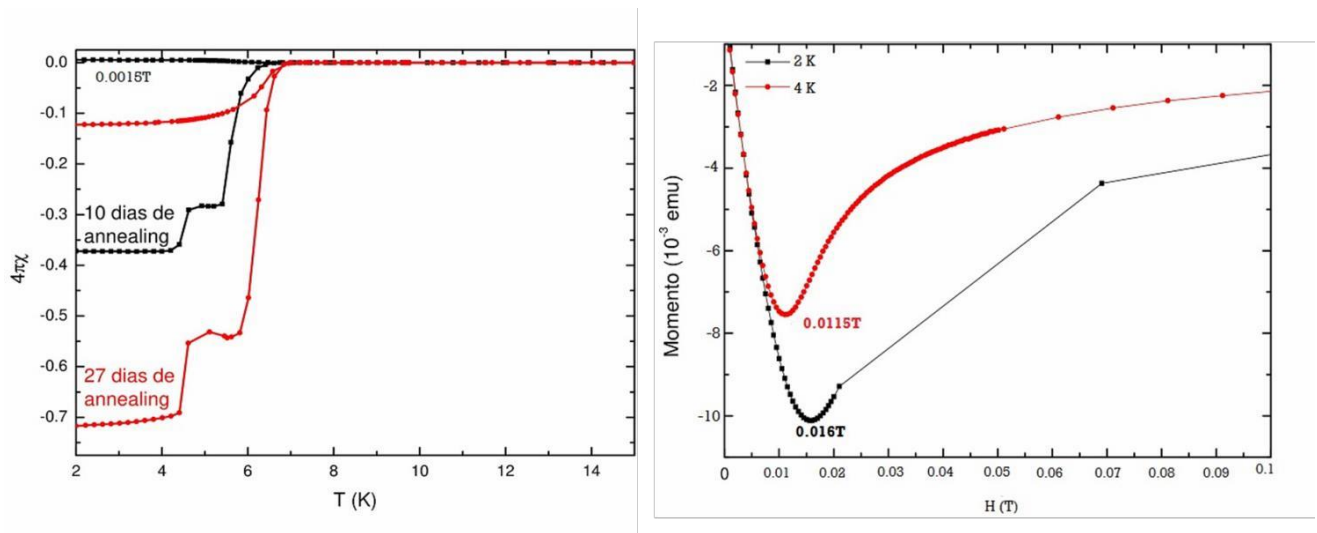


Figura 4.1. (a) Suscetibilidade magnética a 0,0015T em função da temperatura. Curva vermelha- Após 27 dias de *annealing* / Curva preta- após 10 dias de *annealing* (b) Magnetização em função do campo magnético (Preto em 2 K e Vermelho em 4 K).

As propriedades de transporte da amostra foram avaliadas por meio de quatro técnicas de resistividade usando um QD-PPMS comercial. A Figura 4.2 mostra que abaixo da temperatura de transição, a resistência cai continuamente até que atingir o valor zero. Observando atentamente a figura é possível identificar que a resistência começa a cair significativamente em 6.2K, que é 1.1K abaixo da T_c (7.3K) do IrZr_2 . Isso está de acordo com a teoria de que, abaixo da temperatura crítica, as propriedades supercondutoras começam a se manifestar. É importante notar que aqui a segunda transição que foi observada nas curvas

de magnetização não se manifesta. As curvas de resistividade em diferentes campos magnéticos são mostradas na Figura 4.2. Pode-se notar que um campo magnético de 5T é necessário para forçar o fim da transição supercondutora resistiva.

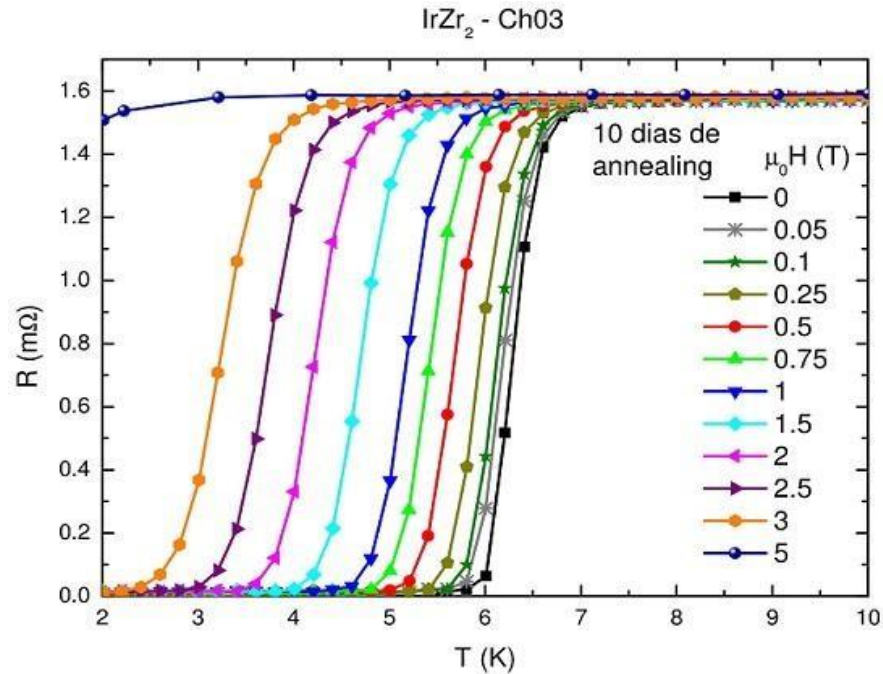


Figura 4.2. Medidas de resistividade do IrZr₂. Resultados obtidos para resistividade em função do campo aplicado para 10 dias de *annealing*.

A figura 4.3 apresenta o comportamento do campo magnético crítico da amostra em função da temperatura.

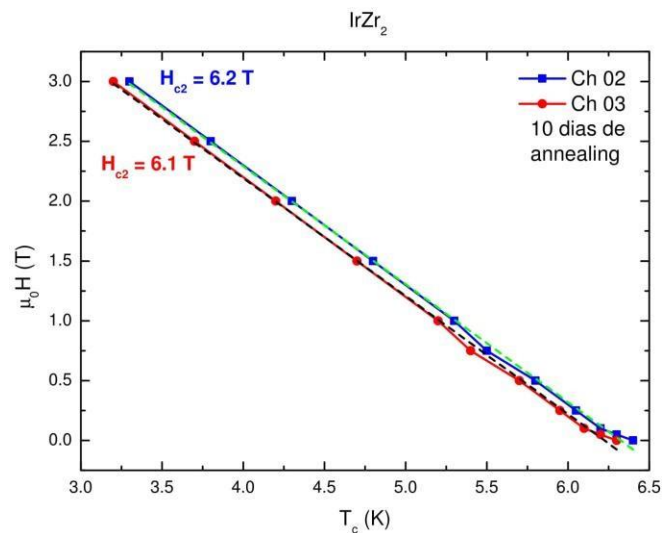


Figura 4.3. H_{c2} em função da T_c após 10 dias de *annealing*.

4.1.2. Tântalo

Para estudar um supercondutor tipo I padrão, foi feita a opção por usar o tântalo metálico (Ta). A decisão de usar esse material como amostra de teste para a metodologia de deve ao fato de o elemento combinar algumas características que são fundamentais para a observação de um “alto” sinal XMCD, tais como uma borda de absorção L_3 em altas energias, uma temperatura crítica de supercondução relativamente alta e um forte interação spin-orbital. Como será mostrado na próxima seção, a área superficial pode ter um papel importante na magnitude do sinal XMCD. Além disso, no presente trabalho o elemento Ta será estudado em três formatos diferentes: folha, micro-pó e nanopó. As amostras utilizadas nestes trabalhos são materiais de alta pureza (99,99%) comprados da Sigma Aldrich.

As transições supercondutoras das três amostras foram determinadas por medições de magnetização realizadas no Laboratório de Metais e Ligas da UNICAMP em colaboração com o Prof. Flavio Gandra. As T_c foram determinadas como o máximo da primeira derivada das curvas. Foi observado que a folha de Ta e o nano Ta têm as temperaturas supercondutoras de 3.5 K e 3.2 K, respectivamente.

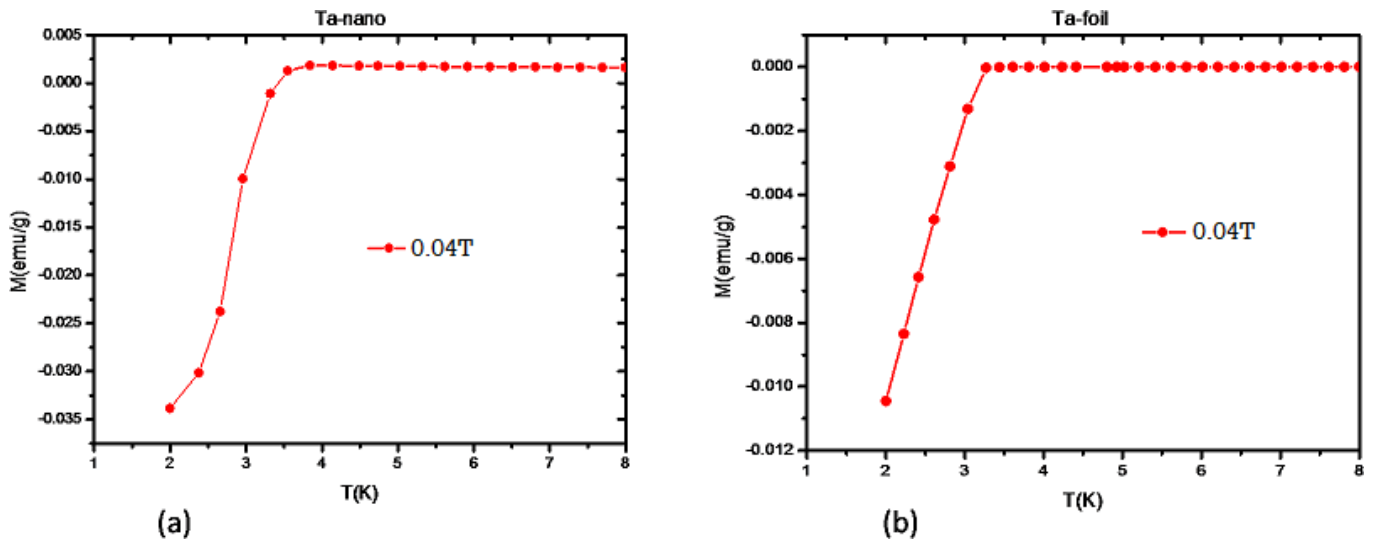


Figura 4.4. Magnetização em função da temperatura para (a) nano Ta e (b) folha de Ta.

A dependência do efeito Meissner em relação ao campo para a folha de Ta com o campo aplicado perpendicular (4.5a) e paralelamente à amostra (4.5b) é apresentada na

Figura 4.5. Primeiro, foi aplicado um campo de 1T e, em seguida, o campo foi reduzido para -1T e então aumentado para 1T. Para as duas configurações está claro que para campos maiores do que 0.075T o efeito Meissner é completamente suprimido. No entanto, a dependência em relação ao campo dessas duas configurações é bem diferente. Enquanto na configuração perpendicular o máximo do efeito Meissner ocorre em torno de $B = 0$, com sinal positivo quando o campo é reduzido e negativo quando o campo é aumentado, para a configuração paralela o máximo do efeito Meissner acontece em $-0,5T$ para o processo reduzido e para $+0.5T$ para o processo aumentado.

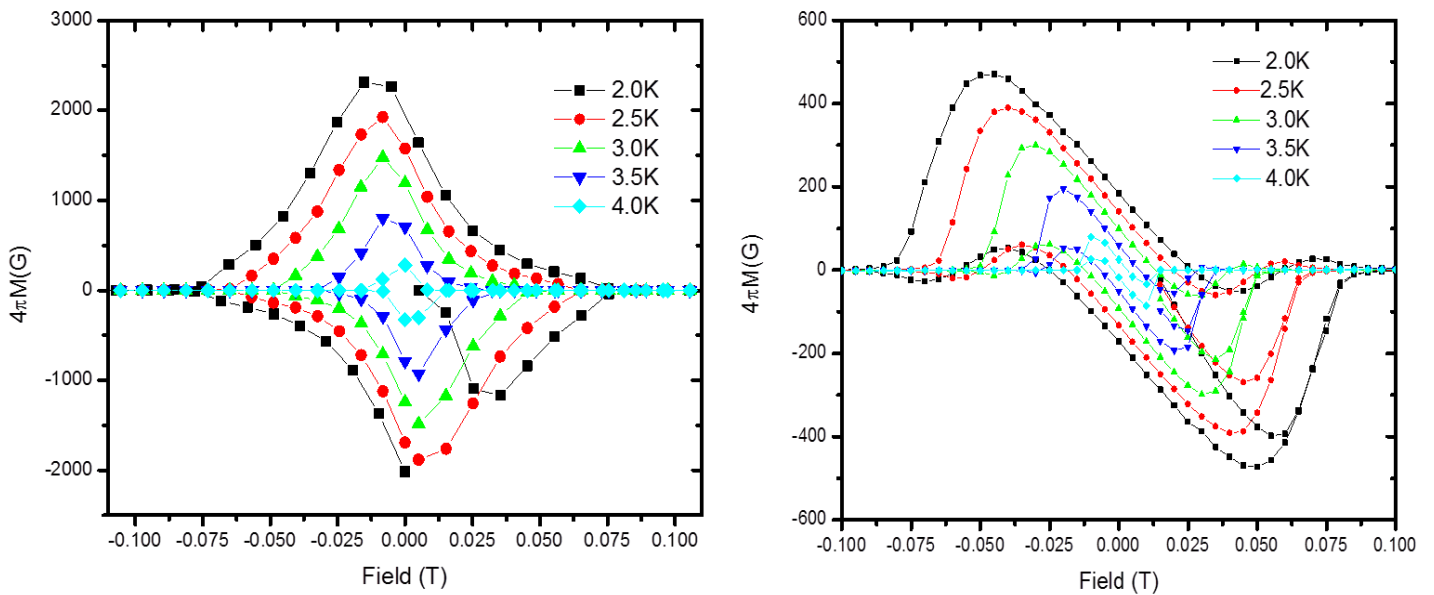


Figura 4.5. Laços de histerese magnética medidos em temperaturas entre 2 e 4 K para folhas de Ta com (a) campo aplicado perpendicular à amostra (b) campo aplicado paralelo à amostra.

A Figura 4.6 mostra a dependência do efeito Meissner em relação ao campo para a amostra de micro-pó de Ta. Aqui observa-se um comportamento que é similar ao da folha de Ta, mas com o máximo do efeito Meissner a 0.025T. Nota-se também que a amplitude do efeito Meissner é consideravelmente menor no micro-pó de Ta do que na folha. Este resultado indica que o aumento da superfície facilita a penetração do campo magnético.

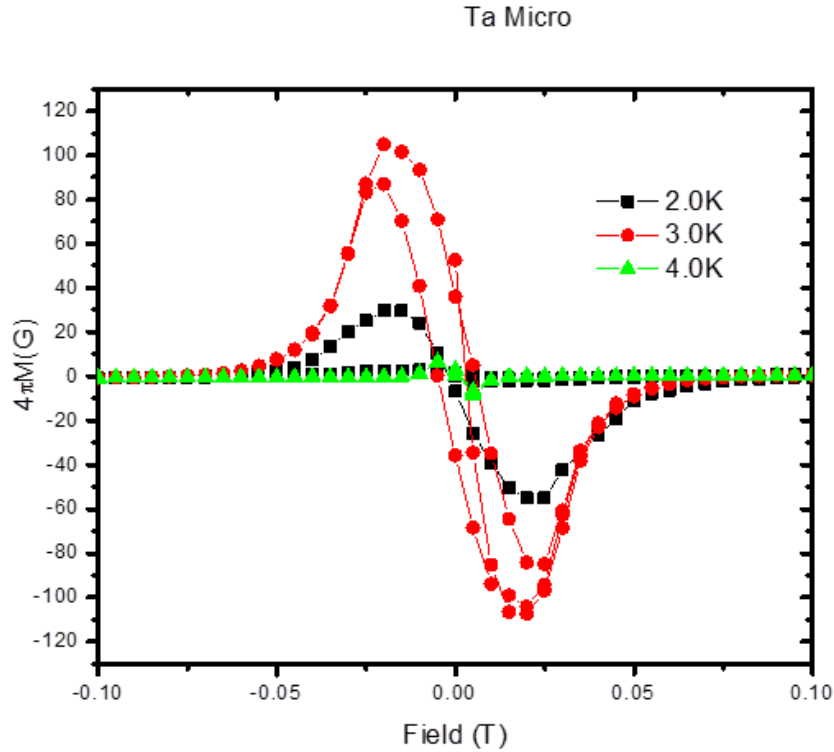


Figura 4.6. Suscetibilidade magnética em função do campo para micro-pó de Ta.

A magnetização em função do campo magnético para a amostra de nanopó de Ta é apresentada na Figura 4.7. Um campo de 1T é aplicado em direções opostas. Está claro que para campos maiores que 0,083T a curva desaparece à medida que a temperatura é aumentada e o efeito Meissner é completamente suprimido. O comportamento é novamente semelhante ao observado para a amostra de micro-pó, com o sinal máximo em $B = 0,4T$ para o campo aumentado e $-0,4T$ para o campo reduzido. Isso mostra que, para o supercondutor do tipo I, o efeito Meissner ocorre em temperaturas muito baixas abaixo do campo crítico.

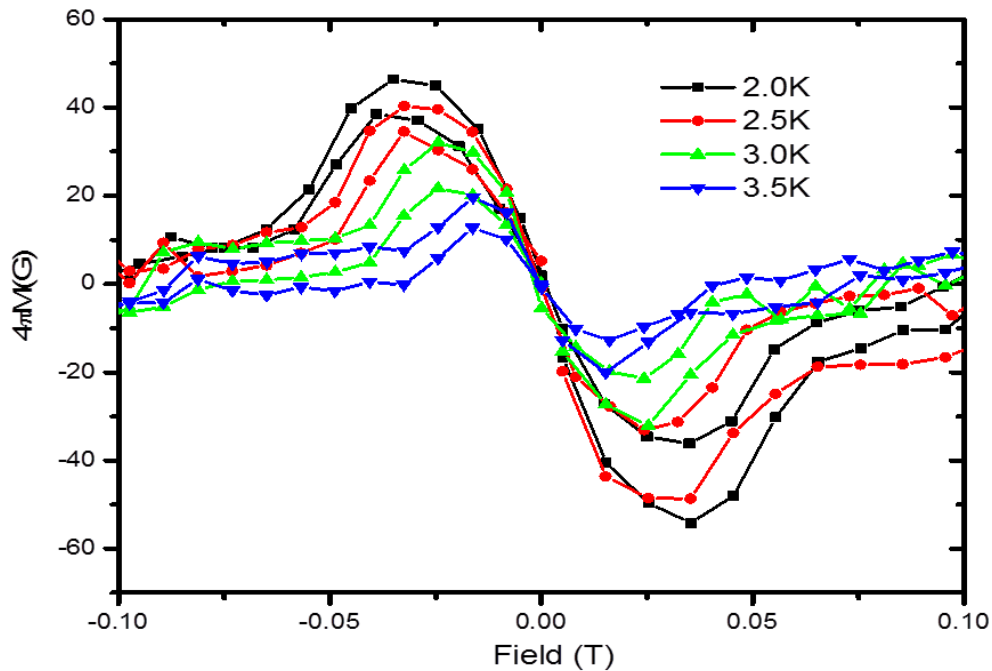


Figura 4.7. Magnetização em função do campo magnético para nanopó de Ta.

4.1.3. Cálculo do sinal XMCD esperado

Em relação ao tântalo metálico, um material supercondutor convencional, em seu estado supercondutor pode-se fazer uma aproximação do sinal XMCD esperado, seguindo a teoria BCS. Usando simulações *ab initio* XMCD para Ta L₃ é possível estimar a amplitude do sinal gerado por um momento magnético correspondente à “magnetização” induzida pelos efeitos de acoplamento orbital (ver Figura 4.8).

Nesta seção, é apresentado um cálculo do sinal XMCD esperado para essa amostra para apoiar a simulação *ab initio*. Como descrito no capítulo 2, a magnetização de uma quantidade é descrita pelo vetor de magnetização, \mathbf{M} . A magnitude do vetor de magnetização é igual ao momento magnético por unidade de volume da substância.

$$\chi = \chi_0 + \chi_{\text{orb}} \quad 4.1$$

$$\text{onde } \chi_{\text{orb}} = \frac{\chi_{\text{orb}}}{\chi_0} \quad 4.2$$

N é o número de átomos e V é a unidade de volume

A constante de rede para Ta é dada por $a = 3.3013(\text{Å})$ e $N = 2$. Substituindo-na equação acima, obtém-se o valor de n.

$$n = \frac{2}{(3.3013 \times 10^{-10})^3} = 5.587228 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \quad 4.3$$

A magnetização máxima ocorrerá devido à profundidade de penetração do tântalo, porque a profundidade de penetração define quão fundo as linhas do campo magnético podem penetrar no supercondutor antes de serem expelidas. Ou seja, a profundidade de penetração de London define a espessura na qual as supercorrentes fluem na superfície do supercondutor para neutralizar os campos magnéticos externos. O campo crítico para Ta é (0,0803T), calculado a partir da fórmula:

$$B = B_0 (1 + \chi) \quad 4.4$$

O tântalo estar em seu estado supercondutor implica que $H \ll M$, devido à baixa suscetibilidade que é causada pela propriedade de diamagnetismo perfeito. Assim, a equação

4.4 é reduzida para $B = B_0 (1 + \chi)$ e, a partir disso, pode-se calcular a magnetização:

$$\chi = \frac{B}{B_0} \quad 4.5$$

Onde B_0 é a permeabilidade do espaço livre dada por $4\pi \times 10^{-7} \text{ Tm A}^{-1}$. Assim, a equação 4.5 se torna:

$$\chi = \frac{0.0803 \times 10^7}{4\pi} = 6.604930 \times 10^4 \text{ Am}^{-1}$$

Substituindo na equação 4.1, tem-se:

$$\chi = \frac{B}{B_0} = \frac{6.604930 \times 10^4 \text{ Am}^{-1}}{5.587228 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}} = 1.164458 \times 10^{-24} \text{ m}^2$$

$$\square = 0.1258 \square \square$$

Onde μ_B é o magneton de Bohr = 9.274078×10^{-24} Am². Os cálculos acima implicam que, para a medição de Ta na borda L₃, considera-se um momento total de 0,12 magneton de Bohr por átomo de tântalo. Nessa condição, se esse momento magnético fosse uniformemente distribuído em todos os átomos do material seria observado um sinal dicroico de aproximadamente 2% (ver Figura 4.8).

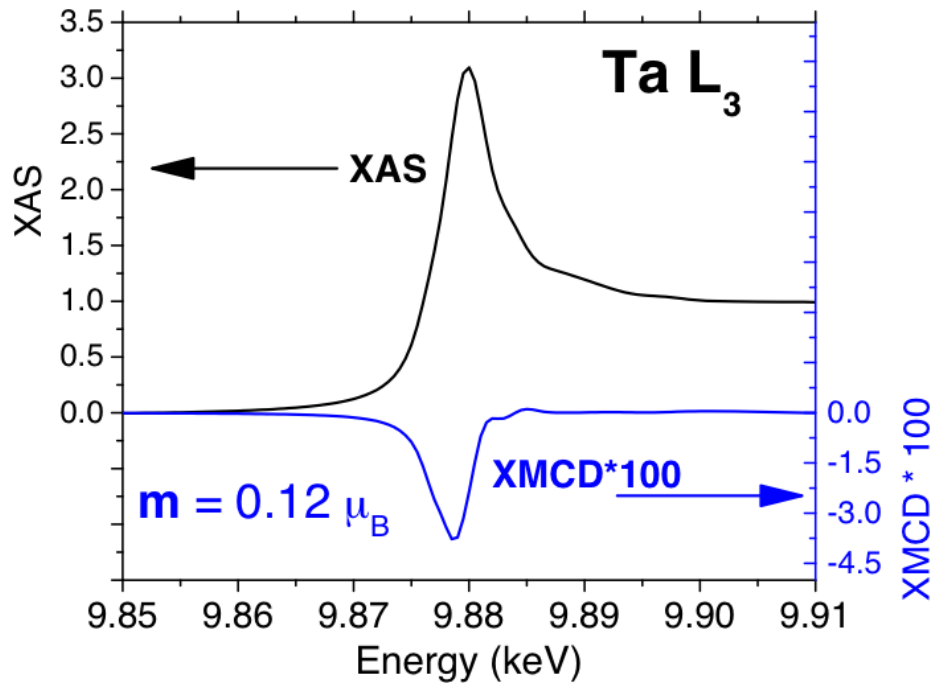


Figura 4.8. Simulação *ab initio* de XANES e XMCD para borda L₃ do Ta, considerando um momento total de 0,12 magneton de Bohr por átomo de tântalo.

Considerando as propriedades do material supercondutor nesse caso, uma vez que o sinal dicroico será o acoplamento entre o momento orbital das correntes de blindagem e o momento orbital do fotoelétron, ele pode ser estimado pela razão entre o comprimento de coerência do supercondutor e o raio do orbital eletrônico correspondente. Também deve-se considerar que somente a profundidade de penetração de London (~35 nm para Ta) próxima à superfície contribuirá para o sinal dicroico, enquanto que para IrZr₂, o volume total contribuirá para o sinal dicroico devido aos estados de vórtices internos. Considerando todos esses fatores, pode-se estimar que para o tântalo metálico em seu estado supercondutor com o campo máximo aplicado abaixo de H_c , para uma temperatura abaixo

de T_c a amplitude do sinal dicroico deve ser aproximadamente 2×10^{-4} , que é um fator de magnitude 100 vezes menor do que o normalmente medido para materiais magnéticos.

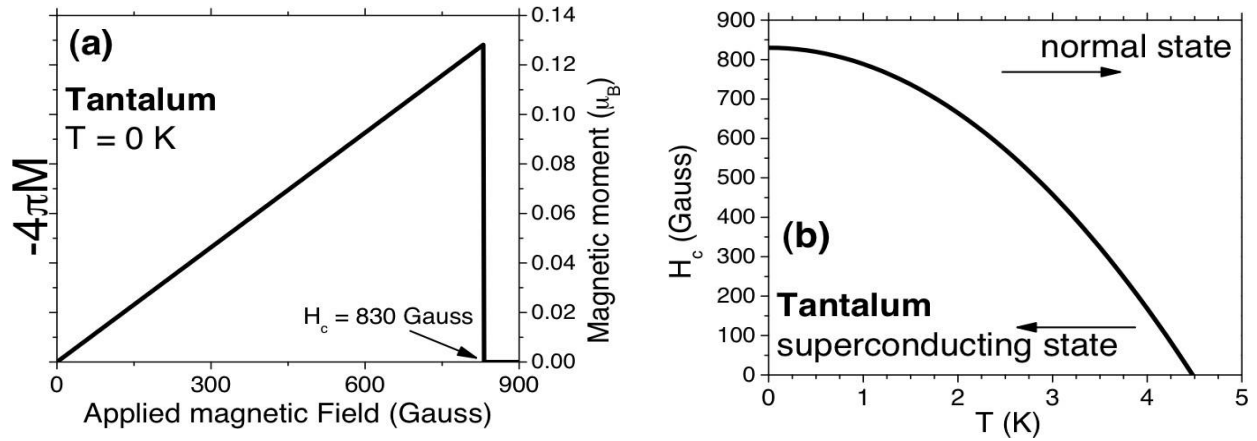


Figura 4.9. (a) Magnetização (e correspondente momento magnético por átomo) versus campo magnético aplicado para o supercondutor tipo I de tântalo metálico exibindo um efeito Meissner completo (diamagnetismo perfeito). (b) Supercondutção ao limite de estado normal para tântalo metálico representado pela curva $H_c(T)$.

4.2. Amostras de Tântalo (Linha de Luz APS)

Três tipos de amostras de tântalo (Ta) - folha de Ta, nanopó de Ta e micro-pó de Ta - foram utilizadas nesta linha de luz para o presente estudo. Todos os resultados apresentados nesta seção se referem a XANES e XMCD na borda L_3 do Ta. Antes das medições do XMCD nas amostras de Ta, foi feita uma análise de energia para verificar o pico (borda de absorção a 9,88 KeV). A Figura 4.10 mostra a borda de absorção. Foram escolhidas diferentes amostras de Ta para verificar qual delas possui o sinal máximo gerado a partir do estado supercondutor. Foi observado que tanto o micro-pó quanto o nanopó de Ta tiveram um sinal XMCD semelhante, que era de alguma forma diferente da folha de Ta (veja as Figuras 4.11 e 4.12). A folha de Ta mostrou um melhor sinal em comparação com as outras amostras, devido à grande área superficial da folha, que otimiza as correntes superficiais. A otimização da corrente de superfície produziu mais correntes de spin, o que resultou em um acoplamento muito bom entre o momento orbital das correntes de blindagem e o momento orbital do fotoelétron.

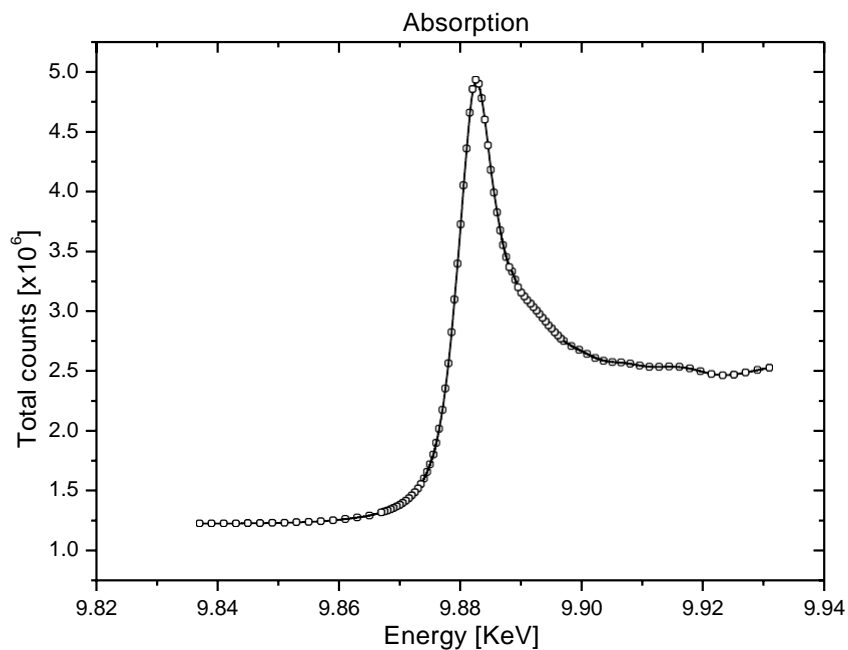


Figura 4.10. Análise da energia da borda L_3 do tântalo. Pico em 9,881.

Na Figura 4.11 são apresentados o XANES e o XMCD normalizados da borda L_3 do Ta para raios X polarizados circularmente à esquerda e à direita, medidos no modo de transmissão [41,42]. Aqui os experimentos XMCD são realizados sob um campo magnético de 5mT em $T = 2,95\text{K}$. Os espectros XMCD, sendo o espectro de absorção coletado com luz polarizada circular esquerda/direita, são obtidos invertendo o campo magnético de 5mT aplicado à amostra. A observação de um sinal dicroico no espectro seria um resultado de estar dentro do estado supercondutor do Ta a $T_c = 4,48\text{K}$ e $H_c = 0,083\text{T}$.

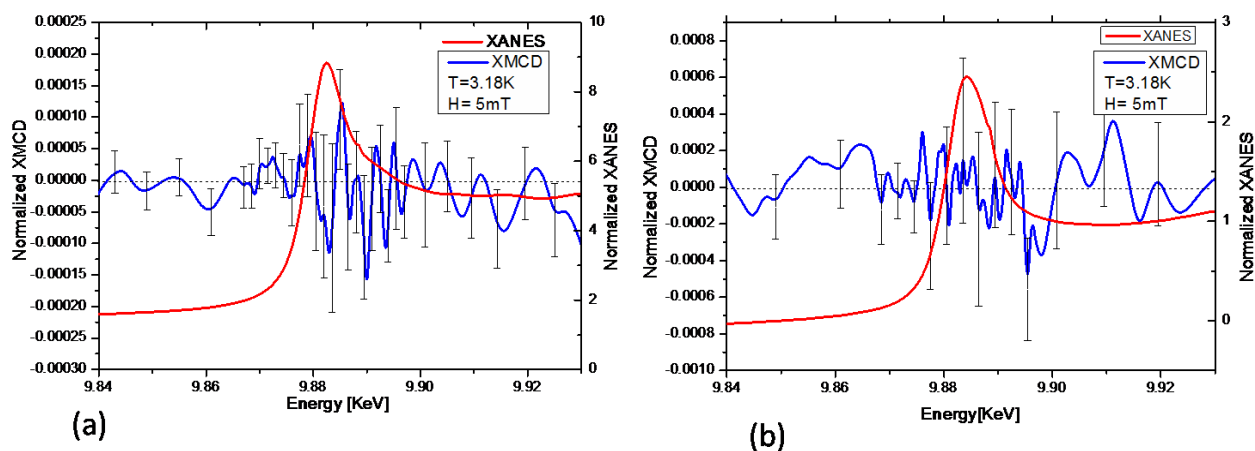


Figura 4.11. Espectros XANES e XMCD normalizados obtidos para as bordas L_3 do (a) micro-póde Ta e (b) nanopóde Ta, registrados a $H = 5\text{mT}$ e $T = 3,18\text{K}$.

Os sinais XMCD nos dois espectros apresentam muito ruído e não é possível distinguir um sinal dicroico claro acima da barra de erro. Era esperado observar um sinal melhor nas amostras de tântalo puro com grãos nanométricos, mas foram encontrados alguns problemas durante as medições. Um deles foi que a amostra não conseguiu atingir a temperatura mais baixa no criostato. A leitura da temperatura da amostra foi feita no topo do criostato (dedo frio), implicando que a temperatura da amostra pode ter ficado acima da medida e, portanto, acima do estado supercondutor. Outros experimentos foram realizados em uma folha de Ta puro, a fim de melhorar o contato térmico e facilitar que a amostra atingisse temperaturas mais baixas, abaixo da crítica. Isso é apresentado na Figura 4.12, que parece mostrar um sinal dicroico, problemas experimentais e um efeito observado durante

essas medições que tornam este resultado insuficientemente confiável, portanto não conclusivo.

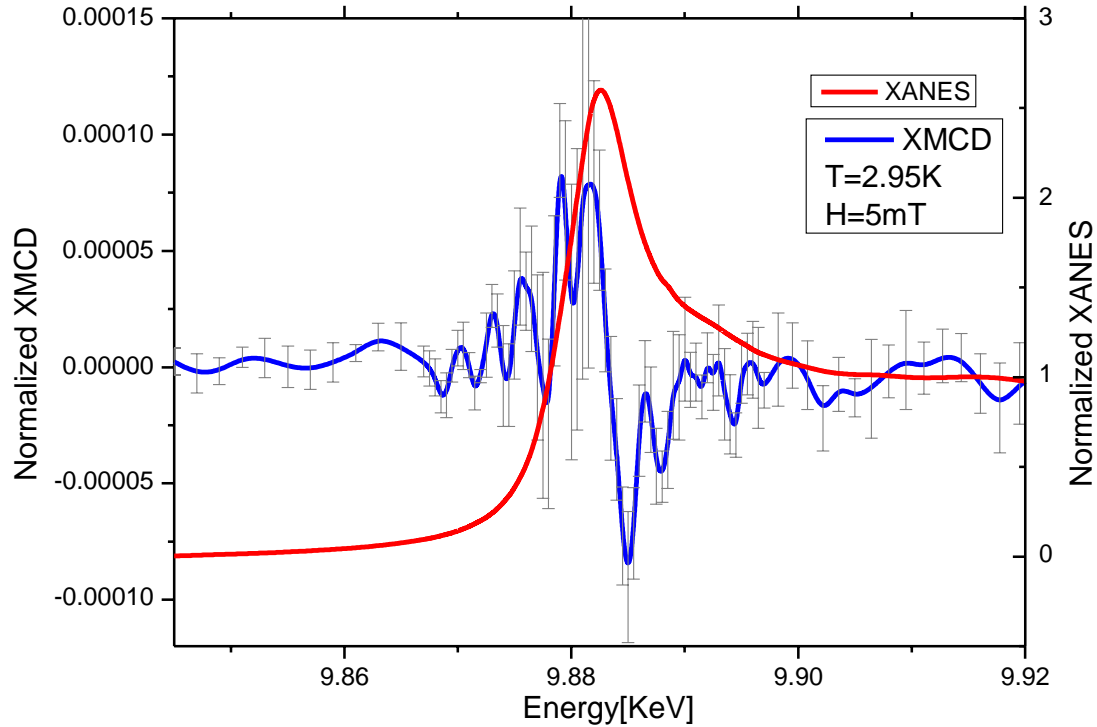


Figura 4.12. Sinais XANES e XMCD para folha de Ta registrados a $H=5\text{mT}$ e $T=2.95\text{K}$.

Observando todos esses problemas, houve a necessidade de testar a medição novamente, mas desta vez em um supercondutor do tipo II, com temperatura crítica mais alta e em uma linha de luz diferente. O próximo conjunto de medições foi feito na linha de luz DXAS no LNLS.

4.3 IrZr₂ (Linha de Luz DXAS)

A peculiaridade dessa linha de luz é a capacidade de coletar espectros de absorção em uma gama de energias de fótons, sem qualquer movimento mecânico de seus elementos ópticos. O DXAS é especialmente adequado para detectar sinais fracos em experimentos XANES e XMCD. O IrZr₂ foi a amostra ideal para as medições seguintes. Trata-se de um supercondutor do tipo II com as seguintes propriedades de supercondutividade: $T_c = 7,3\text{K}$,

$H_{c1} = 0,016T$ e $H_{c2} = 6,2T$. Esperava-se estar abaixo da temperatura crítica e do campo magnético crítico com um campo magnético aplicado para induzir a corrente de superfície. Nesta condição, os orbitais $5d$ do irídio fornecem o caso ideal com a borda L_3 (transição $2p \rightarrow 5d$) com energia $11,215 \text{ KeV}$. Ao selecionar o L_3 do irídio, foi possível acessar os momentos magnéticos. A Figura 4.13 representa os espectros XANES e XMCD obtidos em $T = 2K$ e $H = 500G$ com as helicidades de campo e fóton paralela e antiparalela à amostra.

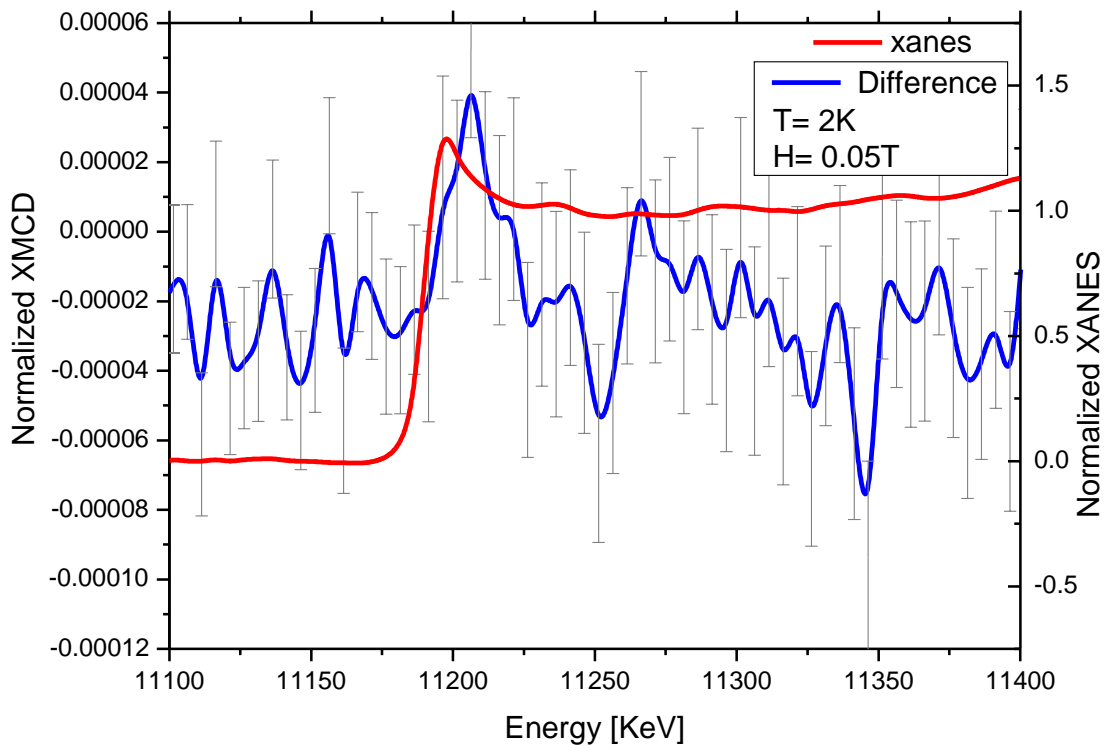


Figura 4.13. Espectros XANES e XMCD obtidos para a borda L_3 -do Ir registrados $T = 2K$ e $H = 0.05T$.

Esse experimento envolveu a instrumentação e o comissionamento de um novo criostato de baixa temperatura que permitiu atingir 2 K no porta-amostras. Em princípio, seria possível chegar no estado supercondutor da amostra invertendo o campo magnético aplicado a ela. Aparentemente se havia observado um sinal acima da barra de erro, mas era necessário confirmar este sinal e melhorar as condições necessárias para observar um bom

sinal. A inversão de helicidade no modo *lock-in* na linha de luz permitirá realizar esse experimento desafiador.

4.4. GdCo₂ e IrZr₂ (Linha de Luz XDS)

A instrumentação descrita no capítulo anterior para a linha de luz XDS fornece as condições necessárias para melhorar a eficiência das medidas de XMCD. A placa de quarto de onda foi introduzida com o sistema de *lock-in* para melhorar a coleta de dados e o ruído do sinal. O intuito da utilização do GdCo₂ foi testar a placa de quarto de onda e a aquisição do *lock-in*. As medições XMCD foram realizadas em função da energia (7,2 KeV) na borda L₃ do gadolínio (Gd) à temperatura ambiente com e sem o uso do *lock-in* (Figura 4.14).

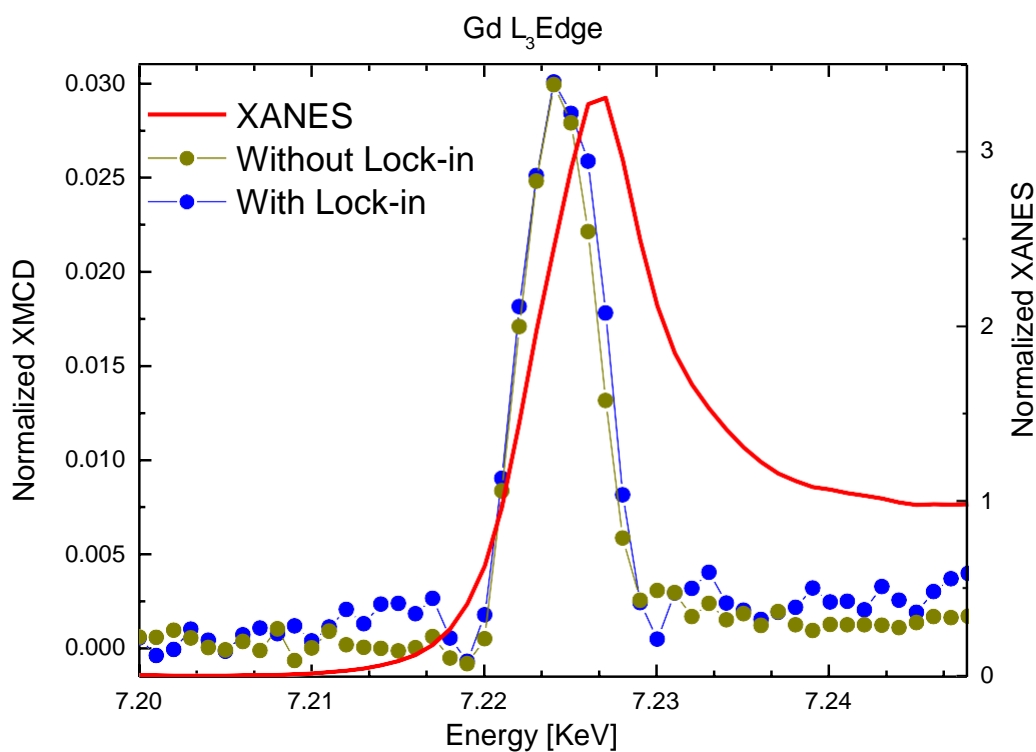


Figura 4.14. Espectros XANES e XMCD na borda L₃ do Gd realizados com *lock-in* (linha azul com pontos) e sem *lock-in* (linha amarela escura com pontos).

É possível notar que o sinal obtido pelo modo síncrono tem uma razão sinal/ ruído menor do que o outro sinal. Sem *lock-in*, o tempo de aquisição do espectro foi o dobro do que com *lock-in* para a mesma configuração do feixe.

Considerando que o comissionamento foi bem-sucedido, houve a necessidade de repetir as medidas de XMCD feitas com arranjo com o *setup* com *lock-in* para otimização do sinal. As medições de XMCD foram realizadas no IrZr₂ abaixo e acima da temperatura crítica T_c . A Figura 4.15 apresenta os resultados dos espectros XMCD tomados em $T = 10\text{K}$ e $H = 0.5\text{T}$ na linha de luz XDS, acima da temperatura crítica supercondutora.

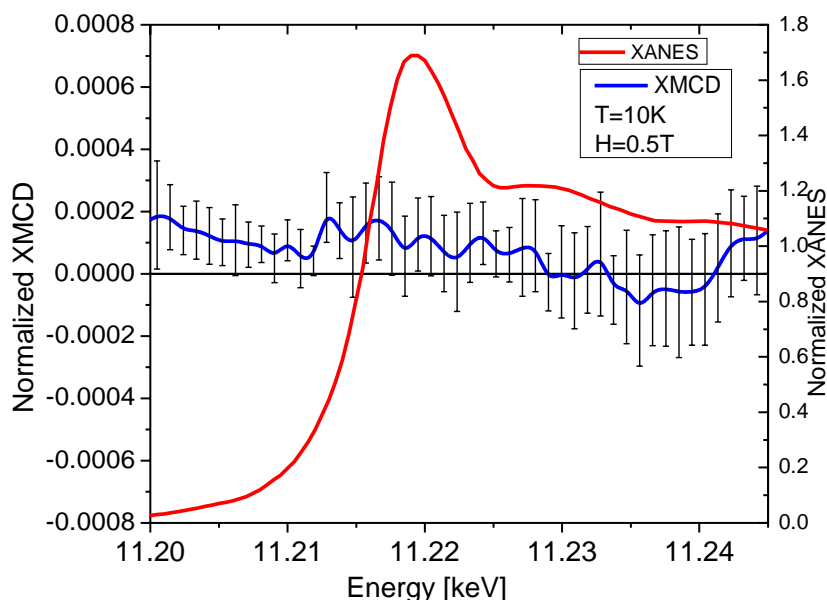


Figura 4.15. Espectros XANES e XMCD medidos na borda L_3 do Ir para o IrZr₂ a 10K e 0.5T.

Claramente, não foi possível detectar nenhum sinal para associá-lo inequivocamente ao sinal XMCD. Isso se deve ao fato de que a amostra não estava no estado supercondutor, e, portanto, não ter havido geração da corrente de spin que contém o momento orbital angular necessário para o acoplamento spin-órbita. Na figura 4.16, é possível detectar um sinal na borda L_3 do Ir medido no estado supercondutor.

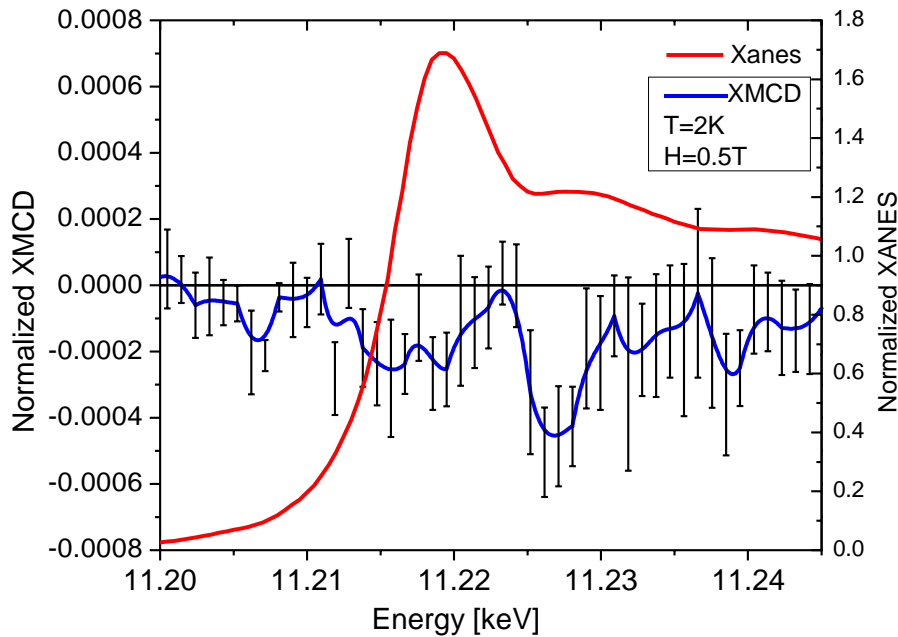


Figura 4.16. Espectros XANES e XMCD medidos na borda L_3 do Ir para o IrZr_2 a $T=2\text{K}$ e 0.5T

Observando atentamente, parece haver um pequeno sinal na pré-borda. Acreditamos que isso é resultado do (Ir)5d intrínseco perto do nível de Fermi. Em energias em torno de 11,226 keV parece surgir um sinal maior, o que seria devido à interação eletrônica entre os orbitais Ir-5d e Zr-4d. Isso significaria que, a partir dessa técnica, é possível usar a seletividade orbital para argumentar que as correntes supercondutoras são mais intrínsecas para os átomos de Zr e são refletidas no Ir devido à hibridização. Outros experimentos ainda são necessários para confirmar ou invalidar esses resultados, já que o sinal muito fraco (10^{-4} , em posição ao 0,01 observado para uma terra rara magnética, por exemplo) faz com que esses resultados fiquem no limite do que é possível realizar em qualquer linha de luz síncrotron no mundo.

Capítulo 5 - Conclusões

Este capítulo resume o trabalho apresentado deixando também em aberto uma questão para um outro futuro estudo para investigar o efeito Meissner nos supercondutores. Nesta tese de mestrado, pode-se dizer que, após vários experimentos para obter os resultados finais, o objetivo principal, que era estudar a supercondutividade por meio de dicroísmo de raios X, foi alcançado, embora ainda sejam necessários novos experimentos para estudar mais detalhadamente o sinal preliminar observado. Para tanto, diferentes linhas de luz foram usadas ao longo do projeto. Nesta dissertação, foram aplicados XAS e XMCD para estudar o efeito Meissner em supercondutores 5d (tântalo e IrZr₂). Todos os resultados foram apresentados no capítulo anterior.

Os resultados de XMCD obtidos a partir da linha de luz APS apresentaram muito ruído, como resultado das limitações dos instrumentos. Muito provavelmente, as amostras não conseguiram atingir a temperatura mais baixa em função da sua forma (pó/ folha). A leitura da temperatura foi feita no porta-amostras, o que por vezes difere daquela das amostras em si. Portanto, existe uma grande possibilidade de que a temperatura não tenha permanecido estável, e essa pode ser a principal razão para a não observação de um bom sinal que poderia ser atribuído ao efeito de Meissner, uma vez que os pares de Cooper só existem em temperaturas muito baixas.

Os resultados obtidos nas linhas de luz DXAS e XDS se mostraram muito interessantes. Foi observado um sinal abaixo da temperatura crítica associado ao efeito de Meissner e, embora o sinal pareça ser pequeno, é significativo e acima da barra de erro. Nenhum sinal foi observado acima da temperatura crítica, o que sustenta a suposição de que a corrente de spin presente no par de Cooper tem momento angular orbital. O sinal dicroico ocorreu devido ao acoplamento entre o momento orbital das correntes de blindagem e o momento orbital do fotoelétron.

Pretende-se incrementar esses resultados no sincrotron de quarta geração Sirius, ainda em construção, para produzir uma publicação de alto impacto, investigando outros

supercondutores (metais 5d) em ambas as bordas $L_{2,3}$, para entender como "momentos orbitais spin" análogos da supercondutividade se comportam nesses materiais.

Bibliografia

- [1] Hirsch, J.E., *Physica S* 89, 150 (2012)
- [2] Hirsch, J.E.: *J. Supercond. Nov. Magn.* 26, 2239-2246 (2013)
- [3] Ascroft & Mermin, *Solid State Physics*. 1976, Thomson Learning Inc.
- [4] Hauser & Theuerer, *Phys. Rev.* 134, A198 (1962)
- [5] Myoren, Kogure, Abe, Kikuchi, Iizuka & Takada, *Physica C* 372, 395 (2002)
- [6] K. Onnes, *Leid. Comm.* 120b (1911).
- [7] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Naturwissenschaften* 21, 787 (1933)
- [8] B. Espinosa-Arronte, Ph D, thesis, TRITA-ICT-AVH-2007:2, Royal Institute of Technology, Stockholm, SE-100 44, Sweden (2007)
- [9] Hirsch, J.E, *Int. J. Mod. Phys. B*, 25, 1173 (2011)
- [10] Hirsch, J.E.: *Physica C* 199, 305 (1992)
- [11] Hirsch, J.E.: *Physica C* 341–348, 213 (2000)
- [12] Hirsch, J.E., Marsiglio, F.: *Physica C* 331, 150 (2000)
- [13] Hirsch, J.E., Marsiglio, F.: *Phys. Rev. B* 62, 15131 (2000)
- [14] H. London and F. London, *Proceedings of the Royal Society A* 149, 71 (1935)
- [15] V. L. Ginzburg and L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).
- [16] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 106, 162 (1957).
- [17] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [18] J. G. Bednorz and K. A. Müller *Z. Phys. B* 64, 189 (1986).
- [19] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics* (Wiley, Chichester, 2001)

- [20] S. Conradson, XAFS. A technique to probe local structure. *Los Alamos Sci.* 26, 422 (2000)
- [21] M. Newville, *Fundamentals of XAFS* (University of Chicago, Chicago, 2004)
- [22] S. D. Kelly, D. Hesterberg, B. Ravel, Analysis of soils and minerals using X-ray absorption spectroscopy, in *Methods of Soil Analysis—Part 5: Mineralogical Methods*, Soil Science Society of America Book Series No. 5, Madison (2008)
- [23] G. van der Laan and B. T. Thole. *Phys. Rev. Lett.*, 60:1977 (1988)
- [24] B. T. Thole and G. van der Laan. *Phys. Rev. A*, 38:1943 (1988)
- [25] B. T. Thole and G. van der Laan. *Phys. Rev. B*, 38:3158 (1988)
- [26] H. Ebert: Magneto-optical effects in transition metal systems. *Rep. Prog. Phys.* 59, 1665 (1996).
- [27] J. L. Erskine and E. A. Stern: Calculation of the M23 magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel. *Phys. Rev. B* 12, 5016 (1975).
- [28] G. Schutz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik: Absorption of circularly polarized x-rays in iron. *Phys. Rev. Lett.* 58, 737 (1987).
- [29] J. Stohr: X-ray magnetic circular dichroism spectroscopy of transition metal thin films. *J. Electr. Spectr. and Rel. Phenom.* 75, 253 (1995).
- [30] J. Stohr: Exploring the microscopic origin of magnetic anisotropies with X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy. *J. Magn. Magn. Mat.* 200, 470 (1999).
- [31] H. Ebert: Magneto-optical effects in transition metal systems. *Rep. Prog. Phys.* 59, 1665 (1996).
- [32] U. Fano: Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light. *Phys. Rev.* 178, 131 (1969).
- [33] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan: X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital Magnetism. *Phys. Rev. Lett.* 68, 1943 (1992).
- [34] P. Carra, B. T. Thole, M. Altarelli, and X. Wang: X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields. *Phys. Rev. Lett.* 70, 694 (1993).

- [35] H. Saisho, Y. Gohshi (eds.), Applications of Synchrotron Radiation to Materials Analysis, Elsevier, Amsterdam, (1996)
- [36] <http://commons.wikimedia.org>
- [37] Phizackerley, R. P., Rek, Z. U., Stephenson, G. B., Conradson, S. D., Hodgson, K. O., Matsushita, T. & Oyanagi, H. J. Appl. Cryst. 16, 220–232. (1983)
- [38] Dartyge, E., Depautex, C., Dubuisson, J. M., Fontaine, A., Jucha, A., Leboucher, P. & Tourillon, G. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 246, 452–460 (1986).
- [39] L. R. B. Elton and Daphne F. Jackson American Journal of Physics 34, 1036 (1966)
- [40] CEZAR, J. C. et al. Energy-dispersive X-ray absorption spectroscopy at LNLS: Investigation on strongly correlated metal oxides. Journal of Synchrotron Radiation, v. 17, n. 1, p. 93–102, 2010. ISSN 09090495.
- [41] Thole B. T., vander Laan G., Fuggle J. C., Sawatzky G. A., Karnatak R. C. and Estava J. M., Phys. Rev. B, 32 5107 (1985)
- [42] Gudat W. and Kunz C., Phys. Rev. Lett., 29 169 (1972)
- [43] P. M. Platzman and N. Tzaor: Phys. Rev. B 2 (1970) 3556.
- [44] HIRANO, K. et al. An X-Ray Phase Plate Using Bragg-Case Diffraction. Japanese Journal of Applied Physics, v. 30, n. Part 2, No. 3A, p. L407–L410, 1991. ISSN 0021-4922.