



Fundamentos de Ressonância Magnética e Supercondutividade

Isadora Neme Ribeiro

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Rodrigues Urbano

RM - GPOMS

Instituto de Física "Gleb Wataghin- Unicamp

15 de outubro de 2020

Objetivos

Este trabalho teve como objetivo aprender os fundamentos de Ressonância Magnética Nuclear estudando, primeiramente, uma amostra padrão (Cu_2O) por apresentar resultados já bem estabelecidos e, na sequência, aplicá-los realizando experimentos com uma amostra monocristalina de MgB_2 tanto na fase normal quanto na supercondutora. Como reajuste de plano de trabalho, em face da suspensão de atividades presenciais, foi feita uma simulação computacional de rede de fluxoides de modo a aplicá-la em uma amostra de CeCoIn_5 e determinar seus parâmetros de supercondutividade.

Metodologia

A ressonância magnética nuclear (NMR) é uma técnica espectroscópica que observa os campos magnéticos locais ao redor do núcleo atômico. Com isso, torna-se uma técnica poderosa para o estudo de diversos compostos, em especial supercondutores, por acessar informações muito relevantes sobre estes e que apenas poucas técnicas (mais complicadas) acessariam. A técnica espectroscópica envolve inserir a amostra de interesse em um forte campo magnético estável H_0 de modo que os spins nucleares estejam alinhados em uma mesma direção. Em seguida, causa-se uma perturbação na direção desses spins por meio de oscilações em um segundo campo magnético transversal B_1 (fraco), chamadas de pulsos de rádio-frequência. Então, detecta-se os sinais, resultantes do pulso, por meio da voltagem induzida na bobina de detecção (dentro da qual está a amostra), por conta da precessão dos spins ao redor de B_0 .

Em sólidos, uma sequência de pulso chamada *Hahn-echo* é frequentemente utilizada para se determinar o sinal. O *echo* é formado pela aplicação de um pulso π em um tempo τ após a aplicação de um pulso inicial $\pi/2$ ¹. Esse segundo pulso induz uma retomada na coerência do sistema de spins, resultando

em um máximo sinal após um tempo 2τ . O sinal induzido no solenoide é conhecido como *spin-echo*, cuja transformada de Fourier fornece o espectro no domínio da frequência.

Uma vez que os spins interagem com sua vizinhança, a magnetização transversa M_{xy} no plano xy decairá e, eventualmente, a magnetização resultante retornará ao seu valor inicial M_0 ao longo do campo externo H_0 aplicado (eixo z). Este processo é chamado de **relaxação** e é caracterizado por duas constantes: T_1 e T_2 .

O tempo de relaxação spin-rede (T_1) descreve o tempo que a componente z da magnetização leva para retornar ao seu valor de equilíbrio M_0 na direção do campo externo H_0 . É definido como o tempo que a componente M_z leva para recuperar 63% ($1 - 1/e$) do valor M_0 no estado de equilíbrio térmico.

Analogamente, o tempo de relaxação spin-spin (T_2) descreve o tempo com que a magnetização transversa (M_{xy}) no plano xy desaparece, isto é, o tempo que M_{xy} leva para reduzir 37% ($1/e$) do seu valor máximo M_0 logo após a aplicação do pulso $\pi/2$. O comportamento de M_z e M_{xy} em função do tempo é descrito por:

$$M_z(t) = M_0(1 - e^{-t/T_1}) \quad (1a)$$

$$M_{xy} = M_{xy}(0)(1 - e^{-t/T_2}) \quad (1b)$$

A parte experimental começa ao preparar a amostra para colocá-la no equipamento de NMR. Primeiramente, foi necessário colocar, em mosaico, os monocristais de MgB_2 em um suporte de quartzo, o qual, por sua vez, seria inserido no solenoide construído para o experimento. Os cristais foram colados no suporte com uma fita Capton. Então, esse suporte foi colocado dentro do solenoide e este foi colado a uma base (*puck*), que foi inserido no goniômetro localizado na extremidade inferior da sonda. Abaixo (figura 1), seguem algumas imagens do preparo utilizando um microscópio com câmera digital.

¹O pulso $\pi/2$ tem duração τ , tal que $\gamma_n H_1 \tau = \pi/2$, de modo que leva a magnetização para o plano xy perpendicular ao campo aplicado H_0 .



Figura 1: Montagem da amostra de MgB₂

A fim de fazer o solenoide, precisamos saber o campo H_0 que deve ser aplicado externamente e a frequência do núcleo prova, seguindo a equação:

$$\omega_0 = \gamma B \quad (2)$$

onde ω_0 é a frequência de Larmor do núcleo de prova e γ é a razão giromagnética (razão entre momento magnético e momento angular). O fio do solenoide deve ter diâmetro apropriado e um número de voltas de modo a atingir essa frequência desejada.

Rede de Vórtices

Nessa análise, usou-se o *software* Mathematica para mapear a rede de vórtices formada no estado misto de um supercondutor e encontrar a distribuição de campo interno, com o objetivo de extrair parâmetros importantes do material. Uma possível aplicação usando NMR envolve em obter espectros acima e abaixo de T_c e fazer a convolução ponto a ponto dessa distribuição de campo interno com o espectro acima de T_c . A curva resultante da convolução pode ser usada para ajustar o espectro abaixo de T_c : como a distribuição de campo interno depende dos comprimentos de penetração λ e de coerência ξ , esses valores podem ser corretamente obtidos através da simulação quando ambas as curvas forem iguais (ou suficientemente próximas).

A convolução é feita, pois a linha espectral pode alargar ou afinar quando se faz a transição para o estado supercondutor, e essa deformação na linha é essencialmente causada pela rede de vórtices. Vale destacar que a técnica de NMR é uma das únicas que podem detectar isso e estabelecer esses valores.

Abaixo, há algumas constantes e funções necessárias para graficar essa distribuição de campo interno: Φ_0 é o *quantum* de fluxo magnético em $G \cdot \text{Å}^2$, a é a distância entre os vórtices em Å , $\mathbf{K}(\mathbf{m}, \mathbf{n})$ é o vetor posição dos vórtices na rede recíproca² e ξ é o comprimento de coerência do material em Å . Por fim, obtém-se o campo interno, dado pela equação 4.

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e} \quad (3a)$$

$$a = \sqrt{\frac{2\Phi_0}{\sqrt{3}B_0}} \quad (3b)$$

$$\mathbf{K}(m, n) = \sqrt{\frac{2\pi^2 B_0}{\sqrt{3}\Phi_0}} (-\sqrt{3}n, 2m - n)\xi = \sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi H_{c2}}} \quad (3c)$$

$$B(x, y) = \begin{cases} 0, n = m = 0 \\ B_0 + B_0 \sum_{n, m=-2}^2 \frac{e^{-\xi^2 \mathbf{K} \cdot \mathbf{K} / 2}}{1 + \lambda^2 \mathbf{K} \cdot \mathbf{K}} \\ \cos[\mathbf{K} \cdot (x, y)], c.c. \end{cases} \quad (4)$$

Uma vez estabelecido o campo magnético na rede de vórtices, usou-se o método de Monte Carlo para obter a sua distribuição.

Resultados

O supercondutor MgB₂

As medidas de NMR na amostra de MgB₂ no estado normal foram feitas à temperatura $T = 50$ K. O campo H_0 aplicado foi de 10.4534 T e a frequência de ressonância, de 142.951 MHz (para o núcleo de ¹¹B, a razão giromagnética é $\gamma = 13.65$ MHz/T). Na Figura 2 mostramos um espectro que foi digitalizado de [1] juntamente com o espectro que obtive neste trabalho.

Como pode ser observado, o sinal de NMR do ¹¹B ($I = 3/2$) com $H_0 \perp c = 10.45$ T apresenta 3 picos principais característicos da presença das interações Zeeman e Quadrupolar. A presença dos vários (9) picos em nosso espectro indica distribuição de campos internos provavelmente indicando que os vários cristais em mosaico no nosso suporte não estavam perfeitamente alinhados. No entanto, nessa fase preliminar, a nossa intenção era investigar a presença ou ausência de sinal, tanto na fase normal, quanto na supercondutora.

²vale notar que os vórtices são definidos na rede recíproca, e não no espaço real

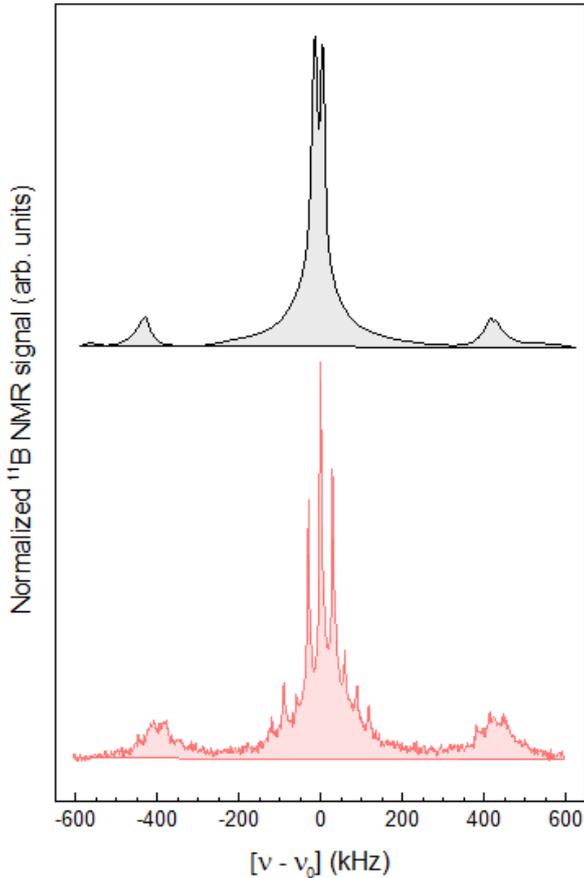


Figura 2: O espectro de cima, em cinza, é o obtido por *Strässle et al. (2007)*; o de baixo, em vermelho, é o obtido neste experimento

Para a amostra de MgB_2 do artigo de Strässle [1], a medida de NMR foi feita em um único monocristal de MgB_2 em $T = 81 \text{ K}$ e $H_0 = 9.047 \text{ T}$, apesar de também revelar uma *splitting* na transição central ($1/2 \leftrightarrow -1/2$).

Dessa forma, é possível concluirmos de uma análise espectral que nossa amostra de MgB_2 apresenta alta qualidade e frequência quadrupolar similar a da já reportada. No trabalho de Strässle *et al.* [1], a frequência quadrupolar obtida foi de aproximadamente 425 kHz similar ao obtido em nosso experimento, comprovando uma boa concordância entre os resultados. Experimentos futuros de variação angular utilizando um único monocristal irão determinar com maior precisão o valor deste parâmetro, além de garantir um maior alinhamento com relação ao campo externo aplicado.

Além dos dados obtidos em NMR até o momento, foi possível realizar experimentos utilizando um SQUID-VSM de modo a obter as temperaturas críticas na nossa amostra em função do campo magnético aplicado em ambas as orientações. O experimento foi elaborado de modo a obter curvas tanto de ZFCW (*zero field cooling on warming*) e FCC (*field cooling on cooling*). O primeiro modo significa que a amostra

foi resfriada até 2 K, já no estado superconductor, e, então, o campo magnético externo foi aplicado e as medidas foram tomadas subindo a temperatura até 50 K. Já o segundo modo significa que a amostra foi resfriada com o campo já aplicado e medindo a magnetização da amostra à medida que se esfriava o sistema, passando pela temperatura crítica. Essa estratégia é útil para ver os efeitos da variação de temperatura na magnetização de um material e determinar quanto de *shielding* (blindagem) diamagnética (volume superconductor) tem em nossas amostras.

Os dados referentes a este experimento estão na figura 3.

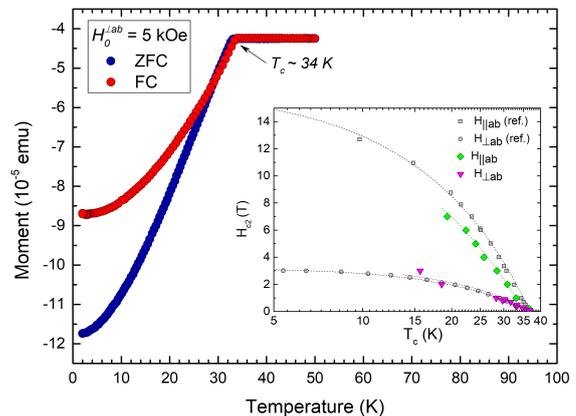


Figura 3: Curva de magnetização em função da temperatura. Inset: diagrama de fase de H pela temperatura crítica, indicando H_{c2} da amostra estudada aqui (colorido) e da amostra estudada no trabalho de referência [2] (cinza).

O equipamento nos fornece diretamente a magnetização da amostra em emu e, a partir de um gráfico desta magnetização em função de temperatura, foi possível determinar a temperatura crítica (*onset*) através do gráfico em função dos vários campos magnéticos aplicados nas duas orientações. Sendo assim, na orientação $H_0^{\parallel ab}$, pudemos aplicar o máximo campo do equipamento: 7 T e, na orientação $H_0^{\perp ab}$, o campo usado foi até 3T, pois este é o H_{c2} da amostra nessa orientação. Os dados foram comparados com valores da literatura [2] e constam no *inset* da figura 3. O método prova-se útil para obter essas informações uma vez que os dados obtidos apresentam uma boa concordância com os dados da literatura.

Note que a curva FCC teve uma variação de momento significativamente menor que a curva ZFCW, indicando menor blindagem quando se penetra o estado superconductor com o campo já aplicado. Isso demonstra o estado diamagnético na fase superconductor.



Rede de Vórtices Supercondutores

Para realizar a análise da rede de vórtices, utilizei dados de outro material, pois não obtive um espectro completo do MgB_2 no estado supercondutor, o qual deverá ser feito futuramente. Na figura 4, estão os respectivos espectros acima e abaixo de T_c de uma amostra de $CeCoIn_5$, obtidos anteriormente pelo nosso grupo.

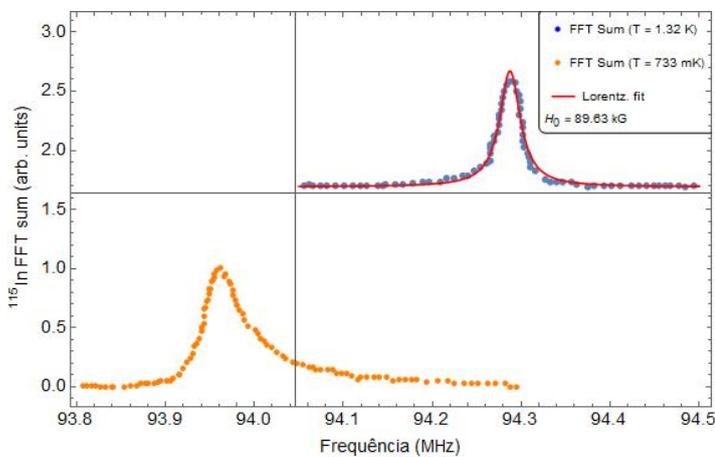
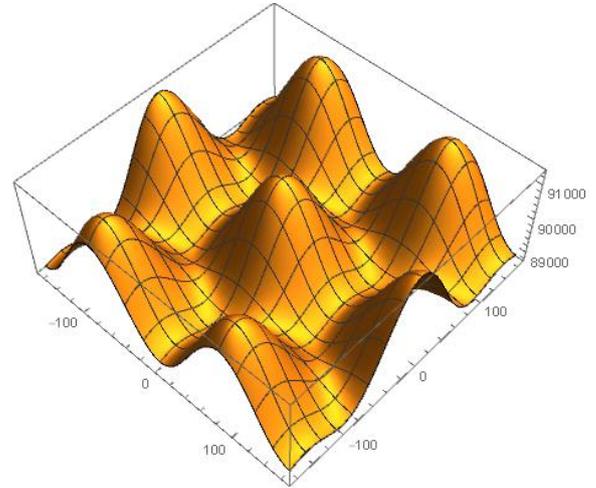


Figura 4: Espectro com ajuste do estado normal, $T = 1.32$ K, (pontos azuis e curva vermelha) e espectro na fase supercondutora, $T = 733$ mK (pontos laranjas)

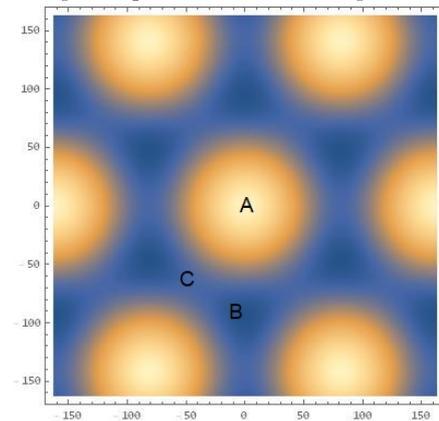
O espectro no estado normal foi ajustado por uma curva Lorentziana da forma:

$$y(x) = \frac{0.0567}{4(x - 94.2874)^2 + 0.0282^2} \quad (5)$$

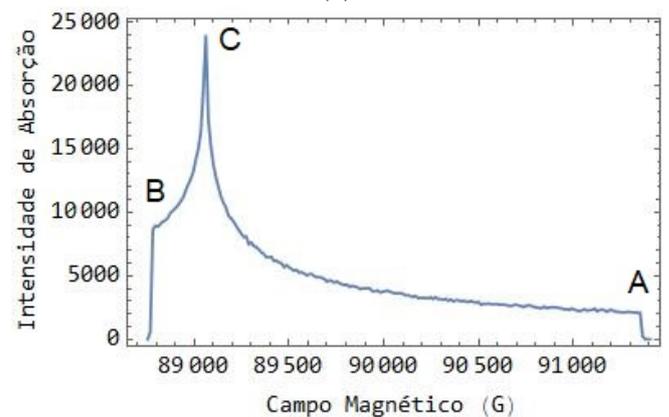
Os resultados obtidos a partir da simulação da rede de fluxóides estão na figura 5a, com os valores iniciais de $B_0 = 89.626$ kG, $\xi = 52.3702$ Å e $\lambda = 100$ Å. Na figura 5a, há o resultado do gráfico 3D da distribuição de campo interno, evidenciando a rede de vórtices. No estado misto, o campo magnético externo consegue penetrar o supercondutor em fluxos quantizados, formando a rede de linhas de fluxo (*flux lattice lines* - FLL). Os vórtices são as supercorrentes resultantes do campo que penetra perpendicularmente a superfície do supercondutor. Portanto, nesse gráfico, os picos são os centros dos vórtices.



(a) Campo magnético interno do supercondutor



(b)



(c)

Figura 5: Resultados da simulação de uma rede de fluxóides: (a) Campo magnético interno do supercondutor; (b) Densidade de campo magnético, da figura 5a; (c) Distribuição de campo interno em um supercondutor

Ademais, o valor máximo de campo é de $B_{max} = 91.35$ kG e o mínimo é de $B_{min} = 88.77$ kG, conforme apontado pelas



letras A e B na figura 5b. O ponto A é o centro do fluxóide; o B, o ponto equidistante de três fluxóides próximos. O ponto de cela C do gráfico 5a trata-se do ponto equidistante entre dois fluxóides vizinhos e é onde ocorre a maior absorção de campo. Isso é apontado na figura 5c.

Uma vez feita essa simulação, foi feita a convolução discreta dos dados da figura 5c com os dados da figura 4. Essa convolução foi graficada juntamente com o espectro abaixo de T_c (curva laranja, figura 4), de modo a comparar ambas as curvas (Figura 6).

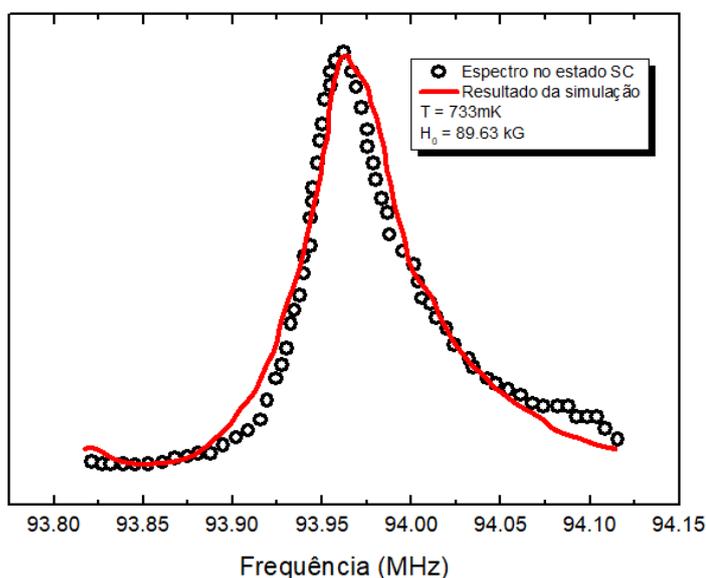


Figura 6: Espectro de NMR de CeCoIn_5 (no sítio do ^{115}In) abaixo de T_c (pontos pretos), com o resultado da convolução dos dados acima de T_c com o espectro acima de T_c (linha vermelha)

Com base nessa simulação preliminar, obtêm-se os comprimentos de penetração e de coerência são de fato $\xi = 52.3702 \text{ \AA}$ e $\lambda = 100 \text{ \AA}$ respectivamente. Ademais, vê-se que, de fato, trata-se de uma rede hexagonal de vórtices, visto que toda a simulação foi feita baseada nessa consideração.

Apoio e Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao programa CNPq/PIBIC pelo financiamento do projeto de pesquisa, assim como aos colegas Paulo Menegasso e Davi Zau pelas orientações e acompanhamentos na parte experimental de ressonância, e ao meu orientador Prof. Dr. Ricardo Urbano pelos ensinamentos, discussões e pelo constante incentivo e estímulo para me levar a aprender cada vez mais.

Referências

- [1] S. Strässle, J. Roos, M. Mali, H. Keller, and J. Karpinski, “ ^{115}In nmr study of single-crystal MgB_2 in the normal conducting phase,” *Physica C: Superconductivity*, vol. 466, no. 1-2, pp. 168–173, 2007.
- [2] M. Eisterer, “Magnetic properties and critical currents of MgB_2 ,” *Superconductor Science and Technology*, vol. 20, no. R47, 2007.
- [3] C. P. Slichter, *Principles of magnetic resonance*. Springer Science & Business Media, 2013, vol. 1.
- [4] R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, Y. Kopelevich, N. O. Moreno, and J. L. Sarrao, “Field distribution and flux-line depinning in MgB_2 ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 89, p. 087602, Aug 2002.