

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**A CORRELAÇÃO ENTRE IRREVERSIBILIDADE MAGNÉTICA E
RESISTÊNCIA ELÉTRICA NULA EM MONOCRISTAIS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
DOPADOS QUIMICAMENTE ¹**

Daniela Goetzke Macedo

Dissertação realizada sob a orientação do
Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira e
apresentada ao Instituto de Física e
Matemática da UFPel em preenchimento
parcial dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Física.

Pelotas, novembro de 2014

¹ Trabalho financiado pela CAPES

Dedico este trabalho aos meus pais
Carlos Alberto Macedo e Leni Macedo

Agradecimentos

- Primeiramente a Deus por me amparar em todos os momentos da minha vida e me guiar sempre pelo melhor caminho.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira, pela amizade, confiança, aprendizado e dedicação para a concretização deste trabalho.
- A CAPES, pelo financiamento desta pesquisa.
- Aos meus pais, Carlos Alberto e Leni, pelo amor, incentivo e compreensão. Eles são o alicerce para tudo que construo na minha vida.
- Ao meu noivo, Fabio Popping, pelo amor, carinho, companheirismo, apoio incondicional e compreensão diante de minhas ausências devido à realização deste trabalho.
- As minhas primas, Marciele e Andreza, e ao compadre Leandro pelas boas risadas e momentos de descontração entre um estudo e outro.
- Aos demais familiares, pelo simples fato de estarem apostos para auxiliarem em qualquer momento e em qualquer situação.
- Aos meus colegas de graduação e mestrado, em especial a Catiane, o Dudu e a “pequenina” Lutiene, parceiros para todas as horas.
- A todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento e concretização desta dissertação.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos

não é senão uma gota de água no mar.

Mas o mar seria menor se lhe faltasse esta gota”

Madre Teresa de Calcutá

Resumo

A presente dissertação consiste na realização um estudo experimental de magnetometria DC e resistividade elétrica AC sobre os efeitos da substituição de até 10% do Y por Ca no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre a correlação entre as temperaturas de irreversibilidade magnética, $T_{\text{irr}}(H)$ e resistência elétrica nula, $T_0(H)$. Os monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0,01$ e $0,1$) foram crescidos pela técnica de auto-fluxo e as medidas de magnetização DC e magnetoresistência AC foram realizadas com os auxílios de um SQUID e de um PPMS onde $H \leq 50\text{kOe}$ foram aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais. A transição magnetoresistiva da amostra McCa1% exibiu um caráter fortemente inomogêneo o qual não se mostrou tão intenso para a amostra McCa10%, sendo esta diferença atribuída ao caráter subdopado em oxigênio da amostra McCa1%. A linha de irreversibilidade magnética (LIM) das amostras dopadas mostraram-se dominadas pela dinâmica de vórtices de Josephson para $H \leq 1\text{kOe}$ e pela dinâmica de vórtices de Abrikosov quando $H > 1\text{kOe}$ foram aplicados. Desta forma, o comportamento da LIM para $H \leq 1\text{kOe}$ é interpretado pelo modelo de vidro superconductor levando em consideração a analogia com a irreversibilidade magnética dos vidro de spin. Por outro lado, para $H > 1\text{kOe}$ o comportamento da LIM passa a ser descrito pelo modelo “flux creep” gigante comportamento esse que foi reproduzido de todo o diagrama H - T do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (McY). Nas amostras dopadas a correlação entre $T_{\text{irr}}(H)$ e $T_0(H)$ mostrou-se discordante para $H \leq 5\text{kOe}$. Este comportamento sugere que estas temperaturas dependam de diferentes partes da amostra, ou seja, enquanto $T_{\text{irr}}(H)$ depende da interconectividade dos anéis de regiões superconductoras, $T_0(H)$, por sua vez, depende da percolação das estruturas anteriores ao longo da seção transversal dos monocristais. Por outro lado, $T_{\text{irr}}(H)$ e $T_0(H)$ mostram-se coincidentes para $H > 5\text{kOe}$ o que está de acordo com a preponderância da dinâmica de Abrikosov para este patamar de campo magnético aplicado.

Palavras-chave: Monocristais supercondutores inomogêneos; Dinâmica de Vórtices; Temperatura de Irreversibilidade Magnética; Temperatura de resistência elétrica nula.

Abstrat

At this work is conducted an experimental study of dc magnetometry and ac electrical resistivity about the effects of substitution of Y for Ca up to 10% in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ structure on the magnetic irreversibility, $T_{\text{irr}}(H)$ and zero electric resistance, $T_0(H)$ temperatures. The $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0, 0,01 \text{ e } 0,1$) single crystals were prepared by self flux technique and the dc magnetization and magnetoresistance measurements were conducted respectively with a SQUID and a PPMS measurement systems. Magnetic fields up to 50kOe were applied parallel to the c axis of single crystals. The magnetoresistance transition of the McCa1% sample displayed a strong inhomogeneous character which was not reproduced to the McCa10% sample. The observation of this particular character to the McCa1% sample was attributed to the possible underdoped oxygen level of its structure. The magnetic irreversibility line (MIL) behavior of doped samples at the H - T diagram was characterized by predominance of the Josephson vortices dynamic to $H \leq 1\text{kOe}$ and to $H > 1\text{kOe}$ the MIL was ruled by the Abrikosov vortices dynamic. In this scenario the MIL behavior to $H \leq 1\text{kOe}$ is interpreted by the superconducting glass model take into account the spin glass magnetic irreversibility analogy. In contrast, the MIL behavior to $H > 1\text{kOe}$ is described by the giant flux creep (gfc) model. The gfc model was applied to the MIL interpretation of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (McY) singlecrystal in its H - T diagram entirety. In the doped samples the $T_{\text{irr}}(H)$ and $T_0(H)$ correlation has been shown discordant to $H \leq 5\text{kOe}$. This particular behavior suggests that these temperatures depend of different parts of sample as could be expected to a granular superconductor when the $T_{\text{irr}}(H)$ is ruled by the interconnectivity established between the superconducting regions (grains) of the sample and the $T_0(H)$ is ruled by the percolation of superconducting grains arrays over of cross section area of the sample. In contrast, the $T_{\text{irr}}(H)$ and $T_0(H)$ are identical to $H > 5\text{kOe}$ what agrees to Abrikosov vortices dynamics preponderance on the high magnetic field regime.

Key words: Inhomogeneous superconductors single crystals; Vortex dynamics; Magnetic irreversibility temperature; Zero electric resistance temperature.

Lista de Figuras

1.1	Diagrama H - T para um supercondutor do tipo II.....	18
1.2	Esquemática da estrutura de um vórtice comparado a um microtornado.....	19
1.3	Esquemática da estrutura de um vórtice com as grandezas físicas...20	
1.4	Representação dos vórtices de Abrikosov e de Josephson para um supercondutor granular clássico.....	21
1.5	Características da transição resistiva $\rho(H,T)$ e da derivada $d\rho(H,T)/dT$ para os monocristais de YBCO-puro e YBCO(Zn).....	23
1.6	Diagrama H - T de um supercondutor do tipo II.....	25
1.7	Determinação da $T_{irr}(H)$ a partir da sobreposição das curvas de magnetização “field cooled coling”, $MFCC(T)$ e “zero field cooled”, $MZFC(T)$ para a amostra McCa1%.....	26
1.8	Determinação experimental da LIM para o $La_2BaCuO_{4-\delta}$	28
1.9	LIM para seis estados diferentes de concentração de vacâncias de oxigênio para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	29
1.10	Curvas de $\Delta M = MZFC(T) - MFCC(T)$ para $H \leq 5000$ Oe de uma amostra supercondutora policristalina de $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$	30
1.11	Comportamento apresentado pela LIM para amostra de $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ juntamente com os ajustes das leis de potências AT e GT.....	31
1.12	Ajustes das leis de potências “flux creep gigante” (gfc Fit), AT e GT para um monocristal de $YBa_2Cu_{2.97}Zn_{0.03}O_{7-\delta}$ e para um policristal de $YBa_{1.75}Sr_{0.25}Cu_3O_{7-\delta}$	33
1.13	Ajuste da lei de potência FCG (fc) para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro.....	34
1.14	Correlação entre a linha de irreversibilidade magnética e os pontos de resistência elétrica nula para uma amostra monocristalina dopada com Zn ($YBa_2Cu_{2.97}Zn_{0.03}O_{7-\delta}$).....	36
2.1	Estrutura cristalina do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	38
2.2	Percentual de localização dos átomos de Ca em função da profundidade em uma interface de um bicristal.....	40
2.3	O comportamento de $T_c(\delta)$ para o composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	41

2.4	Valores de $T_c(x)$ para amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	42
2.5	Transição resistiva do monocristal SCr1 para os valores de campo e configurações de campo-corrente.....	43
2.6	Comportamento da transição resistiva de um monocristal $Y_{0,88}Ca_{0,12}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	44
2.7	Comportamentos apresentados pela LIM de um monocristal de $Y_{0,98}Ca_{0,02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e um policristal de $Y_{0,95}Ca_{0,15}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	46
2.8	Campos magnéticos de irreversibilidade magnética para os monocristais de $Y_{0,88}Ca_{0,12}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	47
2.9	Campos magnéticos de irreversibilidade magnética para os monocristais de $Y_{0,88}Ca_{0,12}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ normalizados em termos de T/T_c	48
3.1	Tratamento térmico para crescimento dos monocristais.....	51
3.2	Processo de oxigenação do monocristal.....	52
3.3	Diagrama esquemático para a técnica de difração de raios-X.....	53
3.4	Esquematização fenomenológica da difração de raios-X para um monocristal.....	54
3.5	O magnetômetro SQUID e suas componentes.....	56
3.6	Esquematização da implantação de contatos na amostra para realização das medidas de magnetoresistência elétrica.....	59
3.7	Ilustração esquemática do dewar que compõe o PPMS.....	60
3.8	Ilustração da estrutura e componentes internos do PPMS e da região interna da bobina supercondutora.....	61
4.1	Imagem da superfície dos monocristais McY (esquerda) e McCa10% (direita) obtidas a partir da técnica de MLP.....	63
4.2	O DRX das amostras McY, McCa1% e McCa10%.....	64
4.3	A determinação de T_c para as amostras McY, McCa1% e McCa10% submetidas a $H = 50$ e aplicado paralelamente ao eixo c.....	66
4.4	Curvas de resistividade $\rho(H, T)$ e suas respectivas $d\rho(H, T)/dT$ para as amostras McY, McCa1% e McCa10%.....	66
4.5	Curvas de magnetoresistência $R(H, T)$ para as amostras monocristalinas McY, McCa1% e McCa10% juntamente com suas respectivas derivadas $dR(H, T)/dT$	69
4.6	Critério experimental adotado para determinação de $T_{irr}(H)$	70

4.7	Critério experimental adotado para a determinação da temperatura $T_0(H)$ proveniente da curva $R(H, T)$, empregando a curva de $dR(H, T)/dT$	71
4.8	Valores de $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ obtidos quando $H \leq 10kOe$ são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McY.....	73
4.9	Diagrama $H-T$ para a amostra McY.....	74
4.10	Valores de $T_{irr}(H)$, $T_{irr}^W(H)$, $T_{irr}^S(H)$ e $T_0(H)$ obtidos quando $H \leq 10kOe$ são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McCa1%.....	76
4.11	Valores de $T_{irr}(H)$, $T_{irr}^W(H)$, $T_{irr}^S(H)$ e $T_0(H)$ obtidos quando $H \leq 10kOe$ são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McCa1%.....	77
4.12	Diagrama $H-T$ para a amostra McCa1%.....	79
4.13	Valores de $T_{irr}(H)$ obtidos quando $H \leq 10kOe$ são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McCa10%.....	81
4.14	Diagrama $H-T$ para a amostra McCa10%.....	82
4.15	LIM normalizada em termos de $T_{irr}(H).T_{irr}(0)^{-1}$ para as amostras McY, McCa1% e McCa10%.....	84

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros da cela unitária, ortorrombicidade $(b-a)/(b+a)$ e $T_c(K)$ para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopados com Ca.....	39
2.2	Monocristais de $Y_{0,88}Ca_{0,12}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de $(7-\delta)$ para regimes overdopados até optimamente dopados.....	47
4.1	Dimensões das amostras utilizadas neste trabalho.....	63
4.2	Valores do parâmetro de rede c para as amostras McY, McCa1% e McCa10%.....	65
4.3	Valores estimados para a variação do conteúdo de oxigênio $(7-\delta)$ nas amostras monocristalinas McY, McCa1% e McCa10%.....	67
4.4	Valores dos parâmetros de ajuste α , H_0 e $T_{irr}(0)$ para os regimes FCG, GT e AT determinados para as amostras McY, McCa1% e McCa10%.....	83

Lista de abreviaturas e siglas

- \vec{A} - Vetor potencial vetor
- a, b, c - Parâmetros de rede
- \vec{B} - Vetor indução magnética
- DC - Corrente contínua
- \vec{H} - Vetor campo magnético
- $H_{C1}(T)$ - Campo crítico inferior
- $H_{C1J}(T)$ - Campo crítico inferior de Josephson
- $H_{C2}(T)$ - Campo crítico superior
- $H_{C2J}(T)$ - Campo crítico superior de Josephson
- $H_{irr}(T)$ - Campo de irreversibilidade magnética em uma temperatura T
- $H_{irr}(0)$ - Campo de irreversibilidade magnética em uma temperatura T_0
- HTSC – Supercondutor de alta temperatura crítica (sigla em inglês)
- h, k, l - Índices de Müller
- j_s - Supercorrente de blindagem
- LIM – Linha de irreversibilidade magnética
- n_s - Densidade de superpartículas
- T_C - Temperatura crítica de transição
- T_P - Temperatura de pareamento
- T_0 - Temperatura de resistência elétrica nula
- $T_{irr}(H)$ - Temperatura de irreversibilidade magnética em um campo H
- $T_{irr}(0)$ - Temperatura de irreversibilidade magnética em um campo $H=0$
- $T_{irr}^W(H)$ - Temperatura de irreversibilidade magnética fraca
- $T_{irr}^S(H)$ - Temperatura de irreversibilidade magnética forte
- λ – Comprimento de penetração
- ξ - Comprimento de coerência
- ψ - Parâmetro de ordem supercondutor

SUMÁRIO

<i>Introdução</i>	14
<i>Capítulo 1 - Propriedades Fundamentais do Estado Misto de Supercondutores Inomogêneos</i>	17
1.1 <i>Supercondutores de tipo II: concepções básicas</i>	17
1.1.1 <i>Diagrama H-T: o estado misto</i>	18
1.1.2 <i>Vórtices: estrutura e dinâmica</i>	19
1.1.3 <i>Supercondutores inomogêneos: aspectos gerais</i>	20
1.2 <i>Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM)</i>	24
1.2.1 <i>Aspectos Gerais</i>	24
1.2.2 <i>Modelos Teóricos</i>	26
1.2.2.1 <i>O modelo vidro supercondutor: analogia com sistemas magnéticos</i>	27
1.2.2.2 <i>O modelo de “flux creep” gigante</i>	32
1.3 <i>Correlação entre as temperaturas de irreversibilidade magnética e de resistência elétrica nula</i>	34
<i>Capítulo 2 - O Efeito da Dopagem com Cálcio em algumas das propriedades supercondutoras do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$</i>	37
2.1 <i>Propriedades Estruturais</i>	37
2.2 <i>O Comportamento da Temperatura da Transição Supercondutora (T_c)</i>	40
2.3 <i>Aspectos Gerais das Propriedades Elétricas e Magnéticas do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$</i>	43
2.3.1 <i>Transição Resistiva</i>	43
2.3.2 <i>Irreversibilidade Magnética</i>	45
<i>Capítulo 3 – Produção de Amostras, Equipamentos e Técnicas Experimentais</i>	50
3.1 <i>Produções dos Monocristais</i>	50
3.2 <i>Análise Estrutural das Amostras</i>	52
3.2.1 <i>A Técnica de Raios-X (DRX)</i>	52
3.2.2 <i>Microscopia de Luz Polarizada (MLP)</i>	55
3.3 <i>As Técnicas de Magnetização DC e Transporte Elétrico AC</i>	55
3.3.1 <i>Magnetização DC</i>	55

3.3.1.1	O Magnetômetro SQUID.....	55
3.3.1.2	Procedimento de Medida.....	57
3.3.2	Magnetoressistência AC.....	58
3.3.2.1	Implantação dos Contatos Elétricos.....	58
3.3.2.2	O PPMS.....	59
3.3.2.3	Procedimento de Medida.....	61
Capítulo 4 – Resultados Experimentais: apresentação, análise e discussões..		62
4.1	Análise Estrutural.....	62
4.1.1	Microscopia de Luz Polarizada (MLP).....	62
4.1.2	Difração de Raio-X (DRX).....	64
4.1.3	Caracterização de T_c	65
4.2	Caracterização da transição magnetoressistiva.....	68
4.3	A Determinação das temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$	70
4.4	Medidas de magnetização DC e magnetoressistência elétrica AC: apresentação e análise.....	72
4.4.1	Amostra McY.....	72
4.4.2	Amostra McCa1%.....	74
4.4.3	Amostra McCa10%.....	80
4.5	Discussão dos Resultados.....	85
4.5.1	Caracterização Estrutural e Transição Supercondutora.....	85
4.5.2	Irreversibilidade Magnética.....	86
4.5.3	Correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$	91
Conclusões.....		94
Referências.....		97

Introdução

Os monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de melhor qualidade são definidos como supercondutores homogêneos. Entretanto, a grande maioria dos materiais supercondutores é classificada como estruturalmente inhomogênea.^[8,9,16,35] Este fato está diretamente relacionado a alterações no parâmetro de ordem supercondutor, $\psi(\vec{r})$ o qual é penalizado principalmente pela simples presença de defeitos intrínsecos na rede cristalina do material. No caso específico dos monocristais esta estrutura de defeitos pode causar distorções junto a rede cristalina colaborando para a promoção de uma distribuição inhomogênea do conteúdo de oxigênio ao longo da estrutura do monocristal fazendo com que este venha a apresentar propriedades elétricas e magnéticas de um supercondutor inhomogêneo usual.^[16,19,22]

Os supercondutores do tipo II, como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, além do estado Meissner e do estado normal apresentados pelos supercondutores do tipo I, são caracterizados por apresentarem um estado misto no seu diagrama $H-T$. Neste estado os vórtices interagem entre si e com os possíveis defeitos da sua estrutura que, na maioria das vezes funcionam como centros aprisionadores (“flux pinning”) para os vórtices. Quando os mecanismos de “flux pinning” encontram-se ativos a rede de vórtices é aprisionada por esses e o transporte de corrente através do material é não dissipativo. Por outro lado, quando a interação anterior não for relevante os vórtices movimentam-se livremente no estado misto resultando num transporte de corrente elétrica dissipativo.^[3,4,9]

Uma das maneiras de pesquisar os efeitos provenientes das inhomogeneidades do estado supercondutor que afetam as propriedades magnéticas e elétricas em supercondutores monocristalinos é superpor as temperaturas de irreversibilidade magnética, $T_{\text{irr}}(H)$ e de resistência elétrica nula, $T_0(H)$ ao longo do diagrama $H-T$ desses materiais para analisar o comportamento destas.^[4,7-9] A $T_{\text{irr}}(H)$ pode ser obtida de maneira bastante precisa a partir da execução de medidas de magnetização ou magnetoresistividade, sendo esta última técnica também empregada para a determinação de $T_0(H)$.

De acordo com alguns trabalhos listados na literatura,^[4,7-9] a disposição dos dados de $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ deve ser coincidente para supercondutores homogêneos ao longo de toda a extensão do diagrama $H-T$ ao passo que para supercondutores inhomogêneos, esta coincidência não é verificada para a região do diagrama $H-T$ onde a dinâmica de fluxo magnético de Josephson prepondera (baixos campos magnéticos).

Diante da perspectiva de caracterizar e compreender qual o papel que desempenham as inhomogeneidades estruturais sobre as propriedades elétricas e magnéticas de supercondutores monocristalinos da família $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, formando um quadro de caracterização sobre este tema, é que nos motivamos a preparar monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0; 0,01$ e $0,1$) e pesquisar a correlação entre as temperaturas de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$ e de resistência elétrica nula, $T_0(H)$ ao longo do diagrama $H-T$ quando $H \leq 50kOe$ são aplicados paralelamente ao eixo c dos monocristais.

Deste modo, esta dissertação está estruturada da seguinte maneira:

Capítulo 1

Nesta seção será fornecido o embasamento teórico fundamental referente à dinâmica de fluxo nos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) dando ênfase aos modelos teóricos empregados na interpretação da linha de irreversibilidade magnética (LIM). Além da particularização das propriedades elétricas e magnéticas de supercondutores inhomogêneos.

Capítulo 2

Neste será apresentado as principais implicações da substituição parcial do Y por Ca para algumas das propriedades estruturais, magnéticas e elétricas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Capítulo 3

Aqui serão discutidos os métodos e técnicas empregadas na preparação e análise estrutural das amostras monocristalinas em conjunto com os equipamentos e processos experimentais adotados nas medidas de magnetização e magnetoresistência elétrica das amostras pesquisadas neste trabalho.

Capítulo 4

Nesta seção da dissertação serão apresentados os resultados provenientes da aplicação das técnicas de caracterização estrutural magnética e elétrica empregadas na determinação do comportamento da LIM e da correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ para as amostras pesquisadas neste trabalho. Neste ainda serão apresentadas a análise e a discussão desses resultados que quando aplicável se dará em termos dos modelos teóricos vigentes.

Por fim, são colocadas as principais conclusões deste estudo experimental.

Capítulo 1 - Propriedades Fundamentais do Estado Misto de Supercondutores Inomogêneos

Neste capítulo será apresentada a fundamentação teórica necessária para a compreensão das propriedades elétricas e magnéticas fundamentais dos supercondutores inomogêneos do tipo II.

1.1 Supercondutores de tipo II: concepções básicas

A fenomenologia do estado supercondutor de um material do tipo II pode ser compreendida a partir da aplicação da teoria de Ginzburg-Landau (teoria G-L).^[1] De acordo com esta teoria o comportamento da densidade de superpartículas, $n_s(\vec{r})$ pode ser expresso em termos do conceito do parâmetro de ordem supercondutor, $\psi(\vec{r})$ o qual se relaciona com $n_s(\vec{r})$ segundo com o que determina a Equação 1.1.

$$n_s(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (1.1)$$

Por outro lado, segundo a teoria G-L, $\psi(\vec{r})$ representa uma função de onda complexa, denominada de parâmetro de ordem supercondutor a qual encontra-se relacionada aos pares de Cooper. Esta é expressa pela Equação 1.2.

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 e^{i\phi(\vec{r})} \quad (1.2)$$

Na equação (1.2) $|\psi(\vec{r})|^2$ e $\phi(\vec{r})$ representam respectivamente a amplitude e a fase da função de onda em questão. Além da dependência da posição, $\psi(\vec{r})$ também se mostra fortemente dependente do campo magnético, H e da temperatura, T onde $\psi(\vec{r}, T) = 0$ para $T > T_c$ e $\psi(\vec{r}, T) \neq 0$ para $T < T_c$.^[2] Desta forma, os efeitos provenientes de um estado supercondutor inomogêneo podem ser tratados em termos de como são afetadas a amplitude e a fase do parâmetro de ordem supercondutor.

1.1.1 Diagrama H - T : o estado misto

O diagrama H - T visualizado na figura 1.1 representa o comportamento magnético de um supercondutor do tipo II quando submetido à aplicação de campos magnéticos suficientes para que a transição normal-supercondutora seja efetuada.^[3]

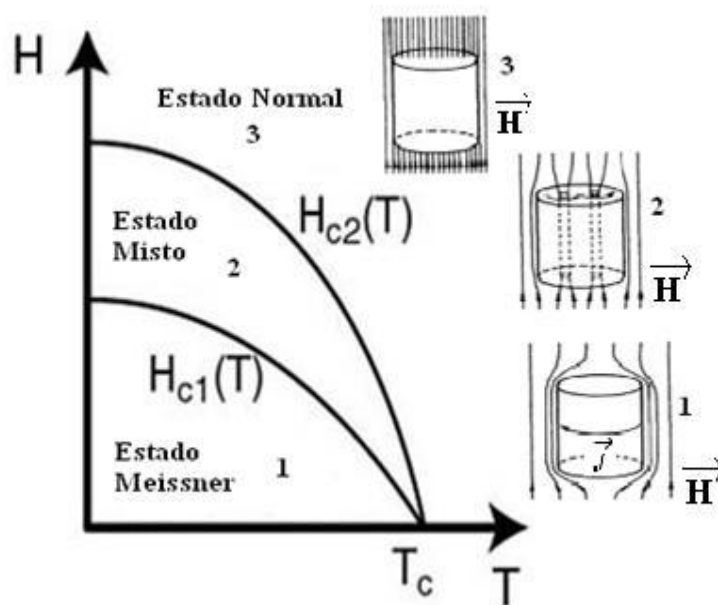


Figura 1.1 – Diagrama H - T para um supercondutor do tipo II.^[4]

O diagrama H - T da figura 1.1 é subdividido em três estados distintos os quais são delimitados pelos campos críticos inferior [$H_{c1}(T)$] e superior [$H_{c2}(T)$]. No estado Meissner [$H < H_{c1}(T)$], o material exibe diamagnetismo perfeito, ou seja, ele se magnetiza de modo a estabelecer uma blindagem magnética que impeça a penetração do campo magnético para o seu interior. Nesta região do diagrama H - T o material caracteriza-se por apresentar resistência elétrica nula. A região 2 do diagrama, delimitada por $H_{c1}(T) < H < H_{c2}(T)$ recebe a denominação de estado misto. Nessa, o efeito Meissner torna-se incompleto, ou seja, o campo magnético penetra o material se estabelecendo no seu interior na forma de linhas de fluxo magnético blindadas por vórtices de supercorrentes.^[3] Tal configuração recebe a denominação de *fluxóides* ou simplesmente *vórtices*. A estrutura do vórtice será abordada em maiores detalhes na próxima seção deste texto. Portanto, o estado misto do diagrama H - T da figura 1.1 é caracterizado essencialmente pela coexistência, no interior

do material, de regiões supercondutoras e normais nas quais os vórtices se estabeleceram. À medida que H se aproxima de $H_{c2}(T)$ a densidade de vórtices no interior do supercondutor aumenta até que seja atingido um número suficiente desses que permita que a percolação dos seus núcleos se estenda através de todo o material. Na condição anterior ocorre a transição para o estado normal em $H = H_{c2}$ conforme idealiza a região 3 da figura 1.1 para $H > H_{c2}(T)$.

1.1.2 Vórtices: estrutura e dinâmica

A figura 1.2(a) ilustra a esquematização da estrutura de um vórtice de um micro-tornado ao passo que a figura 1.2(b) apresenta seu análogo na fase mista de um supercondutor.^[5]

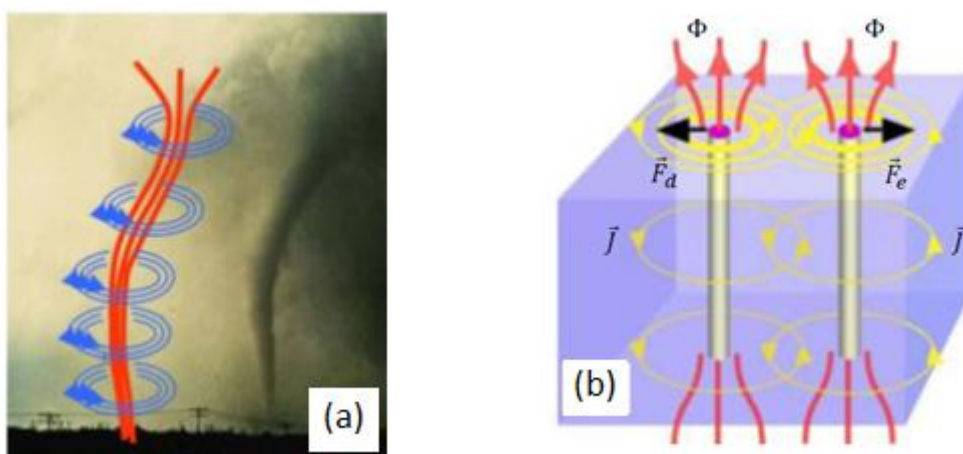


Figura 1.2 – (a) Estrutura de um vórtice formado a partir de um microtornado.^[3] (b) Estrutura de um vórtice na fase mista de um supercondutor.^[5]

Conforme abordado anteriormente a estrutura dos vórtices no estado misto de supercondutores é basicamente constituída por um núcleo o qual é preenchido por uma quantidade de fluxo igual a um quantum de fluxo magnético, ϕ_0 . Esse núcleo é blindado por uma densidade de supercorrente, \vec{j}_s , conforme idealiza a representação esquemática das figuras 1.2(b) e 1.3. Em particular, na figura 1.3 encontra-se ilustrada a relação da estrutura física de um vórtice com algumas das grandezas fundamentais do estado supercondutor como: o comprimento de coerência de Ginzburg-Landau, ξ o comprimento de penetração, λ e a densidade de superpartículas, n_s .

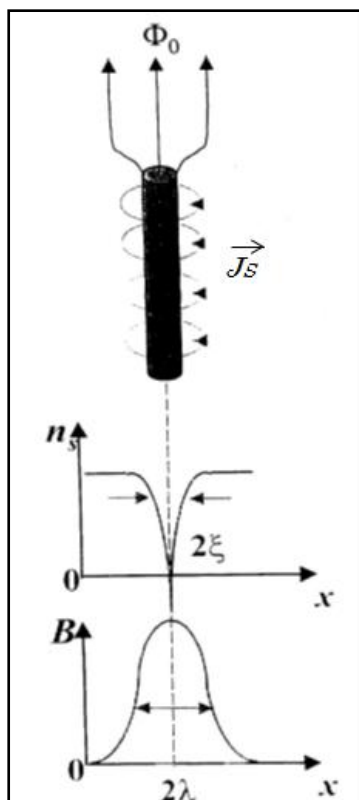


Figura 1.3 – Esquemática da estrutura de um vórtice onde grandezas físicas como a densidade de superpartículas n_s , os comprimentos de coerência ξ e de penetração λ encontram-se em destaque.^[3]

É possível verificar a partir da figura 1.3 que o raio do vórtice aproximadamente equivale a ξ o qual pode ser fenomenologicamente concebido como o parâmetro que mensura a variação espacial de n_s em torno do núcleo do vórtice. Por outro lado, λ pode ser interpretado como o parâmetro que mensura a variação local apresentada pelas supercorrentes que blindam o campo magnético em torno do núcleo do vórtice. Nos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), ξ assume valores entre 10 e 20Å^[3] ao passo que λ assume valores entre 1000 e 2000Å.^[3]

1.1.3 Supercondutores inomogêneos: aspectos gerais

Os supercondutores na sua grande maioria são sistemas inomogêneos e apresentam uma estrutura caracterizada pela existência de defeitos que podem se estender a níveis microscópico, mesoscópico ou macroscópico.^[6] Entre estes defeitos destacam-se: as vacâncias de oxigênio, as maclas, as deslocamentos, as falhas de empilhamento, as precipitações e etc.^[6,7] Tomando

como exemplo o supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a escala de desordem estrutural resultante da ação destes defeitos é da ordem de ξ o que colabora para a promoção do enfraquecimento local do parâmetro de ordem supercondutor, introduzindo assim um aspecto inomogêneo ao estado supercondutor desse material.^[6]

Na fase mista do diagrama H - T da figura 1.1, os vórtices comumente podem ser aprisionados pela ativação desta estrutura de defeitos, sendo esse processo denominado de “flux pinning”. Deste ponto de vista o acoplamento entre as regiões de um supercondutor inomogêneo onde $\psi(\vec{r}, T, B)$ encontra-se estabelecido se dá por meio do acoplamento Josephson.^[8] Durante esse acoplamento, sob condições específicas, ocorre o tunelamento dos pares de Cooper entre duas regiões supercondutoras distintas separadas por uma estreita barreira de material não supercondutor.^[3]

De acordo com o cenário descrito acima, pode-se afirmar que a dinâmica de vórtices num supercondutor fortemente inomogêneo deve-se essencialmente a coexistência das dinâmicas de fluxo magnético intragranular (Abrikosov) e intergranular (Josephson).^[3,6] A figura 1.4 ilustra esquematicamente a efetivação destas dinâmicas em um supercondutor granular clássico.^[9]

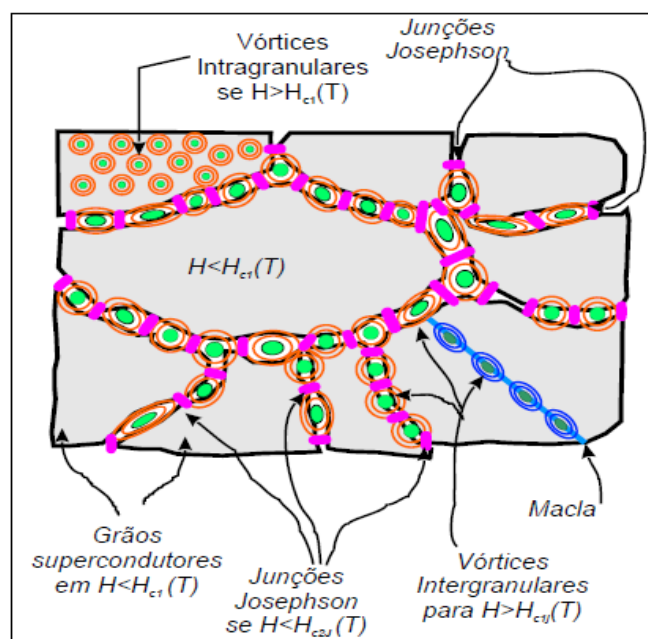


Figura 1.4 - Representação dos vórtices de Abrikosov (intragranulares) e de Josephson (intergranulares) para um supercondutor granular clássico.^[9]

Na figura 1.4, $H_{c1J}(T)$ e $H_{c2J}(T)$ são campos críticos os quais desempenham papéis semelhantes a $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$, porém relacionados à dinâmica dos vórtices de Josephson.^[3]

Em um supercondutor inomogêneo a penetração do campo magnético ocorrerá primeiramente naquelas regiões do material onde o parâmetro de ordem supercondutor encontra-se fragilizado. No caso de um supercondutor granular clássico, idealizado pela figura 1.4, esta penetração irá ocorrer primeiramente nas regiões intergranulares do material, uma vez que estas apresentam $H_{c1J}(T) < H_{c1}(T)$. O $H_{c1}(T)$ marca o estabelecimento da penetração do fluxo magnético em regiões do material nas quais o alcance do parâmetro de ordem supercondutor esteja bem definido (como no interior dos grãos supercondutores).^[3,6] Por outro lado quando $H \geq H_{c2J}(T)$ a dinâmica de Abrikosov (intragranular) passa a dominar uma vez que $H_{c2J}(T) \leq H_{c2}(T)$.^[3,6] É importante destacar que na dinâmica de Abrikosov os vórtices arranjam-se esquematicamente na forma de uma rede triangular ou hexagonal, como esquematizado na figura 1.4 em uma das regiões intragranulares da mesma.^[3]

Os efeitos das inomogeneidades na transição supercondutora de um material também podem ser verificados a partir da análise do comportamento da magnetoresistividade elétrica deste. Na figura 1.5 B-D estes efeitos encontram-se presentes nas curvas $\rho(H,T)$ e $d\rho(H,T)/dT$ de um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ ^[10] cujos comportamentos são contrastados com os obtidos para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, figura 1.5 A-C, tido como um supercondutor homogêneo.^[10]

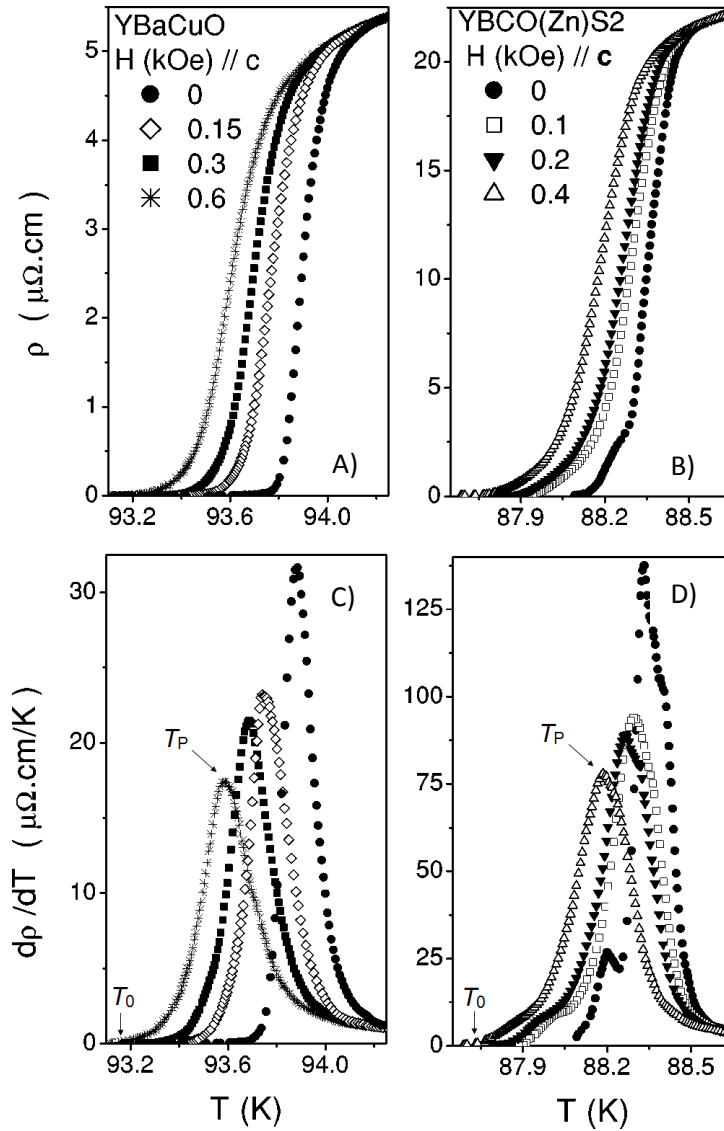


Figura 1.5 – Características da transição resistiva $\rho(H,T)$ e da derivada $d\rho(H,T)/dT$ dos monocristais de YBCO (A e C) e YBCO(Zn) (B e D). As setas indicam aproximadamente as temperaturas de pareamento, T_P e de resistência elétrica nula, T_0 . (Adaptado a partir do original).^[10]

Na figura 1.5 são identificadas duas temperaturas, $T_P(H)$ e $T_0(H)$. A temperatura $T_P(H)$ corresponde a $T_C(H)$ ao passo que a temperatura $T_0(H)$ corresponde à temperatura crítica de transição, $T_{C0}(H)$ a qual marca o estabelecimento do estado de resistência elétrica nula.^[10,11]

O comportamento apresentado pelas curvas $\rho(H,T)$ e $d\rho(H,T)/dT$ do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ da figura 1.5 é o esperado para um supercondutor homogêneo, ou seja, a transição para o estado supercondutor é caracterizada pela verificação de um único máximo nas curvas de $d\rho(H,T)/dT$, identificado por $T_P(H)$.

É possível também destacar-se que o comportamento da curva de $d\rho(H,T)/dT$ é aproximadamente simétrico tanto para $T > T_P(H)$ quanto para $T_0(H) < T < T_P(H)$ o que indica que a aplicação do campo magnético num supercondutor homogêneo afeta a transição resistiva para o estado supercondutor deste como um todo caracterizando desta forma a homogeneidade de sua propriedade elétrica.^[10]

Muito diferente é o comportamento apresentado pelas curvas $\rho(H,T)$ e $d\rho(H,T)/dT$ do monocristal dopado com Zn [YBCO(Zn)] onde é possível identificar que a transição normal-supercondutora deste monocristal ocorre em mais de uma etapa o que caracteriza a assinatura da transição resistiva de um supercondutor inomogêneo. Neste contexto a primeira etapa identificada por $T_P(H)$ marca o estabelecimento da supercondutividade nas regiões do material onde o parâmetro de ordem supercondutor encontra-se bem estabelecido. Por outro lado a manifestação de efeitos de inomogeneidade na transição resistiva é verificada durante a segunda etapa da transição localizada entre $T_P(H) < T < T_0(H)$ onde o comportamento das curvas de $\rho(H,T)$ e $d\rho(H,T)/dT$ mostra-se afetado pela aplicação do campo magnético comparado com o resultado anterior a aplicação de campo produz uma assimetria nas curvas $d\rho(H,T)/dT$ deslocando $T_0(H)$ para temperaturas inferiores a uma taxa superior a que afeta $T_P(H)$, produzindo assim um alargamento na faixa de temperaturas na qual a dinâmica desta transição é caracterizada pelos acoplamentos tipo Josephson. Quando $T \leq T_0(H)$, o material passa a apresentar um estado de coerência no qual a resistividade elétrica deste é nula sendo o transporte de corrente elétrica através desse não dissipativo.^[10,11]

1.2 Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM)

1.2.1 Aspectos Gerais

Em virtude da complexidade apresentada pelos mecanismos que regem a dinâmica de vórtices nos HTSC, o estudo do comportamento da LIM tem sido utilizado como uma ferramenta investigativa eficaz aplicada para a elucidação destes. Apesar da intensa pesquisa no tema, ainda não há um consenso em torno da formatação de um modelo teórico que consiga justificar o

comportamento apresentado pela LIM de supercondutores onde os aspectos de inhomogeneidade estrutural são relevantes. [3,6]

Nos supercondutores do tipo II a resposta magnética do material caracteriza-se por ser reversível acima da LIM e irreversível abaixo desta (veja Figura 1.6). [3,6,11] O regime reversível é marcado pela mobilidade da rede de vórtices em virtude da não operabilidade dos potenciais de “flux pinning”. Esta região da fase mista do diagrama $H-T$ recebe a denominação de líquido de vórtices. [3] Por outro lado, no regime irreversível, a movimentação de vórtices é restringida pela operância dos mecanismos de “flux pinning”. Esta região da fase mista recebe a denominação de sólido de vórtices. [3]

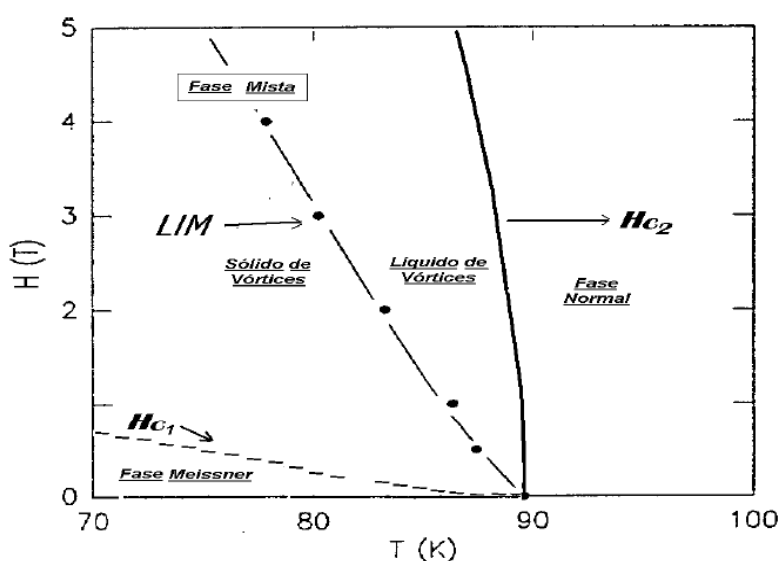


Figura 1.6 – Diagrama $H-T$ de um supercondutor do tipo II onde a LIM localizada na fase mista do material atua como fronteira entre as fases sólido e líquido de vórtices. [3]

A LIM de supercondutores pode ser determinada a partir do emprego de diferentes técnicas experimentais, [10] entretanto a maioria dos estudos experimentais presentes na literatura, determina o comportamento da LIM utilizando medidas de magnetização DC através dos protocolos “zero Field cooled” (ZFC) e “Field cooled colling” (FCC). [3,9-11] A temperatura de separação entre os comportamentos reversível e irreversível das magnetizações ZFC e FCC recebe a denominação de temperatura de irreversibilidade magnética $T_{irr}(H)$, conforme ilustra a figura 1.7 para uma amostra monocristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopada com 1% de cálcio (McCa1%). Nesta figura a diferenciação entre $T_{irr}(H)$ e $T_c(H)$ encontra-se em destaque. Maiores detalhes sobre as

medidas de magnetização dc e a determinação de $T_{irr}(H)$ empregados neste trabalho serão fornecidos no capítulo 3.

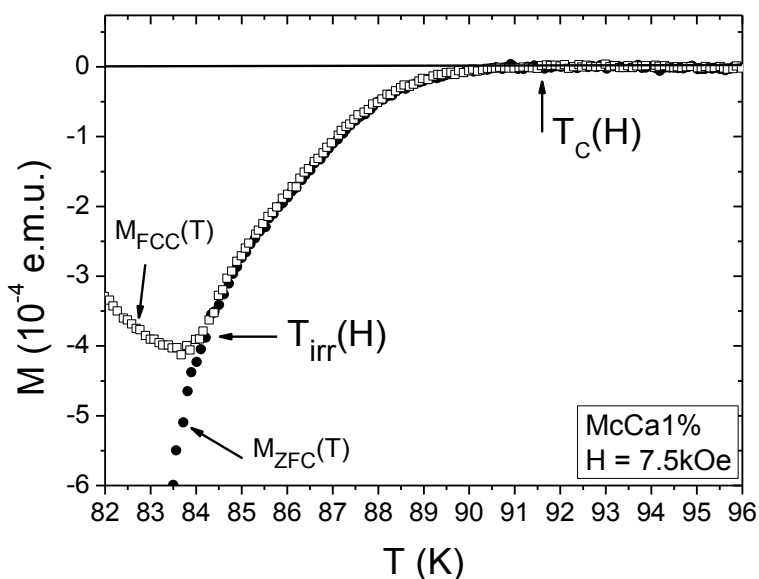


Figura 1.7 – Determinação da $T_{irr}(H)$ a partir da sobreposição das curvas de magnetização “field cooled coling”, $M_{FCC}(T)$ e “zero field cooled”, $M_{ZFC}(T)$ para a amostra McCa1%.

1.2.2 Modelos Teóricos

Nesta seção serão apresentados os principais modelos teóricos empregados na descrição do comportamento da LIM das amostras pesquisadas neste trabalho. A interpretação do comportamento da LIM nos HTSC na maioria das vezes se dá a partir da aplicação de cinco modelos teóricos, a saber: “flux creep” gigante,^[12] fusão de vórtices,^[13] vidro supercondutor,^[14] vidro de vórtices^[15] e vidro de Bose^[16]. Desses, apenas os três primeiros propõem que o comportamento da LIM seja descrito a partir do emprego da lei de potências expressa pela equação 1.3

$$H_{irr}(T) = H_0 \left[1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right]^\alpha \quad (1.3)$$

Na equação anterior $H_{irr}(T)$ e H_0 são respectivamente os campos magnéticos de irreversibilidade magnética em uma dada temperatura T e em T

= 0. O expoente α pode assumir os seguintes valores: 0,5; 1,5 e 2. A interpretação dos resultados experimentais obtidos para a LIM das amostras pesquisadas neste trabalho dar-se-a em termos dos modelos “flux creep” gigante e vidro supercondutor.

1.2.2.1 O modelo vidro supercondutor: analogia com sistemas magnéticos

O modelo de vidro supercondutor foi inicialmente adotado por Müller e colaboradores^[14] com o objetivo de descrever fenomenologicamente o comportamento da LIM no composto cerâmico supercondutor $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-\delta}$. Este modelo considera que a dinâmica de vórtices num arranjo de grãos supercondutores desordenados e fracamente acoplados está sujeito a efeitos de frustração e desordem em virtude da aplicação de campo magnético.^[14] O Hamiltoniano de tunelamento de pares^[3,9] empregado na interpretação desse processo prevê que não é possível encontrar uma configuração de fase que minimize simultaneamente as energias de acoplamento entre todos os pares de grãos supercondutores envolvidos. Este Hamiltoniano encontra-se representado na Equação 1.4, escrita a seguir:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{i,j}(\vec{r}_{i,j}, \vec{B}, T) \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \quad (1.4)$$

Onde $J_{i,j}$ é a energia de acoplamento entre os grãos i e j e $\theta_i - \theta_j$ é a diferença de fase do parâmetro de ordem G-L entre os respectivos grãos. Os deslocamentos de fase provocados em virtude da aplicação do campo magnético são dados pelos termos A_{ij} descritos na equação 1.5 a seguir

$$A_{i,j} = \frac{2\pi}{\varphi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (1.5)$$

Na equação anterior \vec{A} é o potencial vetor ao longo das ligações fracas entre os grãos i e j e φ_0 é o quantum de fluxo magnético.

Segundo este modelo a LIM representa um limite de separação entre a fase vidro supercondutor e um aglomerado de grãos desacoplados. A figura 1.8

apresenta o resultado obtido por Muller e colaboradores para a LIM do supercondutor $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-\delta}$ cujo comportamento foi ajustado pela lei de potências destacada na figura a seguir.

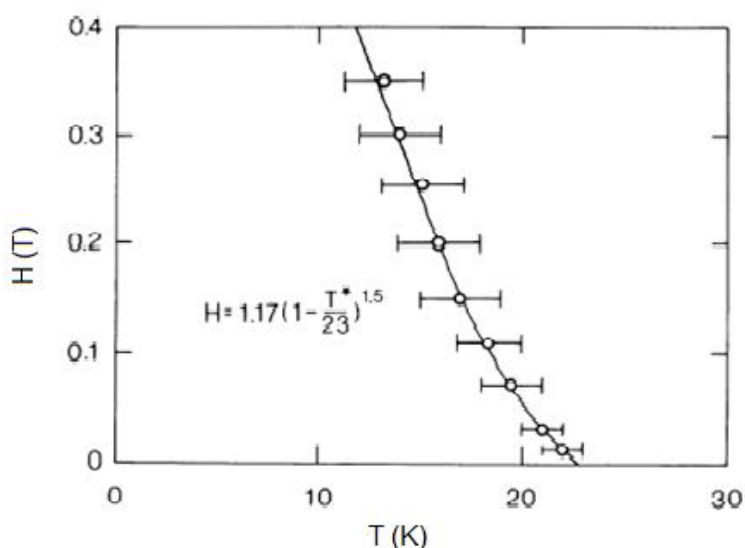


Figura 1.8 – O comportamento apresentado pela LIM da amostra $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-\delta}$.^[14]

De acordo com Müller e colaboradores a lei de potência utilizada na descrição do comportamento da LIM da amostra cerâmica de $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-\delta}$ assemelha-se ao comportamento tipo Almeida-Thouless [AT] observado para a LIM de sistemas magnéticos frustrados e desordenados, como os vidros de spin, no limite de baixos campos aplicados.^[17] Entretanto, a semelhança entre os comportamentos apresentados pela LIM dos vidros de spin e de supercondutores inomogêneos (granulares) não é observado apenas quando baixos campos magnéticos são aplicados. É por exemplo o que mostra a figura 1.9 para descrição da LIM do supercondutor policristalino $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[18] onde o comportamento desta foi pesquisado em função da concentração de vacâncias (δ).

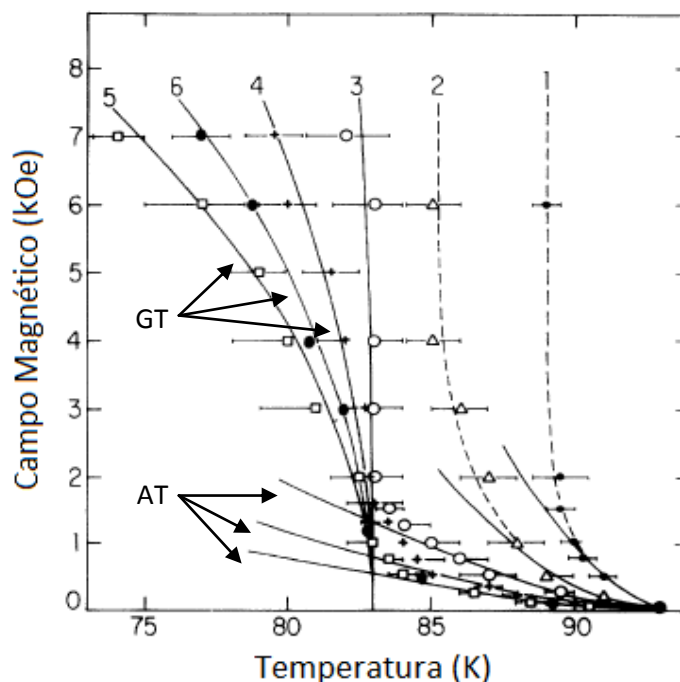


Figura 1.9 – O comportamento apresentado pela LIM para seis estados diferentes de concentração de vacâncias de oxigênio no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. As curvas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 foram obtidos para $\delta \approx 0.0, 0.09, 0.15, 0.16, 0.26$ e 0.20 . Adaptada da original.^[18]

Na figura anterior é possível identificar que o comportamento das LIM quando $H \leq 1,5\text{kOe}$ é ajustado pela lei de potências do tipo Almeida-Thouless, (AT)^[19] [Equação 1.3 com $\alpha = 3/2$]. Entretanto quando $H > 1,5\text{kOe}$ são aplicados é perceptível o surgimento de um segundo comportamento em lei de potência por parte da LIM para $\delta \geq 0,15$. Rodrigues e colaboradores^[18] identificam esta lei de potência como sendo do tipo Gabay-Toulouse (GT)^[20] em uma clara alusão a aplicação desta na interpretação do comportamento da LIM dos vidros de spin. Ainda de acordo com estes autores, a identificação de um “crossover” AT-GT por parte do comportamento da LIM de supercondutores inomogêneos é um claro indício de que os fenômenos de frustração e desordem devido à aplicação do campo magnético são preponderantes na dinâmica de vórtices intragranulares desses materiais.

A compatibilidade dos comportamentos apresentados pela LIM de supercondutores inomogêneos e os vidros de spin também foi relatada por Jurelo e colaboradores.^[21] Eles identificaram o desdobramento da temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{\text{irr}}(H)$ para um mesmo valor de campo magnético aplicado no comportamento da LIM de uma amostra supercondutora

policristalina de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Este desdobramento já havia sido evidenciado na descrição da LIM de um sistema vidro de spin Cu-Mn.^[17] A identificação do desdobramento do limite de $T_{irr}(H)$ no comportamento das curvas de $M_{FCC}(T)$ e $M_{ZFC}(T)$ da amostra de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, aparece ilustrado na figura 1.10, onde a diferença $M_{ZFC}(T) - M_{FCC}(T)$ encontra-se em destaque nos quadros de A a D para $H \leq 5000\text{Oe}$.

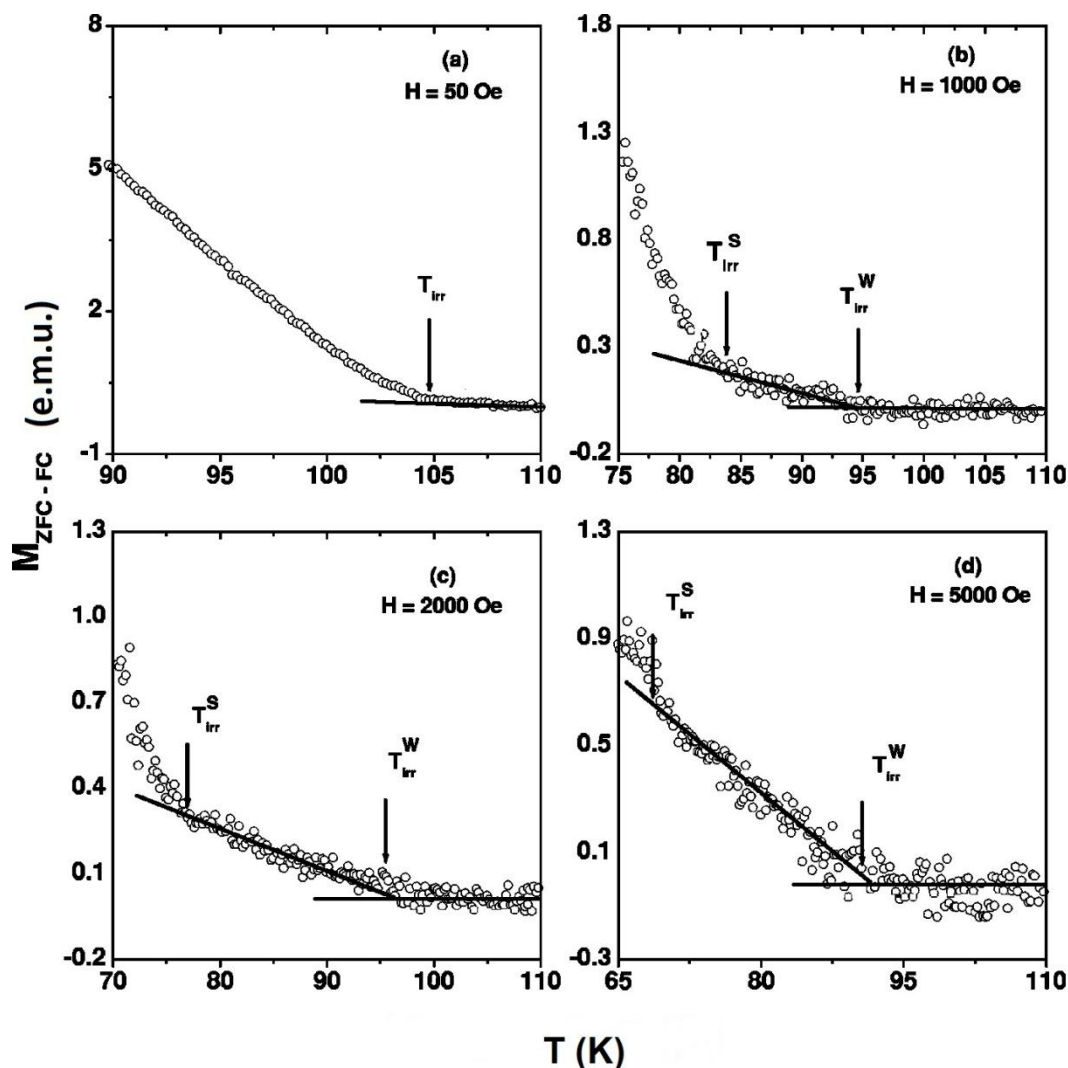


Figura 1.10 - Curvas de $\Delta M = M_{ZFC}(T) - M_{FCC}(T)$ para $H \leq 5000\text{Oe}$ de uma amostra supercondutora policristalina de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. As setas indicam a identificação dos limites de irreversibilidade forte, $T_{irr}^S(H)$ e fraco, $T_{irr}^W(H)$.^[21]

De acordo com os autores, para $H \geq 500\text{Oe}$ foi possível discernir o desdobramento de $T_{irr}(H)$ em $T_{irr}^W(H)$ e $T_{irr}^S(H)$. O limite $T_{irr}^W(H)$ recebe a denominação de limite de irreversibilidade magnética fraco, “weak” da literatura inglesa. Por outro lado, o limite de irreversibilidade magnética $T_{irr}^S(H)$ recebe a

denominação de limite de irreversibilidade magnética forte, “strong” da literatura inglesa, sendo que $T_{irr}^W(H) > T_{irr}^S(H)$.

O comportamento de $T_{irr}(H)$ ao longo do diagrama $H-T$ para $H \leq 5000\text{Oe}$ da amostra de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ é apresentado na figura 1.11.

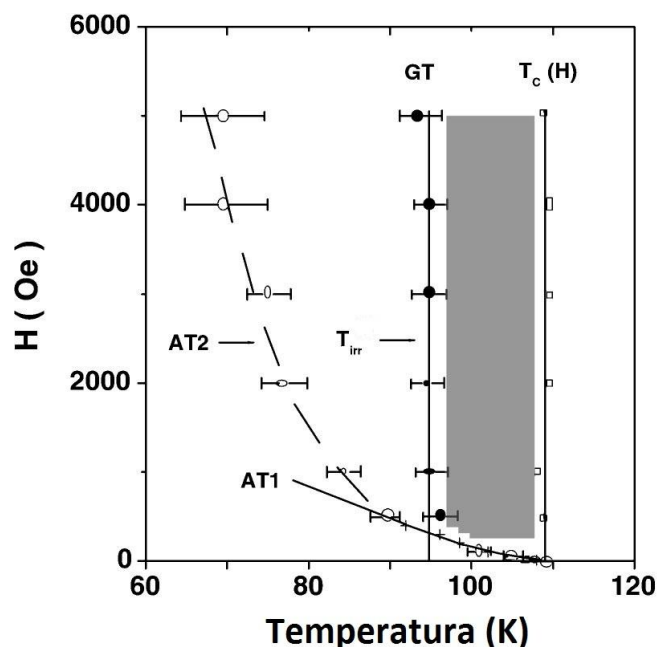


Figura 1.11 – Comportamento apresentado pela LIM da amostra de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ descrita pelos ajustes em leis de potências AT e GT. A linha definida como $T_c(H)$ é a representação aproximada do comportamento da temperatura de transição supercondutora.^[21]

No diagrama $H-T$ da figura anterior além do comportamento GT é possível identificar dois comportamentos descritos por leis de potências AT (AT1 e AT2). Estes, apesar de serem representados pela mesma lei de potência, fornecem significados físicos distintos cujas origens encontram-se relacionadas às intensidades apresentadas pelos mecanismos de “flux pinning” ao longo do diagrama $H-T$.^[21]

Com o objetivo de estabelecer um grau de comparação quantitativo entre os regimes AT1, GT e AT2 observados tanto para o supercondutor policristalino da figura 1.11 como para o sistema vidro de spin Cu:Mn verifica-se ao consultar tal estudo^[17] que o regime denominado de AT1 é registrado para $H \leq 100\text{Oe}$ ao passo que os regimes GT e AT2 são registrados para $1\text{kOe} \leq H \leq 15\text{kOe}$.

Ao prosseguir com a analogia fenomenológica entre os comportamentos apresentados pelas LIM de seus supercondutores granulares com os sistemas

vidro de spin, Rodrigues^[18] e Jurelo^[21] estabeleceram que para os comportamentos AT e AT1 observados no limite de baixos campos magnéticos aplicados, a energia de “flux pinning” fraca deve-se essencialmente a existência de anisotropias locais as quais se assemelhariam as observadas na fase do tipo “Ising” dos vidros de spin, para este patamar de campo magnético aplicado. A identificação deste comportamento na LIM de supercondutores inomogêneos pode ser interpretado como um indicativo de uma possível estabilização local da componente longitudinal dos vórtices de Josephson.

Por outro lado, o aumento da intensidade do campo magnético aplicado colaboraria para a efetivação de uma transição de um estado tipo Ising para um estado 3D-XY na irreversibilidade magnética de um supercondutor inomogêneo, o que provocaria uma alteração na dimensionalidade do parâmetro de ordem supercondutor justificando desta forma a verificação de um possível desdobramento de $T_{irr}(H)$ em duas componentes tornando finitos os efeitos provenientes das anisotropias locais.^[17,21] Neste cenário o comportamento GT representaria a estabilização da componente transversal dos vórtices de Josephson em relação a direção do campo magnético aplicado. Nesta situação os efeitos de “flux pinning” ainda não relevantes colaborariam para que a extensão aprisionada destes vórtices não ocorra ao longo da espessura da amostra. Entretanto, quando se mantém o mesmo valor de campo magnético aplicado e o valor da temperatura é decrescido o suficiente para que os mecanismos de “flux pinning” intergranulares se fortaleçam, observa-se também a estabilização das componentes longitudinais dos vórtices de Josephson em relação à direção do campo magnético aplicado, o que marca a observação do regime AT2. Neste cenário os vórtices se estenderiam através de uma dimensão comparável a espessura da amostra.^[17,21]

1.2.2.2 O modelo de “flux creep” gigante

Como foi dito anteriormente o comportamento dos vórtices em um supercondutor inomogêneo resulta da contribuição das dinâmicas de Josephson (intergranulares) e Abrikosov (intragranulares). Neste cenário é compreensível que a dinâmica de Josephson prepondere para o regime de baixos campos magnéticos aplicados^[3,6] ao passo que para campos

magnéticos mais intensos, o comportamento da dinâmica dos vórtices passa a ser ditado pela dinâmica de fluxo intragranular ou de Abrikosov.^[3,6,22]

Este limite de preponderância entre as dinâmicas de vórtices de Josephson e Abrikosov ao longo do diagrama $H-T$ de supercondutores inomogêneos foi identificado por Vieira e colaboradores^[11] por meio do estudo do comportamento da LIM de diversos supercondutores inomogêneos monocristalinos e policristalinos da família $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Em particular, estes autores associaram a efetivação da preponderância da dinâmica de Abrikosov sobre a de Josephson através da identificação de um comportamento “flux creep” gigante por parte da LIM de seus supercondutores inomogêneos. Na figura 1.12 este comportamento identificado por “gfc fit” foi ajustado aos dados de $T_{\text{irr}}(H)$ de um monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ (SCrZn) e de um policristal $\text{YBa}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Poly I).

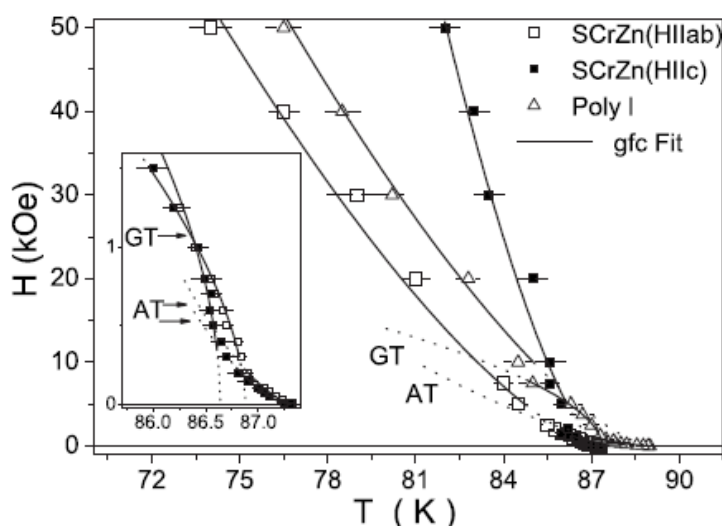


Figura 1.12 – Ajuste dos dados de $T_{\text{irr}}(H)$ pelas leis de potências “flux creep gigante” (gfc Fit), AT e GT para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ (SCrZn) e para um policristal de $\text{YBa}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Poly I).^[11]

O modelo “flux creep” gigante (FCG) fundamenta-se nos efeitos de ativação térmica da rede de vórtices de Abrikosov sobre a ação de uma força motora e interpreta o comportamento da LIM como sendo uma linha de “depinning” conforme prega o modelo “flux creep” original aplicado em supercondutores convencionais do tipo II.^[12] Desta forma, de acordo com esse modelo, os vórtices encontram-se aprisionados abaixo da LIM e se movimentam livremente acima desta. O FCG, na maioria das vezes é aplicado

para a descrição do comportamento da LIM de supercondutores homogêneos onde a dinâmica de fluxo magnético de Abrikosov prepondera.^[10,11,23]

Na figura 1.13 encontra-se ilustrado o comportamento da LIM de um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ onde os dados experimentais de $T_{\text{irr}}(H)$ são ajustados ao longo de todo o diagrama H - T , pela lei de potência FCG a qual emprega $\alpha = 3/2$ na equação 1.3.

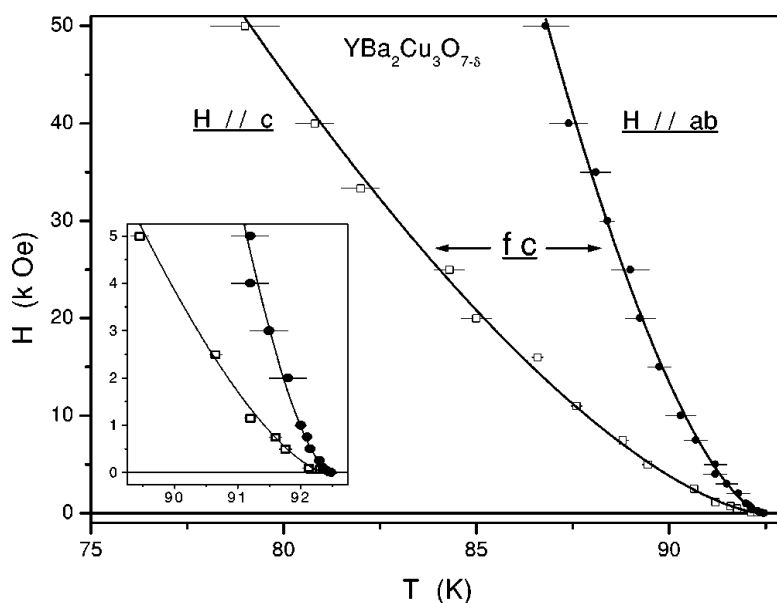


Figura 1.13 – Ajuste dos dados de $T_{\text{irr}}(H)$ pela lei de potência FCG (fc) ao longo de toda a extensão do diagrama H - T de um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro.^[23]

A funcionalidade $\alpha = 1,5$ empregada na lei de potências FCG é idêntica a adotada por Müller e colaboradores para justificar o comportamento da LIM de uma amostra policristalina de $\text{La}_2\text{BaCuO}_{4-\delta}$.^[14] Entretanto, conforme foi justificado nos parágrafos anteriores, esta apresenta significado distinto da lei de potência AT.

1.3 Correlação entre as temperaturas de irreversibilidade magnética e de resistência elétrica nula

Esta seção está dedicada à descrição dos aspectos físicos que envolvam a dinâmica de vórtices e o transporte elétrico de supercondutores inomogêneos que devem ser enfatizados quando se estuda a correlação entre as temperaturas de irreversibilidade magnética, $T_{\text{irr}}(H)$ e de resistência nula,

$T_0(H)$. Alguns trabalhos existentes na literatura^[9,10,11,24] revelam resultados experimentais neste tema que ajudam a compreender e diferenciar a concepção entre estas temperaturas e a relevância dessas para a compreensão de como se relacionam as propriedades magnéticas e elétricas em supercondutores do tipo II.

Conforme discutido ao longo deste capítulo, tanto as características magnéticas quanto as elétricas dos HTSC estão diretamente conectadas ao comportamento da dinâmica de fluxo magnético através desses materiais. Em supercondutores tidos como homogêneos, como alguns monocristais de YBCO,^[10,11] espera-se que $T_{irr}(H)$ coincida com $T_0(H)$.^[10,11,25] No entanto a grande maioria dos HTSC são caracterizados como sendo materiais estruturalmente inomogêneos.^[10,11,25-27] De acordo com este contexto sabe-se que na dinâmica de Josephson a irreversibilidade magnética e a resistência elétrica nula não compartilham dos mesmos mecanismos de ativação. Enquanto $T_{irr}(H)$ depende do processo de interconectividade entre regiões supercondutoras, $T_0(H)$ por sua vez depende do estabelecimento da percolação destas através do material.^[10,11,25] Deste modo, em supercondutores inomogêneos, espera-se que $T_0(H)$ não seja coincidente em relação à $T_{irr}(H)$ onde a dinâmica de fluxo Josephson prepondere. Tal fato implica na existência de um processo dissipativo abaixo da LIM o que contradiz o consenso de que esta represente um limite no qual o transporte de corrente elétrica em $T < T_{irr}(H)$ ocorra de maneira não dissipativa.^[10,11]

Na literatura poucos são os trabalhos que tratam deste tema, especialmente em monocristais. Por exemplo, Dias e colaboradores^[11] realizaram um estudo único a respeito da correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ em um monocristal de $YBa_2Cu_{2.97}Zn_{0.03}O_{7-\delta}$, sendo o resultado obtido neste estudo, onde os autores denominaram $T_0(H)$ como $T_{C0}(H)$, ilustrado na figura 1.14.

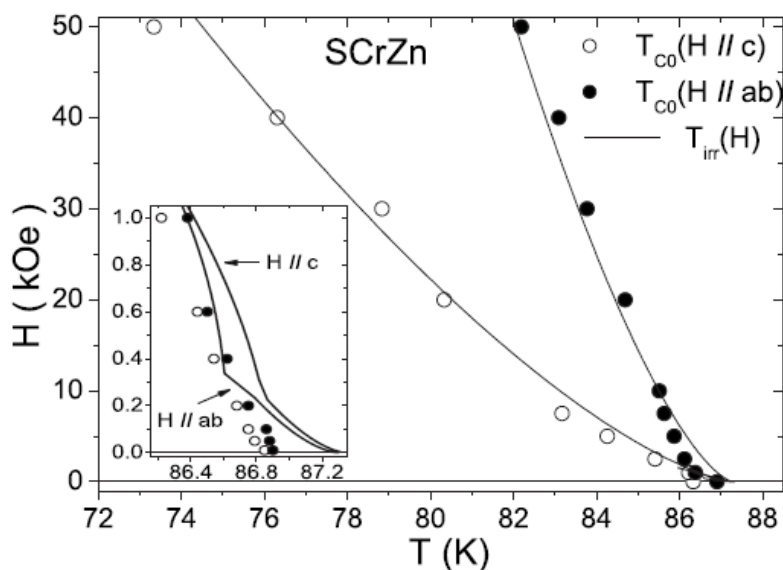


Figura 1.14 - Correlação entre a linha de irreversibilidade magnética (linha sólida) e as temperaturas de resistência elétrica nula (símbolos aberto e fechado) para uma amostra monocristalina dopada com Zn ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$).^[11]

Ao analisarmos a figura 1.14 é possível verificar que para $H \leq 1\text{kOe}$, dentro do limite experimental adotado, que as temperaturas $T_{\text{irr}}(H)$ e $T_0(H)$ não são coincidentes. Os autores deste estudo associam esta não coincidência ao caráter fracamente inomogêneo promovido pela substituição parcial de 1% de cobre por zinco as propriedades elétricas e magnéticas desse composto.

Desta maneira espera-se verificar se possíveis alterações provocados na correlação das temperaturas $T_{\text{irr}}(H)$ e $T_0(H)$ de monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,10$) apresentam estes efeitos.

Capítulo 2 - O Efeito da Dopagem com Cálcio em algumas das propriedades supercondutoras do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Desde a sua descoberta em 1987 por Whu e colaboradores^[28] o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ vem sendo alvo de inúmeros estudos acerca da contribuição das suas propriedades físicas e químicas para a supercondutividade dos HTSC (supercondutores de alta temperatura crítica). Dentre estes estudos, evidencia-se os que adotam as substituições químicas na estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ como uma ferramenta eficaz para a busca da compreensão das propriedades supercondutoras deste sistema.^[10,11,23-25,29,30,31] Entre tantos efeitos provenientes da realização de substituições químicas na estrutura de materiais supercondutores, a introdução de um caráter inomogêneo as propriedades elétricas e magnéticas de um supercondutor é um dos que se destaca.^[10,11,23-25,29,30,31] Este capítulo é dedicado a contextualização dos efeitos provenientes da substituição parcial do Y por Ca principalmente sobre as propriedades elétricas e magnéticas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

2.1 Propriedades Estruturais

A fase ortorrômbica supercondutora do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ caracteriza-se por apresentar os três parâmetros de rede, mensurados como: $a = 3,82\text{Å}$, $b = 3,89\text{Å}$ e $c = 11,68\text{Å}$.^[32] O arranjo dos átomos na cela unitária do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ encontra-se esquematizado na figura 2.1.^[33]

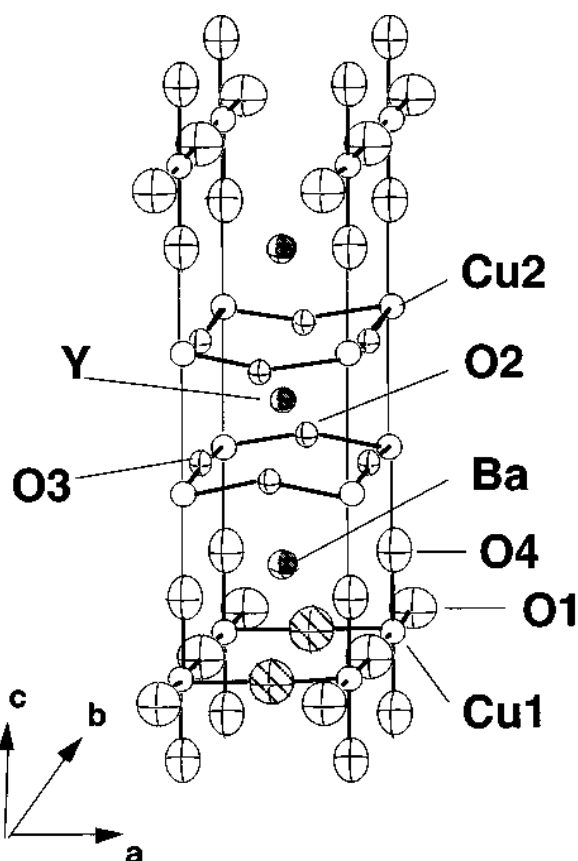


Figura 2.1 - Estrutura cristalina do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[33]

A estrutura cristalina apresenta uma formação lamelar com dois planos de $\text{O}_{(3)} - \text{Cu}_{(2)} - \text{O}_{(2)}$ adjacentes em destaque, os quais recebem a denominação de planos de condução, separados por um átomo de Y por cela unitária. A estrutura que separa esses planos contém átomos de Ba e cadeias lineares de $\text{Cu}_{(1)} - \text{O}_{(1)}$ ordenados e justapostos ao longo do eixo c, os quais recebem a denominação de reservatório de carga.^[34] A separação entre os planos de condução é de aproximadamente 3\AA enquanto que a distância de separação entre planos de condução consecutivos, onde encontram-se localizados os reservatórios de carga, é de aproximadamente 8\AA .^[34]

A fase ortorrômbica responsável pela supercondutividade neste sistema é fortemente dependente da concentração de lacunas, δ sendo que a supercondutividade nesse material é observada para concentração $\delta < 0,65$.^[33]

No que tange os aspectos estruturais do composto $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a literatura observa que os átomos de ítrio são parcialmente substituídos por átomos de cálcio sem provocar distorções relevantes a estrutura ortorrômbica do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ quando o limite de solubilidade deste no sítio do

ítrio é respeitado.^[7,25,32] O limite de solubilidade é estimado em torno de 15% ($x \leq 0,15$) para monocristais^[36,37] e aproximadamente 30% ($x \leq 0,30$) em amostras policristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[38,39] Neste cenário pode-se afirmar que os átomos trivalentes de ítrio, com raio iônico igual a $1,02\text{Å}$ e coordenação oito^[36] são substituídos na íntegra pelos átomos divalentes de cálcio de raio iônico igual a $1,00\text{Å}$ e coordenação igual a seis.^[36] Portanto espera-se que o impacto da dopagem com Ca afete com menor intensidade os parâmetros de rede do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ quando comparado as alterações nos valores de T_c . A tabela 2.1 ilustra os comportamentos em função dos parâmetros de rede e ortorrombicidade da estrutura cristalina $(b-a)/(b+a)$ apresentado por amostras monocristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[36]

No.	1	2	3	4	5	8
$\text{Ca}/(\text{Ca}+\text{Y})^*$	0	0.1	0.2	0.3	0.75	1.0
a(Å)	3.8184	3.8144	3.8177	3.8187	3.8193	3.8149
b(Å)	3.8807	3.8799	3.8817	3.8760	3.8777	3.8759
c(Å)	11.706	11.700	11.719	11.717	11.725	11.696
$(b-a)/(b+a) (10^{-3})$	8.09	8.51	8.31	7.44	7.59	7.93
$T_c (K)$	93.2	91.0	89.0	88.3	81.1	75.7

Tabela 2.1 – Parâmetros da cela unitária, ortorrombicidade $(b-a)/(b+a)$ e $T_c(K)$ para monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopados com Ca.^[36]

Levando em consideração o limite de solubilidade, a substituição parcial de Y por Ca estabelece um aumento significativo das vacâncias de oxigênio juntos aos planos de $\text{O}_{(3)} - \text{Cu}_{(2)} - \text{O}_{(2)}$.^[7,35,39] De acordo com Huhtinen e Irljala^[39] a formação de uma pequena concentração destas vacâncias colabora significativamente para o surgimento de nanoregiões (nanopontos) na estrutura as quais tornam-se locais para aprisionamento de vórtices.^[40]

A substituição parcial de até 10% de Y por Ca em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tem colaborado para a formação de uma alta densidade de maclas ao longo do plano ab dos monocristais.^[36] De acordo com Dark e colaboradores^[41] os átomos de Ca que porventura forem segregados na estrutura tendem a se concentrarem junto a imperfeições estruturais do material, como as maclas. A distribuição destes átomos de Ca junto a estas regiões provoca variações significativas em termos da profundidade e da

lateralidade apresentadas por estas imperfeições em função do grau de concentração dos átomos de Ca, conforme destacado pela figura 2.2

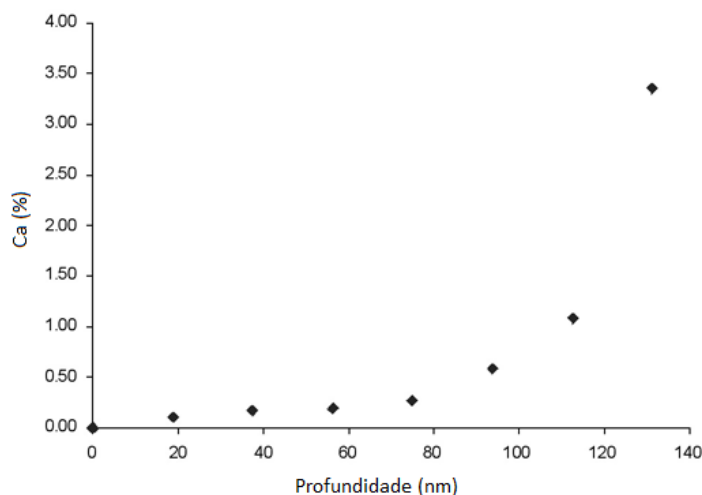


Figura 2.2 – Percentual de localização dos átomos de Ca em função da profundidade em uma interface de um bicristal.^[41]

2.2 O Comportamento da Temperatura da Transição Supercondutora (T_c)

Os estudos sobre os efeitos da substituição de cátions não isovalentes por cátions nativos nos cupratos supercondutores é um tópico de grande interesse.^[7,24] Particularmente, para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se tem a expectativa que a realização de tais substituições químicas alterem a distribuição da carga na estrutura deste sistema e conseqüentemente modifique a sua dinâmica em torno das camadas de condução e do reservatório de carga.^[43,44] Por outro lado, de acordo com o discutido anteriormente para uma estequiometria fixa em oxigênio, a substituição parcial de Y^{3+} por Ca^{2+} , com raio iônico similar, mas com menor valência, produzirá um aumento na concentração de lacunas na estrutura eletrônica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Devido a distinção entre valências, o cálcio fornecerá buracos móveis nos planos de condução.^[7,24,43,44] Este fato acaba sendo um dos colaboradores para o surgimento de um cenário depreciativo para a temperatura crítica de transição no composto $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, conforme pode ser constatado ao observar-se o comportamento de T_c em função da elevação do conteúdo de ítrio substituído por cálcio mostrado pela tabela 2.1.^[36]

Schlachter e colaboradores ^[37] estudaram em detalhe o comportamento apresentado por $T_c(x,\delta)$ em monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $x \leq 0,22$.

Observando os resultados obtidos pelos autores na figura 2.3, percebe-se que $T_c(x,\delta)$ atinge seu valor máximo para concentrações de $7-\delta$ cada vez menores a medida em que x é elevado. Tal fato é um indicativo de que a medida que mais átomos de ítrio são substituídos por átomos de cálcio, mais vacâncias de oxigênio são criadas junto a estrutura. ^[7,24,36,37]

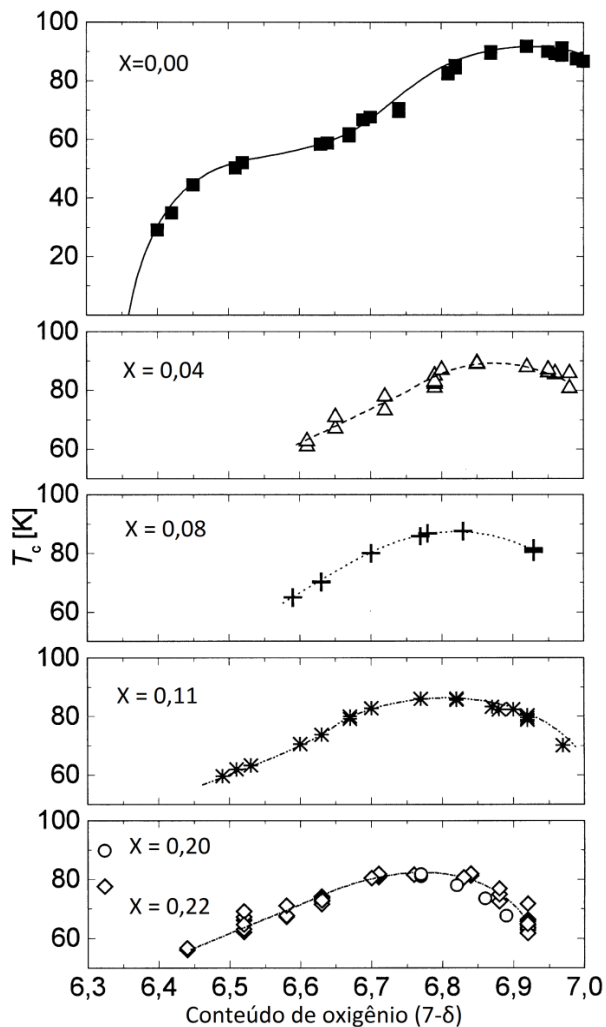


Figura 2.3 – O comportamento de $T_c(\delta)$ em função do conteúdo de oxigênio ($7-\delta$) para o composto $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,22$). (Adaptado a partir do original). ^[37]

O comportamento anterior também foi observado por Tallon e colaboradores ^[45] como mostra a figura 2.4. Nesta observa-se os valores encontrados para $T_c(x,\delta)$ referente a amostra de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a qual apresenta o conteúdo de oxigênio alterado entre as extremidades de uma amostra sobredopada ($\delta \approx 0$) e outra subdopada ($\delta = 1$). O corpo principal da figura destaca o comportamento de $T_c(x)$, onde x faz referência à concentração

de Ca em amostras policristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,22$). Nota-se que o comportamento de $T_c(x)$ é diretamente dependente do conteúdo de Y que foi substituído por Ca, pois à medida que x aumenta T_c diminui gradativamente para a amostra com $\delta \approx 0$, ao passo que para a amostra com $\delta = 1$ ele passa a exibir valor diferente de zero quando $x > 0,1$, ou seja, a amostra deixa de ser isolante para tornar-se supercondutora.

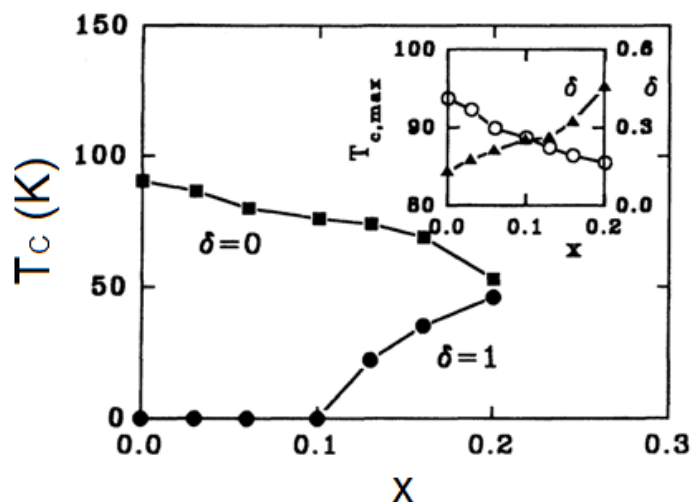


Figura 2.4 - Valores de $T_c(x)$ para amostras de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sobredopada com ($\delta=0$) e subdopada com ($\delta=1$). O inserto da figura apresenta o comportamento de $T_{c,max}$ em função de x e δ .^[45]

O comportamento de $T_c(x)$ máximo observado para o composto $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,22$) para uma concentração optimamente dopado em oxigênio é destacado no “inset” da figura 2.4. Esse comportamento encontra-se em acordo com o observado por Schlachter e colaboradores para monocristais deste composto.^[37]

Segundo Sedky e colaboradores,^[46] a reorganização do conteúdo de oxigênio junto as camadas de condução não produz distorção significativa na estrutura do composto em função da elevação de x nas amostras policristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Tal fato diminui significativamente a possibilidade de que o conteúdo de oxigênio fornecido para esta reorganização seja proveniente das cadeias lineares de Cu-O assim como previsto pelo modelo de transferência de carga para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[47]

2.3 Aspectos Gerais das Propriedades Elétricas e Magnéticas do composto $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Nesta seção serão destacados alguns dos aspectos apresentados pela transição magnetoresistiva e irreversibilidade magnética no composto $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, listados na literatura, os quais encontram-se relacionados aos temas a serem pesquisados neste trabalho.

2.3.1 Transição Resistiva

Além de reduzir a temperatura de transição supercondutora a substituição parcial do Y por Ca no sistema $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ também afeta outras propriedades desta transição conforme destaca a figura 2.5 para o comportamento da transição resistiva de um monocristal de $\text{Y}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SCr1) quando $H \leq 500\text{Oe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c (H//c) e ao plano ab (H//ab) do monocristal.

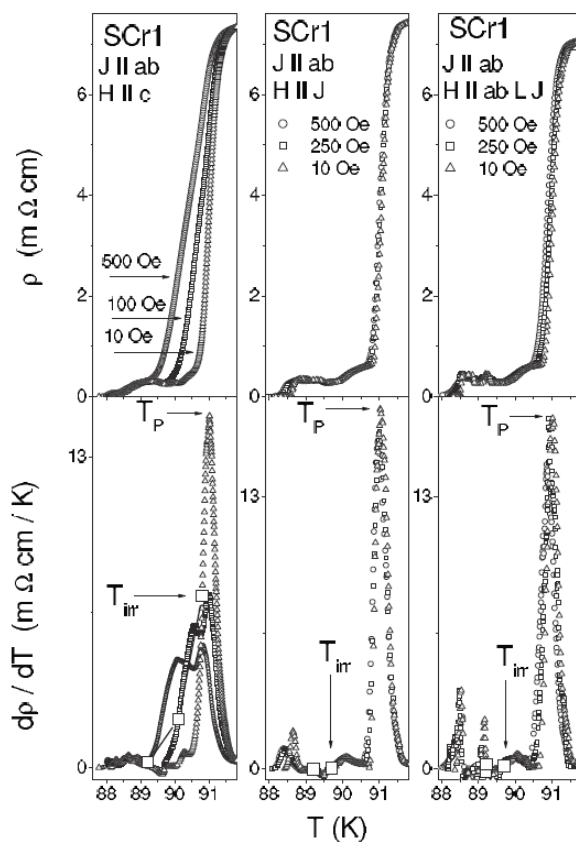


Figura 2.5 - O painel superior da esquerda para direita mostra a transição resistiva do monocristal SCr1 para os valores de campo e configurações de campo-corrente indicados. O painel inferior mostra o comportamento das respectivas derivadas. [25]

Na figura 2.5, comparando a figura 1.5, pode-se verificar claramente nas curvas de $\rho(H, T)$ e de $d\rho(H, T)/dT$ para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que a dopagem com cálcio colabora para o aumento de $\rho(H, T)$ e para o alargamento do intervalo de temperatura na qual a transição supercondutora se processa.

Especificamente a respeito da natureza dessa transição, é possível observar que ela se desenvolve em mais de uma etapa, especialmente para a configuração de campo $H//c$. Isso permite considerar que a dopagem com Ca no limite de baixos campos magnéticos aplicados colabora para a introdução de um caráter inhomogêneo a transição resistiva do material, assim como discutido na seção 1.1.3 para o monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$. A relação entre o comportamento de $\rho(H, T)$ e a temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{\text{irr}}(H)$ ambos destacados na figura 2.5, serão avaliados na próxima seção.

Diferente da figura 2.5, a figura 2.6 destaca o comportamento da resistividade de uma amostra monocristalina de $\text{Y}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobredopada em oxigênio, para as orientações de campo $H//c$ e $H//ab$ quando $\mu_0 H \leq 12\text{T}$.^[48]

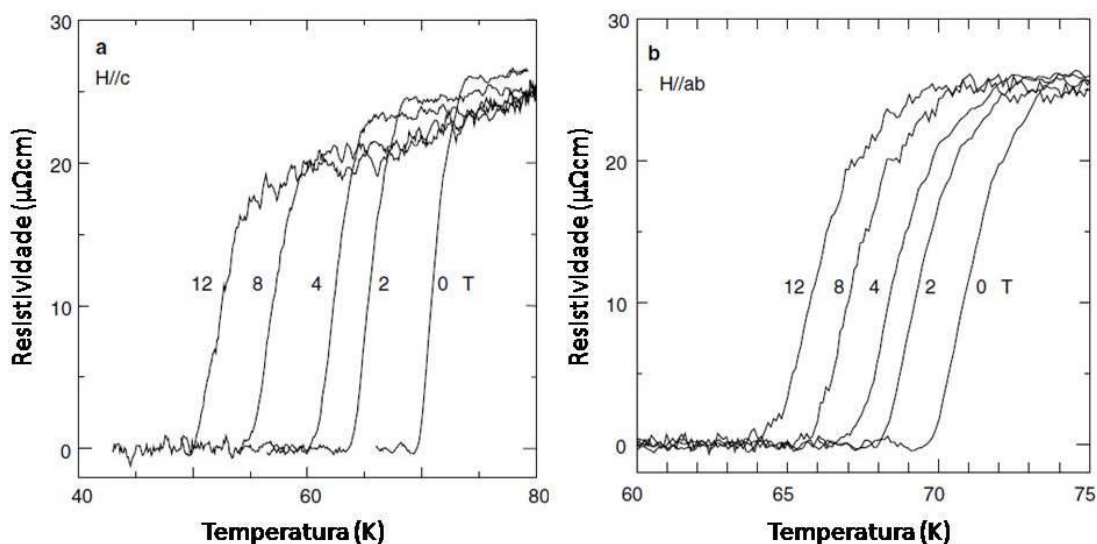


Figura 2.6 – Comportamento da transição resistiva de um monocristal $\text{Y}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobredopado em oxigênio obtido em função da intensidade e da direção de campo magnético aplicado $H//c$ (esquerda) e $H//ab$ (direita).^[48]

Nota-se que a transição resistiva para o estado supercondutor da amostra anterior ocorre a temperaturas cada vez menores à medida que a intensidade do campo magnético aplicado é intensificada, sendo essa uma característica típica dos supercondutores do tipo II.^[48]

De acordo com Masui e colaboradores^[48] o caráter sobredopado em lacunas apresentado pela estrutura seria responsável pela supressão do efeito das flutuações termodinâmicas na transição magnetoresistiva desta amostra. Esta particularidade justificaria o pequeno intervalo de temperatura no qual a transição resistiva do estado normal para o supercondutor dessa amostra se processa, mesmo levando em consideração a aplicação de elevados valores de campo magnético. Também é possível verificar, segundo a precisão experimental adotada, que a transição resistiva não ocorre em mais de uma etapa.

2.3.2 Irreversibilidade Magnética

Na literatura encontram-se destacados alguns trabalhos que exploram especificamente o papel da dopagem com Ca para o comportamento da linha de irreversibilidade em monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[25]

Um estudo realizado por Vieira e colaboradores^[25] em um monocristal de $\text{Y}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ focaliza os efeitos de inhomogeneidade estrutural, acentuados pela dopagem com Ca, sobre a dinâmica de vórtices do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O comportamento da LIM obtida para esta amostra (SCr1) e para uma amostra policristalina de $\text{Y}_{0,95}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Poly) são explicitados na figura 2.7.

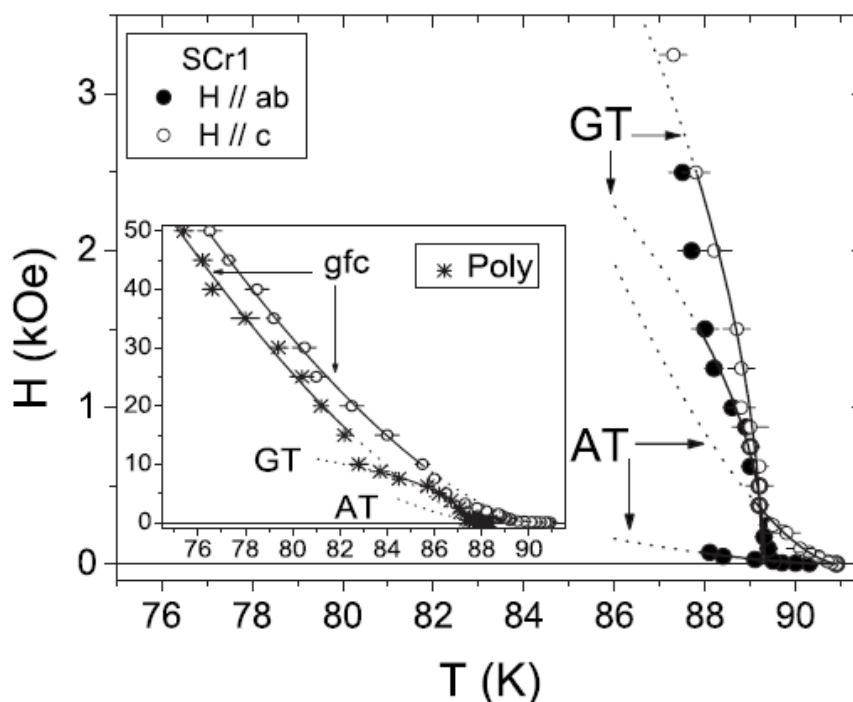


Figura 2.7 – Comportamentos apresentados pela LIM de um monocristal de $\text{Y}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SCr1) e um policristal de $\text{Y}_{0,95}\text{Ca}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Poly); [25]

A figura 2.7 explicita o comportamento em leis de potência AT-GT obtido para a LIM do monocristal $\text{Y}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (SCr1), comportamento esse que passa a ser descrito por uma lei da potências “flux creep” gigante para $H \geq 10\text{kOe}$. Portanto, a identificação de um comportamento AT-GT na LIM, de acordo com a discussão da seção 1.2.2, sugere que a dopagem com Ca introduz um caráter inomogêneo a dinâmica de vórtices do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Esta dinâmica para baixos campos magnéticos aplicados é ditada pelos efeitos de acoplamentos entre regiões supercondutoras do monocristal (dinâmica de Josephson) passando a ser representada pela dinâmica de Abrikosov (intragranulares) para campos magnéticos aplicados mais elevados.^[10,11,22-25,49] A identificação dos comportamentos AT-GT e fcg com as dinâmicas de Josephson e de Abrikosov respectivamente, permite a aplicação dos modelos vidro de vórtices e “flux creep” gigante na interpretação dos comportamentos observados, conforme tratado na seção 1.2.2. Além disso, o fato de a $T_{\text{irr}}(H)$ não coincidir com a temperatura no qual a resistência se anula na figura 2.5 é um dos fatores que corrobora a favor da premissa de que a dopagem com Ca introduz um caráter inomogêneo as propriedades magnéticas e elétricas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[25]

A contribuição da sobredopagem com lacunas para o comportamento da LIM em monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi pesquisado por Masui e colaboradores^[48] para $H \leq 40\text{T}$. Eles realizaram este estudo em monocristais de $\text{Y}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de δ , conforme especificado pela tabela 2.2.

Nome	A	B	C	D
conteúdo de Ca (x)	0,12	0,12	0,12	0,0
conteúdo de oxigênio ($7-\delta$)	6,87	-	6,78	6,88
T_c (K)	60	70	86	93

Tabela 2.2 – Monocristais de $\text{Y}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de ($7-\delta$) para regimes overdopados até otimamente dopados. Adaptado do original.^[48]

Os monocristais A e B apresentam um caráter sobredopado em oxigênio quando comparados ao monocristal (C) e ao monocristal não dopado (D), ambos otimamente oxigenados. Os resultados por eles obtidos para o comportamento da LIM dos monocristais A (círculos), B triângulos, C quadrados e D (símbolo "x"), citados na tabela 2.2, quando as configurações $H//c$ (símbolos fechados) e $H//ab$ (símbolos abertos) foram empregadas encontram-se ilustrados na figura 2.8.

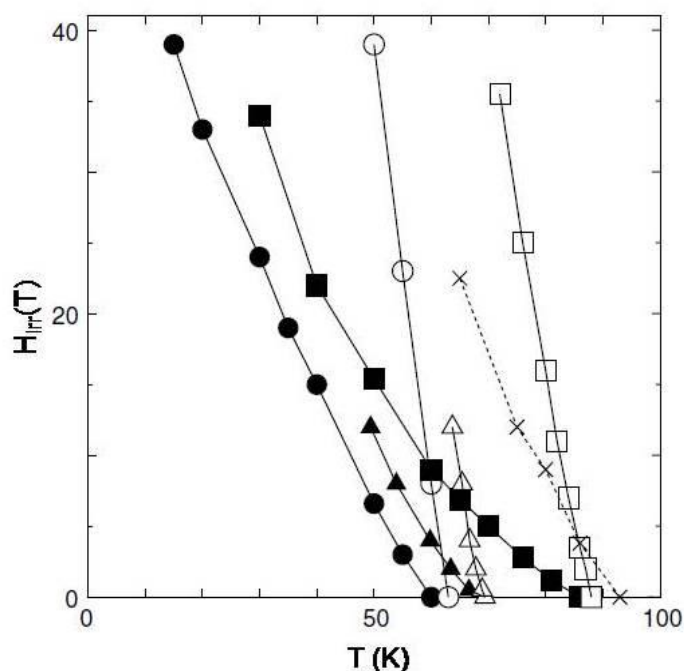


Figura 2.8 – Campos de irreversibilidade magnética, $H_{irr}(T)$ para os monocristais de $\text{Y}_{0,88}\text{Ca}_{0,12}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Tabela 2.2).^[48]

A interpretação proposta pelos autores desse estudo para a figura 2.8 sugere que o fato da intensidade do campo de irreversibilidade magnética $H_{irr}(T)$ do monocristal C (optimamente dopado) diminuir a uma taxa mais acentuada à medida que a temperatura decresce, quando comparado a $H_{irr}(T)$ nos monocristais A e B (sobredopados), é um forte indicativo que a desordem promovida pela deficiência de oxigênio na estrutura não intervém definitivamente para o fortalecimento das propriedades de aprisionamento dos vórtices, apontados como responsáveis pelo aumento de $H_{irr}(T)$ no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Por outro lado, a dependência aproximadamente linear apresentada por $H_{irr}(T)$ nos monocristais sobredopados A e B em relação aos demais, seria originada pela mudança da anisotropia do estado eletrônico promovido pela ação em conjunto da dopagem com Ca e do caráter sobredopado em oxigênio apresentado por estas amostras.

Com o objetivo de verificar a dependência de $H_{irr}(T)$ em função dos diferentes estados eletrônicos apresentados pelos monocristais dopados com 12% de Ca em relação ao monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, Musai e colaboradores^[48] rearranjaram a disposição das LIM da figura anterior as expressando em função de T/T_c . O resultado obtido aparece ilustrado na figura 2.9 a seguir:

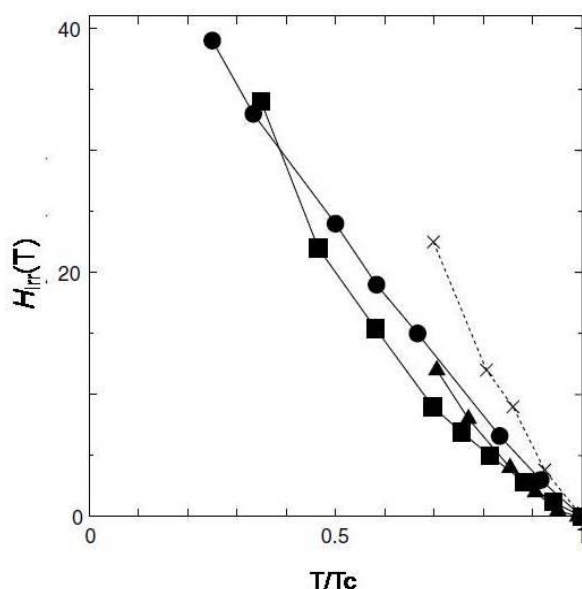


Figura 2.9 – O comportamento de $H_{irr}(T)$ dos monocristais listados na tabela 2.2 normalizados em termos de T/T_c para a configuração H//c. Os símbolos círculo, triângulo e quadrado representam os resultados das amostras A, B e C, ao passo que a linha pontilhada representa a amostra D.^[48]

A figura 2.9 mostra claramente que os valores experimentais de $H_{\text{irr}}(\text{T})$ do monocristal puro são mais elevados do que os obtidos para os monocristais dopados com Ca, mesmo considerando a diferença entre os T_c s destas amostras. De acordo com Masui e colaboradores^[48] a observação deste comportamento seria um indicativo da relevância da contribuição do estado eletrônico das cadeias de Cu-O para os mecanismos supercondutores. Já o “flux pinning” deste sistema compensaria a aparente desvantagem que representa o fato das cadeias lineares deficientes em oxigênio apresentarem um potencial de “flux pinning” menor.

Capítulo 3 – Produção de Amostras, Equipamentos e Técnicas Experimentais

Este capítulo será dedicado a descrição dos processos de produção e de caracterização estrutural das amostras empregadas neste trabalho. Nesse também serão detalhados os equipamentos e os procedimentos experimentais adotados na realização das medidas de magnetotransporte elétrico AC e magnetização DC das amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0, 0,01$ e $0,1$). Os monocristais em questão foram produzidos no Laboratório de Materiais Supercondutores (LMS) da UFPEL. A caracterização estrutural das amostras ocorreu por meio do emprego das técnicas de difração de raio-X e microscopia de luz polarizada ao passo que as medidas de magnetização DC e magnetoresistência AC, como as anteriores, foram realizados no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS.

3.1 Produções dos Monocristais

Para a produção dos monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro e dopados foram utilizados carbonatos e óxidos precursores de alta pureza, tais como o óxido de ítrio Y_2O_3 , com pureza de 99,999%, o carbonato de bário $BaCO_3$, com pureza de 99,999%, o óxido de cobre CuO , com pureza de 99,9999% e o carbonato de cálcio $CaCO_3$, com pureza de 99,995%.^[3] O Y foi substituído nominalmente por 1% ($x=0,01$) e 10% ($x=0,1$) de Ca na estequiometria inicial Y-Ba-Cu – 1:4:10.

O processo de crescimento dos monocristais começa com a desumidificação dos reagentes acima citados. Em seguida, utilizando uma balança de precisão, esses são pesados nas proporções estequiométricas desejadas e colocados em um almofariz de ágata onde são macerados até ser obtida uma mistura com aspecto homogêneo. O próximo passo resume-se a acomodação da mistura de um montante de 5g em um dos lados de um cadinho de forma retangular de zircônia. Em seguida o conjunto é levado ao forno para o tratamento térmico, respeitando uma inclinação de 20° para permitir que o fluxo escorra no interior do cadinho. A figura 3.1 ilustra as etapas

do tratamento térmico adotado durante o processo de crescimento dos cristais através do emprego da técnica de auto-fluxo.^[50]

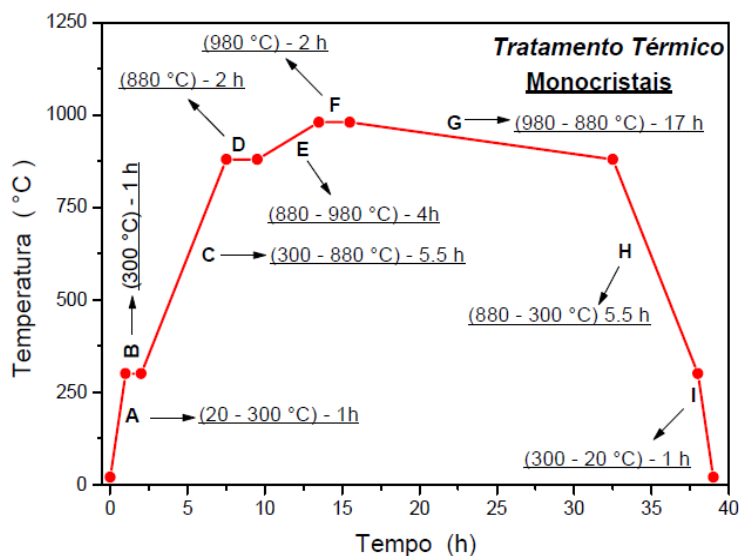


Figura 3.1 – Tratamento térmico para crescimento dos monocristais.^[3]

De todas as etapas destacadas na figura anterior, algumas delas têm a sua execução tida como chave para a efetivação do processo, entre elas:

A etapa **E** onde a lenta elevação da temperatura de 880°C a 980°C, na razão de 25°C/h, proporciona a formação inicial do fluxo de BaO-CuO saturado em Y₂O₃ e CaCO₃.

A etapa **F**, a qual requer que a temperatura seja estabilizada em 980°C por um período não inferior a duas horas, marca a dissolução iônica da mistura saturada formada na etapa anterior, onde BaO e o CuO são os solventes e o Y₂O₃ e o CaCO₃ são os solutos.

A etapa **G** marca o ponto mais importante do processo de preparação de monocristais, ela ocorre entre 980°C e 880°C onde uma taxa de decréscimo da temperatura em torno de 5,88°C/h é adotada. Durante este período se dá a evaporação do fluxo e o surgimento de muitos centros de nucleação que resultam no crescimento dos monocristais.

Por sua vez a etapa **H**, (880°C a 300°C) marca o fim do processo de crescimento dos cristais e marca a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica que ocorre nos supercondutores da família RE-123, onde RE representa os

elementos terra-rara. A taxa de decréscimo da temperatura utilizada durante esta etapa foi de 105,45°C/h.

A utilização da estequiometria 1:4:10, para a mistura inicial, juntamente com os processos de homogeneização e de tratamento térmico apropriado, proporcionam a obtenção de uma grande quantidade de monocristais que na sua grande maioria apresentam a forma geométrica aproximada de finas plaquetas.

Os cristais obtidos por meio da técnica de auto-fluxo são deficientes em oxigênio, e devido a esse fato eles devem ser submetidos a um processo de oxigenação adicional.^[3] O tratamento transcorre a fluxo de oxigênio de alta pureza a pressão de 1atm., cuja ciclo térmico aparece nas etapas da figura 3.2.

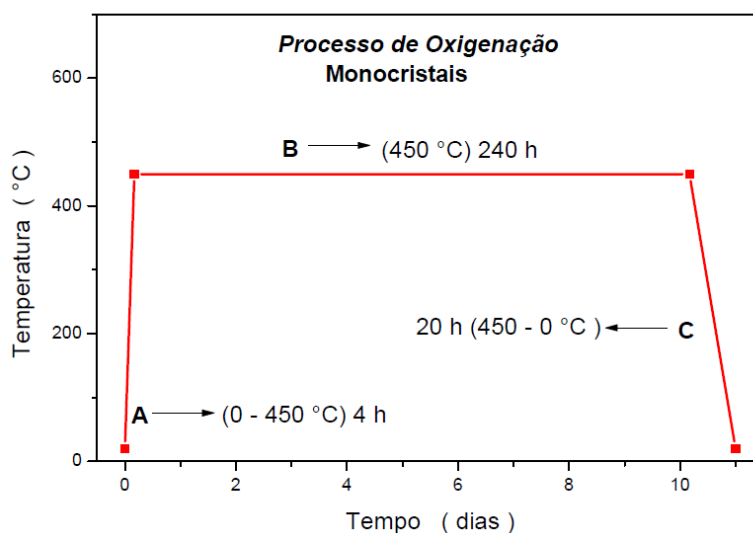


Figura 3.2 – Processo de oxigenação do monocristal.^[3]

3.2 Análise Estrutural das Amostras

3.2.1 A Técnica de Raios-X (DRX)

Os monocristais empregados neste trabalho tiveram as suas estruturas cristalográficas caracterizadas por meio da técnica de difração de raios-X, com o intuito de identificar as fases cristalinas, assim como verificar a possível formação de fases espúrias a estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ além de proporcionar a determinação do valor do eixo cristalográfico *c*. O equipamento empregado foi

um difratômetro da marca Siemens, caracterizado por emitir uma radiação $CuK\alpha$ ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,54178\text{\AA}$) ao longo do plano ab dos monocristais, como ilustra esquematicamente a figura 3.3.

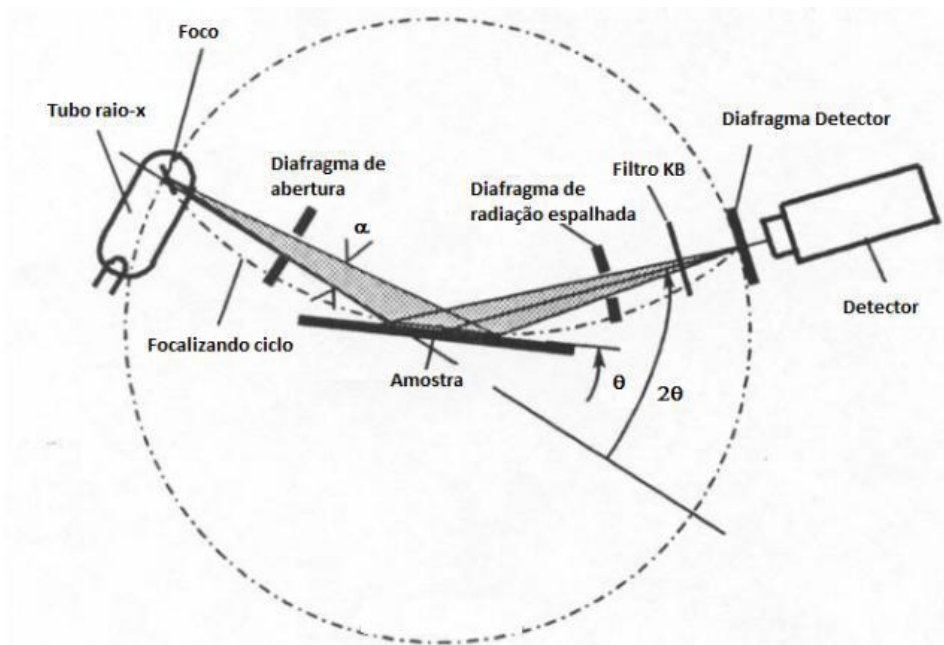


Figura 3.3 – Diagrama esquemático para a técnica de difração de raios-X.^[51]

A técnica de medida consiste em incidir um raio de luz monocromático sobre a superfície do material com a finalidade de determinar o espaçamento entre os planos da amostra. Uma vez que as condições de Bragg para interferência construtiva são obtidas, então um máximo de intensidade será detectado, conforme propõe o diagrama esquemático da figura 3.4.^[52]

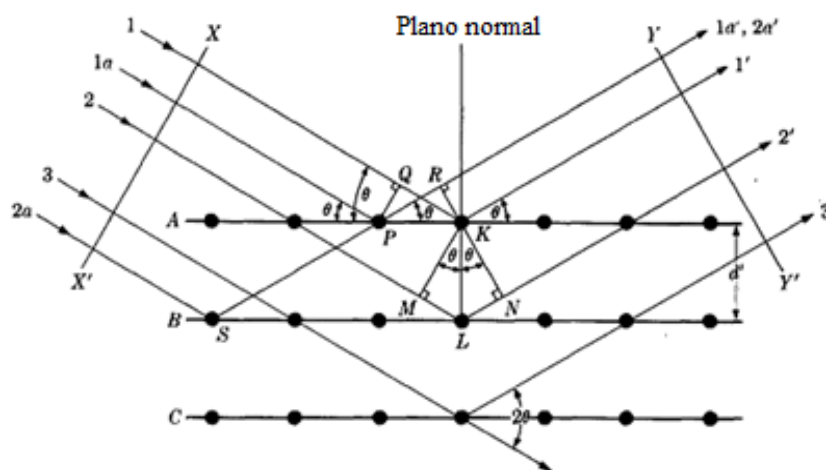


Figura 3.4 – Esquemática fenomenológica da difração de raios-X para um monocristal. [52]

Nos difratogramas obtidos pelo emprego desta técnica, as posições, intensidades e larguras dos picos fornecem informações importantes sobre a estrutura do material. Já as variações angulares observadas na posição desses picos podem implicar em mudanças na posição e/ou composição da tensão interna das superfícies. [52]

Adotamos a lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

sendo n um número inteiro, d a distância entre os planos de difração, λ o comprimento de onda de radiação incidente, e θ o ângulo de incidência, para auxiliar no cálculo do parâmetro de rede c . Nas amostras empregadas neste trabalho, a varredura angular ocorreu com um incremento de $0,05^\circ$ para a faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

O parâmetro de rede c foi calculado por meio da aplicação da Equação 3.2, onde o valor de d é obtido da equação (3.1),

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Na equação (3.2) que h , k e l são os índices de Muller [53] e a , b e c os parâmetros de rede.

3.2.2 Microscopia de Luz Polarizada (MLP)

As imagens de MLP foram obtidas com o auxílio de um microscópio ótico de luz polarizada da marca Olympus Bx5,3.

Esta técnica permite caracterizar de maneira geral a qualidade da superfície dos monocristais. É possível verificar a presença de defeitos de dimensão macroscópica assim como os domínios e direções dos planos de maclas ao longo da superfície cristalina das amostras.^[3]

3.3 As Técnicas de Magnetização DC e Transporte Elétrico AC

3.3.1 Magnetização DC

As medidas de magnetização DC em função do campo e da temperatura $M(H,T)$ foram realizadas com o auxílio de um magnetômetro SQUID (“Superconductor Quantum Interference Device”) modelo 2000 desenvolvido pela Quantun Desing. A resposta magnética dos monocristais foi registrada em função da aplicação de campo magnético por meio da adoção dos protocolos experimentais $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ à medida que as amostras foram sendo resfriadas ou aquecidas a taxas não superiores a 0,2 K/min em campos magnéticos aplicados de até 50kOe direcionados paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais.

3.3.1.1 O Magnetômetro SQUID

Este equipamento permite aplicações de campos magnéticos DC de até 50kOe onde a magnetização DC pode ser registrada para um intervalo de temperatura entre 1,9K e 400K podendo o intervalo de temperatura selecionado ser transcorrido com uma taxa variando entre 0,01K/min até 10K/min com precisão de até 0,01K.^[3] O equipamento é dividido basicamente em duas partes distintas: a de controle operacional e a criogênica.

A parte criogênica é constituída por um criostato superisolado onde se encontra o inserto. Esquematizado na figura 3.5, este é constituído por um magneto supercondutor, um sensor SQUID, um sistema de termometria e

válvulas do controle de temperatura, entre outros. Para maiores detalhes observe a legenda da figura 3.5. O interior do tubo suporte do magneto ressaltado na figura 3.5, também serve de compartimento para a amostra, para o sensor de temperatura, para as bobinas de captação de sinal magnético, para a haste de transporte, e outros.^[9]

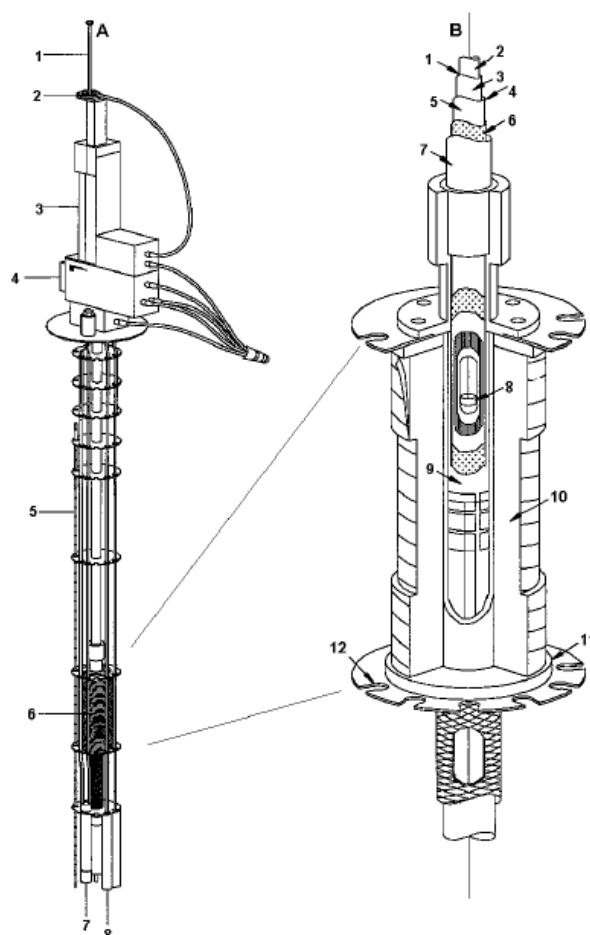


Figura 3.5 - Em **A**) 1-cana, 2-rotor, 3-transporte DC da amostra, 4-sonda, 5-Sensor de nível de He, 6-Solenóide supercondutor, 7-Impedância para fluxo de He, 8-cápsula do SQUID. Em **B**) 1- Câmara da amostra, 2-Compartimento da amostra, 3-Folha isotérmica com aquecedor, 4- Região de isolamento térmico, 5-Parede de vácuo interno, 6-Superisolamento, 7-Parede de vácuo externo, 8- Amostra, 9-Parede interna da bobina supercondutora, 10- Solenóide supercondutor multifilamentar, 11-Parede externa da bobina, 12-Culote.^[3]

A operacionalização do magnetômetro consiste basicamente no fornecimento de corrente elétrica para as bobinas supercondutoras, responsáveis pela geração de campo magnético na região onde se encontra localizada a amostra. Deste modo a amostra magnetizada produz um campo induzido cuja variação é lida pelo sensor de SQUID. Esse sensor consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson.^[3]

O SQUID possui dois modos distintos de operação, o modo RSO e o modo DC. De acordo com o sistema RSO (“Reciprocating Sample Option”), o SQUID tende a operar no mesmo modo de um magnetômetro de amostra vibrante. Neste a amostra vibra com uma frequência bem definida em torno de um ponto fixo centralizado em relação à bobina. Já de acordo com o sistema DC (“Direct Current”) a amostra excursiona para fora da região central da bobina a cada ponto medido, sendo novamente colocada no centro da bobina supercondutora para a medida da magnetização no ponto seguinte sendo este último modo adotado para a realização das medidas de magnetização DC deste trabalho.^[3,5]

3.3.1.2 Procedimento de Medida

Primeiramente as amostras são fixadas com o auxílio de graxa de vácuo à superfície de um disco de teflon mantendo uma geometria que permita a aplicação de campo magnético paralelo ao eixo cristalográfico c , ($H//c$). Após a amostra ter sido fixada, o disco de teflon contendo esta é inserido no interior de um tubo cilíndrico de plástico que fica preso à haste que realizará o transporte da amostra ao longo das bobinas de campo. Depois de inserida a haste no interior do criostato o próximo passo consiste em centralizar a amostra em relação às bobinas de campo. Este processo tem por finalidade fazer com que o sinal magnético correspondente a amostra seja determinado pelo sensor SQUID com a máxima precisão possível.

As medidas de magnetização DC em função da temperatura foram realizadas para um grande número de valores de campos magnéticos DC aplicados entre 0,002 e 50kOe, paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais. A magnetização obtida foi registrada com precisão de até 5×10^{-6} e.m.u, sendo estes valores de magnetização registrados para um intervalo de temperatura variado entre 0,02 e 0,2K. É importante esclarecer que a contribuição de campos magnéticos residuais foi contabilizada por meio da determinação do seu valor através da realização de ciclos de histerese em uma amostra padrão de paládium.

As medidas seguiram dois procedimentos distintos, ZFC (resfriamento a campo nulo) e FCC (resfriamento a campo aplicado).^[3,9-11] No procedimento

ZFC a amostra é resfriada a campo magnético nulo, partindo de uma temperatura $T > T_c$ até que seja atingida uma determinada temperatura $T < T_c$. Na seqüência aplica-se o campo magnético DC desejado e durante o aquecimento lento da amostra é registrada a magnetização $MZFC(T)$ até $T > T_c$. Logo após, inicia-se o procedimento FCC, ou seja, a amostra é então resfriada lentamente na presença do campo magnético aplicado no procedimento ZFC até que seja atingida a temperatura anteriormente empregada no início do registro da magnetização ZFC. A magnetização registrada durante este processo recebe a denominação de $MFCC(T)$.

As curvas $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ obtidas para as amostras, tiveram a intensidade total do seu sinal descontado da contribuição magnética do porta-amostra (conjunto graxa de vácuo, disco de teflon e tubo plástico).

3.3.2 Magnetoresistência AC

As medidas de magnetoresistência AC em função do campo e da temperatura $R(H,T)$ foram realizadas com o auxílio do módulo de resistência elétrica de baixa freqüência (8Hz) de um PPMS da marca Quantum Design. Durante a transição normal-supercondutor os monocristais tiveram os valores de $R(H,T)$ registrados enquanto a temperatura era reduzida a uma taxa não superior a 0.5 K/min. Ao mesmo tempo a densidade de corrente, J era direcionada ao longo do plano ab dos monocristais e campos magnéticos de até 50kOe eram aplicados transversalmente a este plano.

3.3.2.1 Implantação dos Contatos Elétricos

Para a realização de medidas de magnetoresistividade AC foi necessário implantar quatro contatos elétricos ao longo do plano ab dos monocristais, cuja esquematização é ilustrada na figura 3.6.

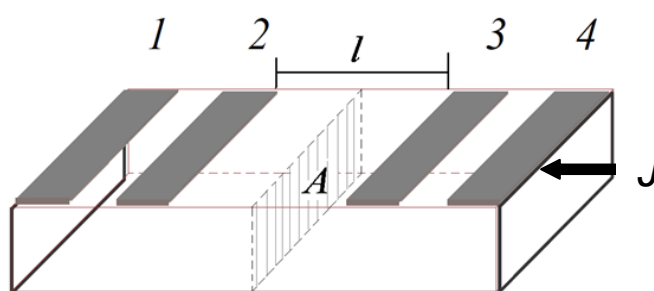


Figura 3.6 – Esquematização da implantação de contatos na amostra para realização das medidas de magnetoresistência elétrica.^[9]

Na figura acima, os contatos 1 e 4 são responsáveis pela aplicação de corrente ao longo da área transversal A enquanto os contatos 2 e 3 são responsáveis pela informação do valor da diferença de potencial ao longo do caminho l . O valor nominal da corrente elétrica aplicada aos monocristais foi de $500\mu\text{A}$.

3.3.2.2 O PPMS

O sistema PPMS utilizado neste trabalho pode ser dividido em duas partes: a criogênica e a eletrônica base.

A parte criogênica é composta principalmente de um criostato superisolado, o qual recebe a denominação de “dewar”, no qual contem o hélio líquido. O dewar é constituído por cinco refletores de radiação eletromagnética, uma câmara superisolante, um reservatório de hélio com capacidade de 30 litros e um depósito de carvão ativado,^[9] conforme mostra a figura 3.7.

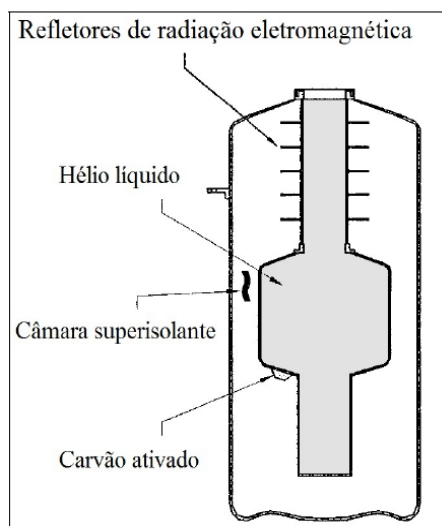


Figura 3.7 – Ilustração esquemática do dewar que compõe o PPMS.^[9]

O sistema permite realizar medidas num intervalo de temperatura entre 1,9 a 400 K com uma taxa entre 0,01K/min e 15K/min, para campos magnéticos DC de até 90kOe. Na região interna do criostato se encontra a câmara da amostra, o magneto supercondutor e a termometria, ilustrados na figura 3.8.

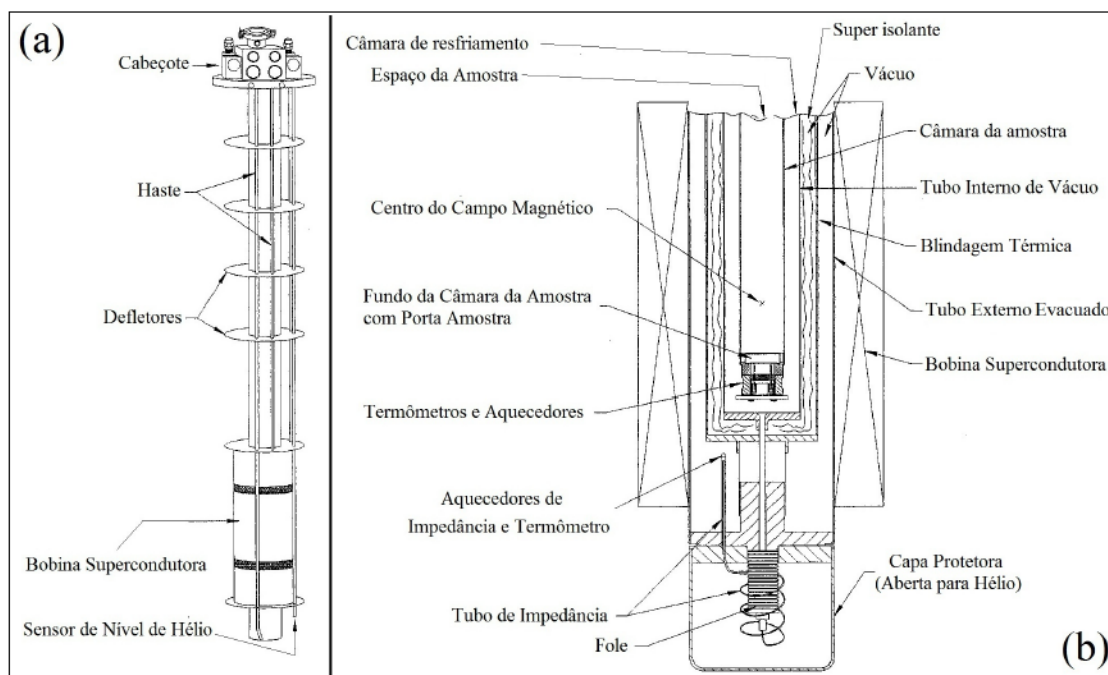


Figura 3.8: (a) Ilustração da estrutura e componentes internos do PPMS e da (b) região interna da bobina supercondutora.^[9]

A parte da eletrônica base é formada por um módulo eletrônico responsável pelo funcionamento de quase todo o PPMS (sistema de vácuo,

chave de fluxo, sensores de temperatura e nível do hélio líquido, e aquecimento do gás hélio), exceto os procedimentos de controle da fonte de corrente elétrica para a bobina supercondutora, e de abastecimento do hélio líquido que é de forma manual.

3.3.2.3 Procedimento de Medida

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram realizadas para diferentes intensidades de campo magnético ($0 \leq H \leq 50kOe$) aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais.

O procedimento experimental adotado durante as medidas foi o FCC, um dos empregados para as medidas da magnetização DC. Apenas ressalta-se que $R(H, T)$ foi registrado enquanto a temperatura era reduzida a uma taxa não superior a 0,5K/min o que permitiu a obtenção de uma alta densidade de pontos experimentais de $R(H, T)$ durante a transição normal-supercondutora das amostras. Este fato proporciona uma maior precisão na determinação da temperatura em que esta transição ocorre.

Capítulo 4 – Resultados Experimentais: apresentação, análise e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das aplicações das técnicas experimentais de microscopia de luz polarizada (MLP), difração de raio-X (DRX), magnetização DC e resistência elétrica AC para as amostras monocristalinas $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Y}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, as quais a partir deste momento serão denominadas de McY, McCa1% e McCa10%.

Estes resultados serão empregados na interpretação da irreversibilidade magnética e da correlação estabelecida entre as temperaturas de irreversibilidade magnética, $T_{\text{irr}}(\text{H})$ e de resistência nula, $T_0(\text{H})$ das amostras destacadas no parágrafo anterior.

4.1 Análise Estrutural

As amostras pesquisadas neste trabalho tiveram alguns dos aspectos de suas estruturas caracterizados por meio da aplicação das técnicas de MLP e DRX bem como a sua temperatura de transição para o estado supercondutor, T_c , caracterizada por meio de medidas de magnetização DC e resistividade AC.

4.1.1 Microscopia de Luz Polarizada (MLP)

A partir da microscopia de luz polarizada (MLP), foi possível verificar a qualidade da superfície dos monocristais. Algumas das imagens obtidas a partir do emprego desta técnica para os monocristais McY e McCa10% encontram-se ilustradas na figura 4.1.

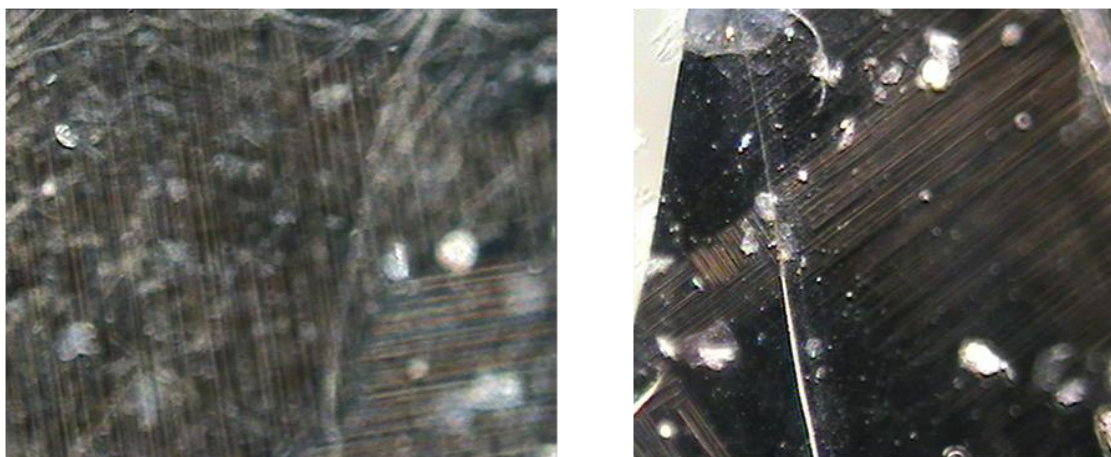


Figura 4.1 – Imagem da superfície dos monocristais McY (esquerda) e McCa10% (direita) obtidas a partir da técnica de MLP.

As imagens acima possibilitaram a identificação de prováveis domínios de maclas (finas linhas orientadas em uma mesma direção) existentes ao longo da superfície dos monocristais. Como citado na seção 2.1, estas maclas possivelmente se originam na transição estrutural tetragonal-ortorrômbica que ocorre durante o processo de crescimento dos monocristais. Os pontos brilhantes observados na imagem representam resquícios de graxa de vácuo a qual foi empregada na fixação destas amostras no porta amostra utilizado nas medidas de magnetização DC.

A partir da análise das imagens MLP foi possível estabelecer uma estimativa para as dimensões das amostras estudadas neste trabalho sendo estas apresentadas na tabela 4.1 a seguir.

AMOSTRAS	COMPRIMENTO (mm)	LARGURA (mm)	ESPESSURA (mm)
McY	1,77	0,76	0,03
McCa1%	1,28	0,89	0,03
McCa10%	0,98	0,42	0,01

Tabela 4.1 – Dimensões das amostras utilizadas neste trabalho;

4.1.2 Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raio-X das amostras McY, McCa1% e McCa10% encontram-se ilustrados na figura 4.2.

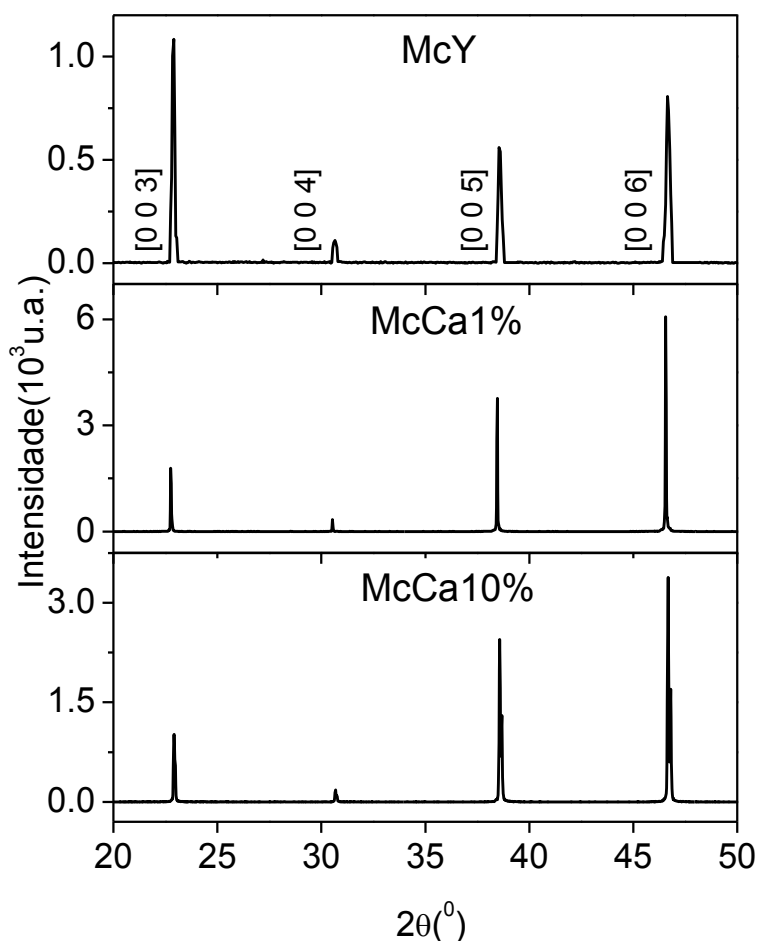


Figura 4.2 – O DRX das amostras McY, McCa1% e McCa10%.

Observando a figura 4.2 obtida para a incidência de radiação ao longo do plano ab dos monocristais, verifica-se que para os difratogramas obtidos apenas foi verificado a ocorrência de linhas relativas ao parâmetro [0,0,l] o que está de acordo com o caráter estrutural cristalino esperado para este tipo de amostras. Por outro lado, a não verificação da ocorrência de linhas no difratograma das amostras dopadas, que fortemente difiram do padrão apresentado pelo difratograma do monocristal puro, sugere que a substituição parcial do sítio do Y por Ca nas amostras preparadas nesse trabalho não

colaborou para a formação de fases espúrias a fase supercondutora do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (McY).

Os valores determinados para o parâmetro de rede c das amostras McY, McCa1% e McCa10%, através do emprego da Equação 3.2, são apresentados na tabela 4.2 e encontram-se em satisfatória proximidade com os que foram apresentados na seção 2.1.1.

AMOSTRA	PARÂMETRO DE REDE c (Å)
McY	$11,689 \pm 0,006$
McCa1%	$11,709 \pm 0,007$
McCa10%	$11,679 \pm 0,019$

Tabela 4.2 – Valores do parâmetro de rede c para as amostras McY, McCa1% e McCa10%.

Na tabela 4.2, as amostras dopadas mostram-se afetadas pela substituição parcial de 10% de Y por Ca quando comparado ao da amostra pura.

4.1.3 Caracterização de T_c

As amostras McY, McCa1% e McCa10% tiveram sua temperatura de transição supercondutora T_c caracterizada através da realização de medidas de magnetização em função da temperatura para $H = 5\text{Oe}$ aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c das amostras. O valor de T_c é definido como a temperatura na qual a resposta da magnetização “zero field colled”, $MZFC(T)$ ilustrada nas figuras 4.3 A-C, abandona a reta de base nula. Os valores determinados para T_c encontram-se especificados nas referidas figuras a seguir.

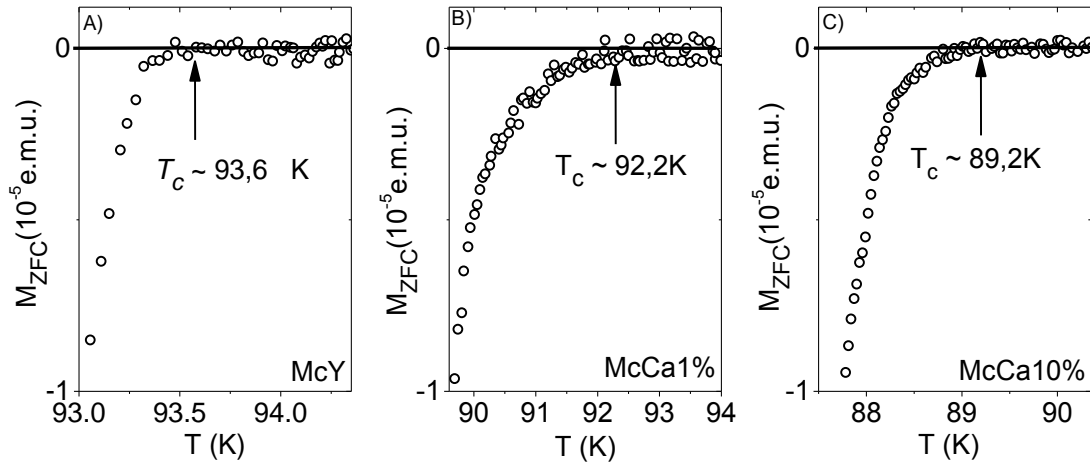


Figura 4.3 – A determinação de T_c para as amostras McY [(93,6 \pm 0,1)K], McCa1% [(92,2 \pm 0,1)K] e McCa10% [(89,2 \pm 0,1)K] submetidas a $H = 50$ e aplicado paralelamente ao eixo c. Os valores obtidos para T_c encontram-se em destaque.

A temperatura T_c das amostras também foi determinada a partir da realização de medidas de magnetoresistência em campo nulo conforme ilustra a figura 4.4.

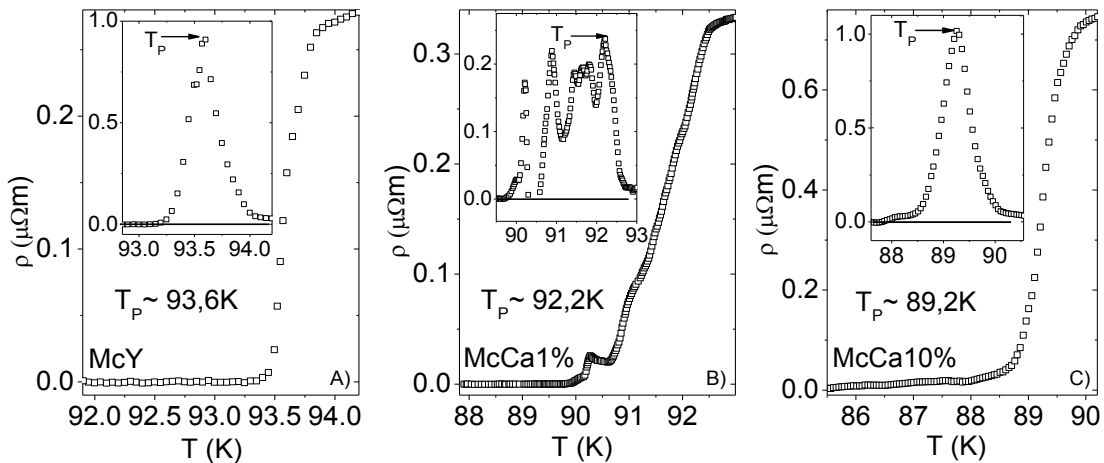


Figura 4.4 – Curvas de resistividade $\rho(H,T)$, figura principal e suas respectivas $d\rho(H,T)/dT$, “inset” para as amostras McY [(93,6 \pm 0,1)K], McCa1% [(92,2 \pm 0,1)K] e McCa10% [(89,2 \pm 0,1)K] a campo magnético nulo. Os valores obtidos para T_p encontram-se em destaque.

Conforme discutido na seção 1.1.3 as temperaturas T_p definidas nos “insets” (gráfico $d\rho(H,T)/dT$) da figura 4.4 são coincidentes com os valores de T_c definidos na figura 4.3. Portanto é possível verificar a concordância dos valores obtidos para T_c tanto empregando medidas de magnetização DC quanto resistividade elétrica AC. Os valores de T_c encontrados nas figuras 4.3 e 4.4, segundo a precisão experimental adotada (aproximadamente $\pm 0,1$ K), apresentam uma satisfatória proximidade aos listados na seção 2.2.

As figuras 4.4 A, B e C não mostram, mas as amostras apresentaram um caráter metálico por parte do comportamento da resistência elétrica em função da temperatura desde temperaturas próximas da transição até a temperatura ambiente.

De acordo com o que foi discutido na seção 2.1 a substituição parcial do Y por Ca, respeitando o limite de solubilidade de 15% para monocristais, não afeta significativamente os parâmetros de rede do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Desta forma, aplicando a relação de linearidade existente entre a intensidade do parâmetro de rede c e a concentração de oxigênio ($7-\delta$) em conjunto com o valor determinado para T_c dos monocristais empregados neste trabalho foi possível estabelecer-se uma estimativa para o conteúdo de oxigênio das nossas amostras pesquisadas.^[54-57]

A tabela 4.3 apresenta os limites obtidos para ($7-\delta$) nas amostras cristalinas levando em consideração os parâmetros estabelecidos no parágrafo anterior.

Amostra	($7-\delta$)
McY	6,92 – 6,99
McCa1%	6,90 – 6,86
McCa10%	6,83 – 6-80

Tabela 4.3 – Valores estimados para a variação do conteúdo de oxigênio ($7-\delta$) nas amostras monocristalinas McY, McCa1% e McCa10%.

As amostras McY e McCa10% apresentam, segundo a estimativa anterior, parâmetro ($7-\delta$) muito próximo ao do estado de concentração de oxigênio ótimo, quando comparados aos resultados apresentados na figura 2.3 para o comportamento de $T_c(7-\delta)$ em amostras monocristalinas de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Além disso, a verificação de que a transição resistiva para o estado supercondutor destas amostras, figura 4-A e 4-C, é bem definida na escala de temperaturas corrobora para esta interpretação.

Por outro lado, para a amostra McCa1% foi possível verificar que esta apresenta parâmetro ($7-\delta$) semelhante ao apresentado por um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ subdopado em oxigênio.^[55,56] Neste cenário, o caráter subdopado do conteúdo de oxigênio colabora para o aumento do parâmetro de rede c

(11,709Å) e do decréscimo do T_c (~ 92,2K) observados ocorrer na amostra McCa1% uma vez que, conforme discutido na seção 2.2, a substituição de 1% de Y por Ca não poderia de forma isolada ser responsável pela implementação destes efeitos no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[37,45] Além disso, ao observar-se a caracterização da transição resistiva para o estado supercondutor desta amostra, figura 4.4.B, é possível associar o caráter fortemente inomogêneo apresentado por esta transição (mais de uma temperatura crítica de transição) ao fato de que o conteúdo de oxigênio na sua estrutura além de estar em um nível subdopado de oxigênio, este, provavelmente encontra-se inomogeneamente distribuído ao longo de sua estrutura.

4.2 Caracterização da transição magnetoresistiva

As figuras 4.5 A-C apresentam o comportamento da transição normal-supercondutora das amostras McY, McCa1% e McCa10% ao passo que as figuras 4.5 D-F destaca o comportamento apresentado pelas curvas de $dR(H,T)/dT$. Em particular, nos deteremos a caracterização do comportamento de $\rho(H,T)$ e de $d\rho(H,T)/dT$ e deobtidos para $H < 5\text{kOe}$ com o objetivo de identificar e diferenciar possíveis contribuições das inomogeneidades de nossas amostras para as suas propriedades elétricas.

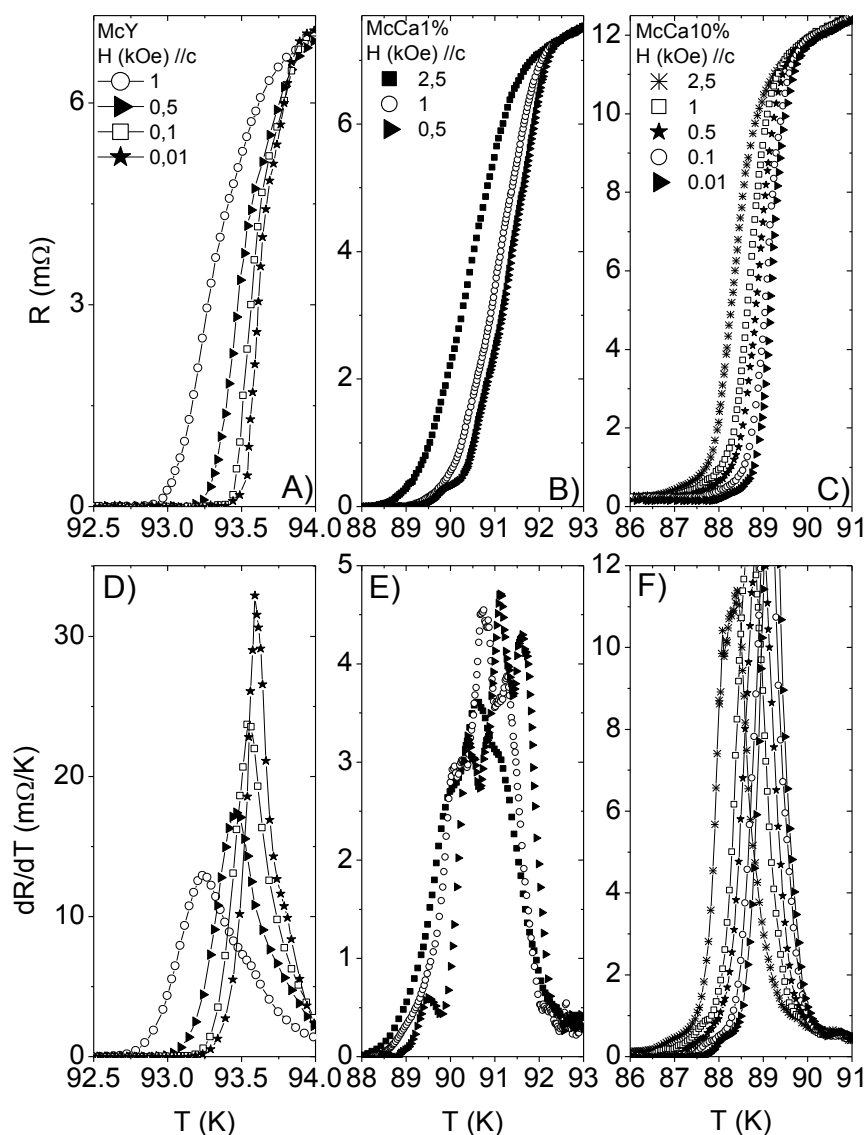


Figura 4.5 – Curvas de magnetoresistência $R(H,T)$ para as amostras monocristalinas McY (A), McCa1% (B) e McCa10% (C) juntamente com suas respectivas derivadas $dR(H,T)/dT$ nos quadros inferiores D, E e F.

Contrastando os comportamentos obtidos por $R(H,T)$ e $dR(H,T)/dT$ para os monocristais McY, McCa1% e McCa10% é possível apontar as seguintes características: a transição magnetoresistiva normal-supercondutor da amostra McY é a assinatura típica de um supercondutor homogêneo como a que foi apresentada nas figuras 1.5 A-C deste trabalho. Por outro lado, a transição magnetoresistiva das amostras McCa1% e McCa10% são compatíveis com as de supercondutores inhomogêneos os quais exibem diferentes níveis de inhomogeneidade. A identificação de um estado supercondutor inhomogêneo a

partir da análise do comportamento das curvas de $\rho(H, T)$ e de $d\rho(H, T)/dT$ foi enfatizado na seção 1.1.3 deste trabalho onde encontra-se as figuras 1.5B-D.

Analisando o comportamento em conjunto das curvas $R(H, T)$ e $dR(H, T)/dT$ nas proximidades de $T_0(H)$ é possível constatar que a contribuição de inhomogeneidades na transição magnetoresistiva da amostra McCa10% é significativamente menor do que a contribuição desta observada para a amostra McCa1%. Neste cenário é possível sugerir que o efeito obtido em virtude da combinação da deficiência de oxigênio com a dopagem com Ca na amostra McCa1% colaborou para a efetivação de um caráter inhomôgeneo mais intenso as propriedades elétricas do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino. Como comentário final é possível visualizar que os efeitos anteriores tornam-se praticamente identificáveis no comportamento de $dR(H, T)/dT$ quando $H > 1kOe$ são aplicados as amostras McCa1% e McCa10%.

4.3 A Determinação das temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$

A figura 4.6 ilustra o critério experimental adotado^[3,4,9] para a determinação de $T_{irr}(H)$ usando como exemplo os comportamentos de $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ obtidos para a amostra McCa1% quando $H = 7,5kOe$ foi aplicado.

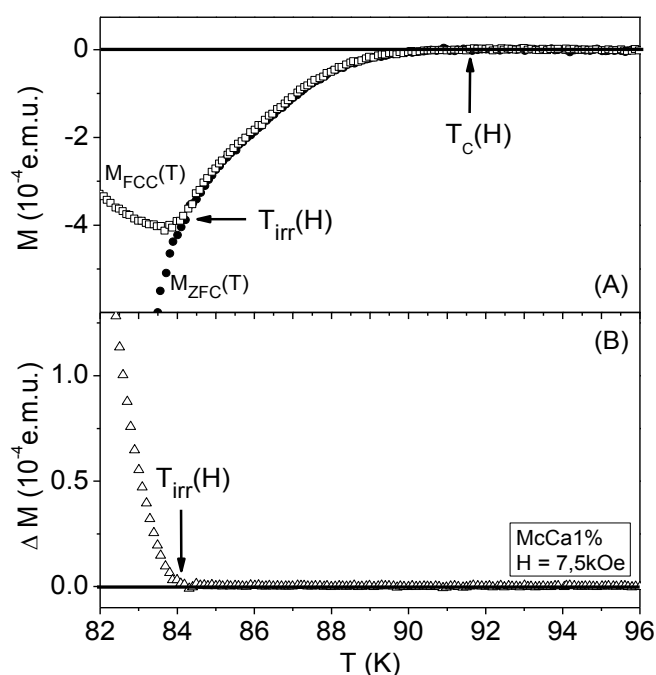


Figura 4.6 – Critério experimental adotado para determinação de $T_{irr}(H)$.

De acordo com a figura 4.6, no painel (A), para $T_{irr}(H) \leq T \leq T_c$ o comportamento de $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ é magneticamente reversível, ao passo que para $T < T_{irr}(H)$ este comportamento é magneticamente irreversível, ou seja, o comportamento da magnetização passa a ser dependente do histórico térmico e magnético apresentado pelo supercondutor.

A determinação de $T_{irr}(H)$ diretamente da análise da sobreposição dos comportamentos de $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$, apresentados no quadro (A) da figura 4.6, introduz grande imprecisão. Desta forma adota-se a subtração $\Delta M = MFCC(T) - MZFC(T)$ como uma maneira mais eficaz de atenuar este efeito. O resultado obtido neste exemplo para ΔM encontra-se ilustrado no painel (B) da figura 4.6.

O critério empregado na determinação da temperatura de resistência nula, $T_0(H)$ aparece em destaque na figura 4.7 A e B para a amostra McY quando $H=0,1kOe$ foi aplicado.

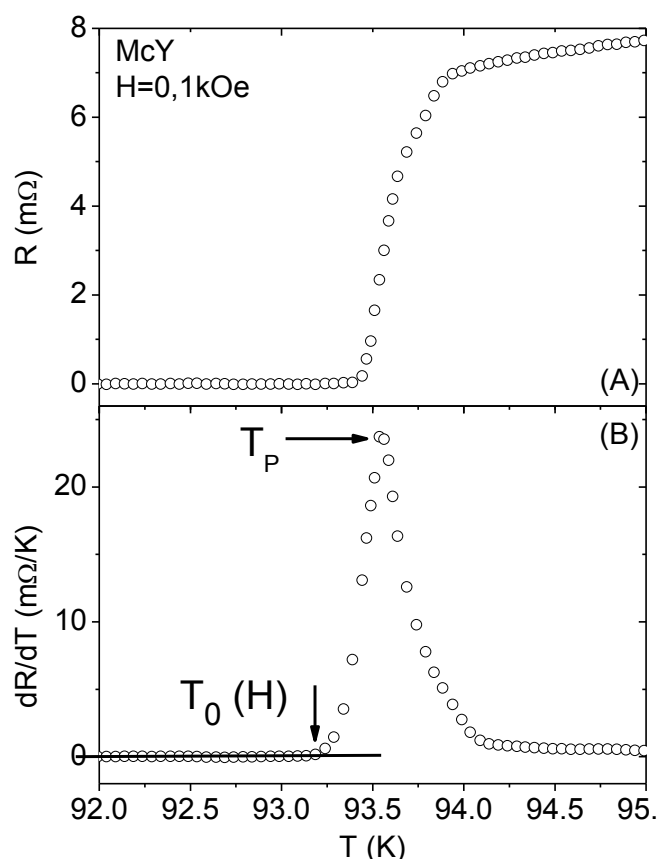


Figura 4.7 – Critério experimental adotado para a determinação da temperatura $T_0(H)$ proveniente da curva $R(H,T)$, empregando a curva de $dR(H,T)/dT$.

A transição magnetoresistiva ilustrada na figura 4.7A apresenta um comportamento praticamente assintótico por parte dos dados de $R(H,T)$, especialmente quando $R(H,T) \rightarrow 0$, introduzindo desta maneira significativa imprecisão a determinação do valor de $T_0(H)$. Desta forma, com o objetivo de reduzir esta imprecisão partiu-se para a determinação de $T_0(H)$ empregando a análise do comportamento apresentado por $dR(H,T)/dT$, cujo método de análise aparece destacado na figura 4.7B.

O critério adotado para a determinação de $T_0(H)$ é semelhante ao empregado na determinação de $T_{irr}(H)$, ou seja, esta é identificada como sendo o valor da temperatura na qual $dR(H,T)/dT$ abandona a linha base zero da figura 4.7B).

4.4 Medidas de magnetização DC e magnetoresistência elétrica AC: apresentação e análise

Nesta seção, serão analisados e apresentados alguns gráficos e os diagramas $H-T$ onde os resultados experimentais obtidos para o comportamento das temperaturas de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$ e resistência elétrica nula, $T_0(H)$ das amostras pesquisadas neste trabalho aparecem em destaque.

4.4.1 Amostra McY

Os resultados de $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ apresentados nas figuras 4.8 A-F em três regiões de campo distintas mostram que, levando em consideração a precisão experimental adotada, estas temperaturas são praticamente coincidentes. Também observamos nas figuras 4.8 A-F a coincidência entre os valores de T_c e T_p para um mesmo valor de campo aplicado.

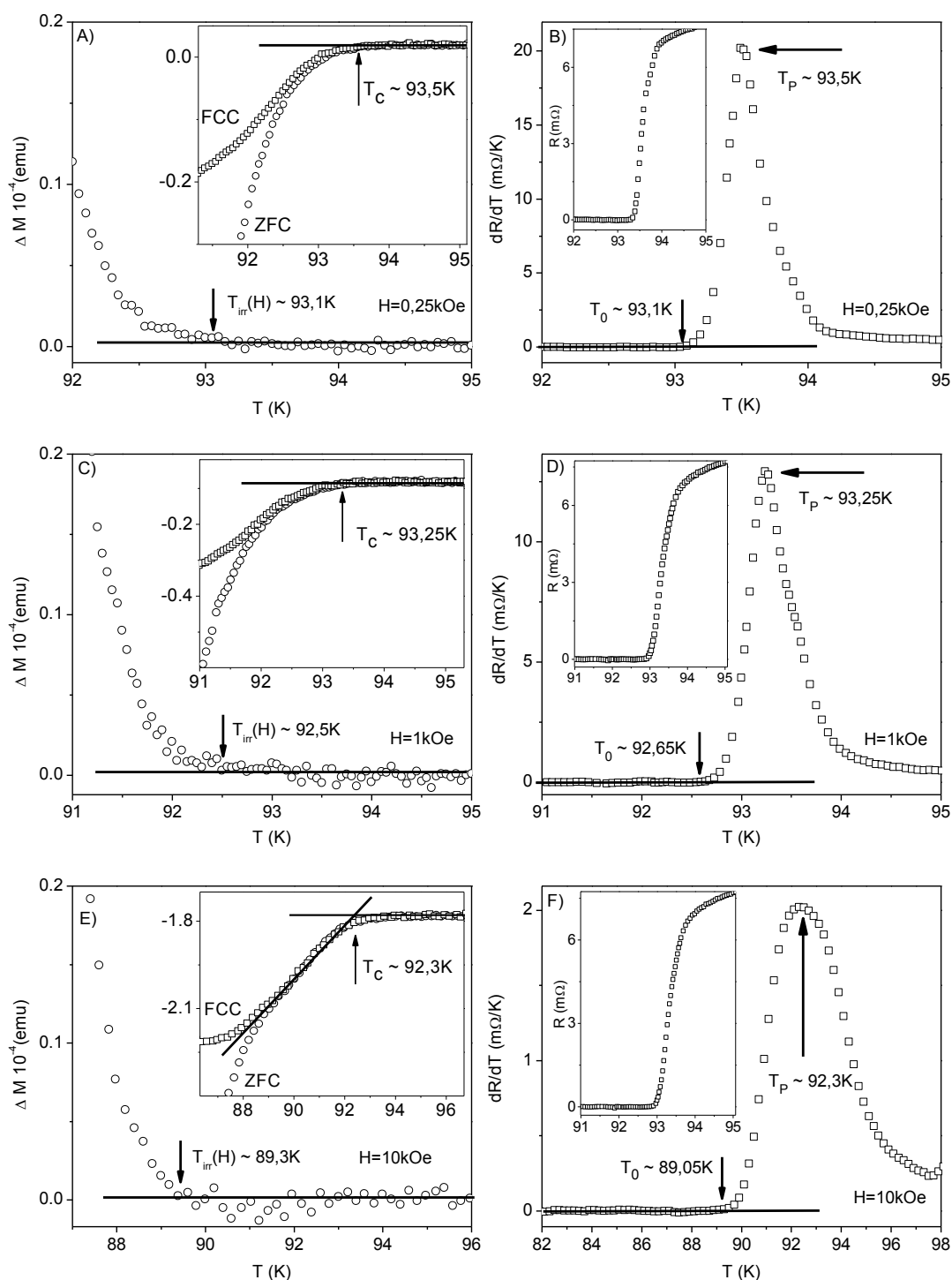


Figura 4.8 – Nos quadros A,C,E encontram-se destacados os valores de $T_{irr}(H)$ obtidos quando $H \leq 10\text{kOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McY. Nos insertos das figuras anteriores são apresentadas as respectivas curvas $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ onde os valores de $T_c(H)$ encontram-se em destaque; Nos quadros B,D,F encontram-se destacados os valores de $T_0(H)$ obtidos para os mesmos campos magnéticos aplicados para $T_{irr}(H)$. Nos insertos destes quadros são destacados os valores de $T_p(H)$.

Em relação às disposições dos dados de $T_{irr}(H)$ apresentados por esta amostra, pode ser verificado na figura 4.9 que a LIM [conjunto de dados de

$T_{irr}(H)$ é ajustada pela lei de potências FCG em toda a região do diagrama $H-T$ e representada pela linha sólida presente nesta figura.

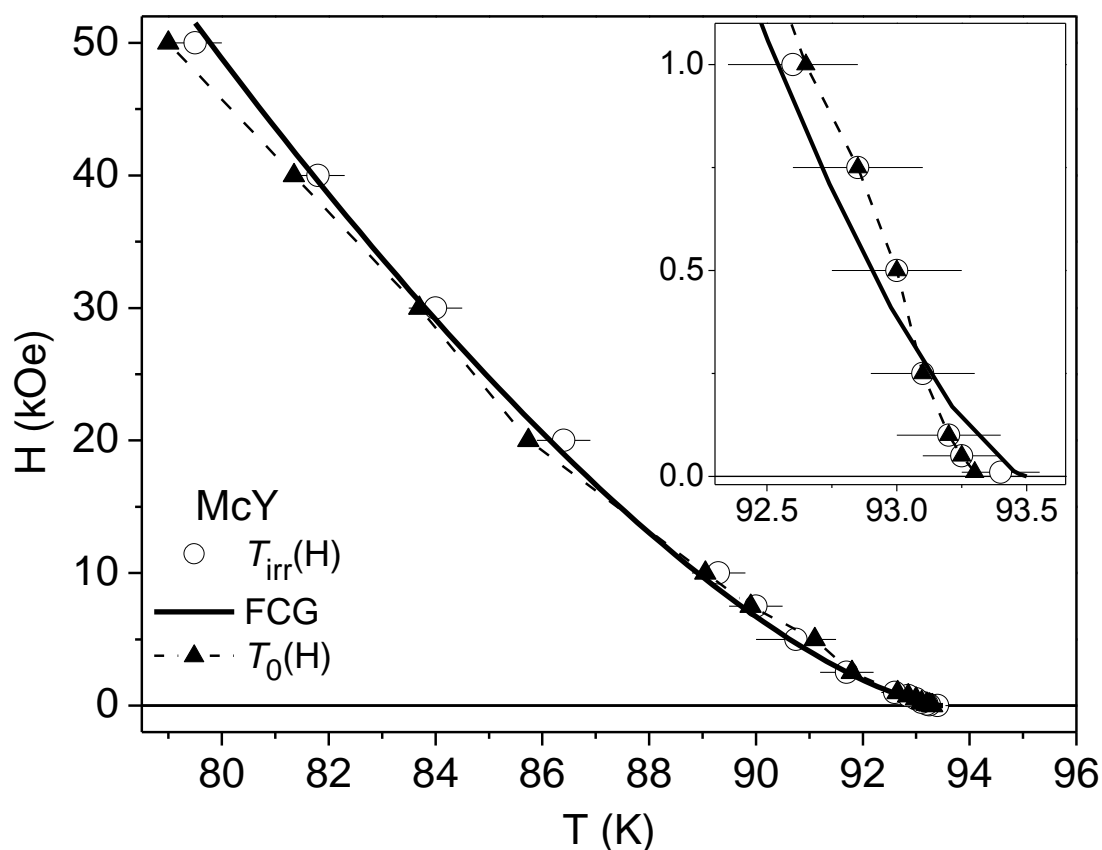


Figura 4.9 – Diagrama $H-T$ para a amostra McY onde se encontram destacados os comportamentos de $T_0(H)$, $T_{irr}(H)$ e da LIM, esta descrita por uma lei de potências FCG. No quadro menor da figura encontra-se destacado os comportamentos de $T_0(H)$ e $T_{irr}(H)$ para $H \leq 1$ kOe.

Correlacionando a disposição das temperaturas de $T_{irr}(H)$ e de $T_0(H)$ observa-se na figura 4.9 que estas são coincidentes ao longo de todo o diagrama $H-T$. Tal comportamento se deve a existência de apenas uma dinâmica de vórtices, a de Abrikosov (vórtices intragranulares), na qual estes estão dispostos em uma rede triangular ou hexagonal idealizada, conforme ilustra a figura 1.4 da seção 1.1.3.

4.4.2 Amostra McCa1%

Nas figuras 4.10 A-F e 4.11 A-F é possível identificar a ocorrência de dois limites de irreversibilidade magnética, $T_{irr}^W(H)$ e $T_{irr}^S(H)$, em analogia ao observado para o comportamento da irreversibilidade magnética de sistemas

magnéticos vidro de spin e supercondutores de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Figura 1.10 da seção 1.2.2.1). Por sua vez, os dados relativos ao comportamento de $dR(H,T)/dT$ ilustrados pelas figuras 4.10B, D e F identificam a existência de quatro máximos predominantes na transição magnetoresistiva desta amostra. O máximo situado a mais baixa temperatura apresenta a dinâmica de seu comportamento fortemente afetada pela aplicação de campo magnético e praticamente deixa de existir quando $H \geq 1\text{kOe}$ são aplicados. Os demais máximos também apresentam a sua dinâmica afetada pela aplicação de campo magnético, mas de maneira mais suave da apresentada pelo máximo de mais baixa temperatura. Este comportamento descreve perfeitamente as características de um supercondutor fortemente inomogêneo exibindo mais de uma temperatura crítica de transição e dinâmica intergranular, conforme discutido na seção 1.1.3.

Os valores de T_P identificados nas figuras 4.10B, D e F e 4.11B, D e F coincidem, segundo precisão experimental adotada, com os valores correspondentes para T_C das medidas magnéticas mostradas pelas figuras 4.10A, C e E e 4.11A, C e E. Por outro lado pode-se destacar que para $H \leq 2,5\text{kOe}$, os valores de $T_{\text{irr}}(H)$ não coincidem com os de $T_0(H)$.

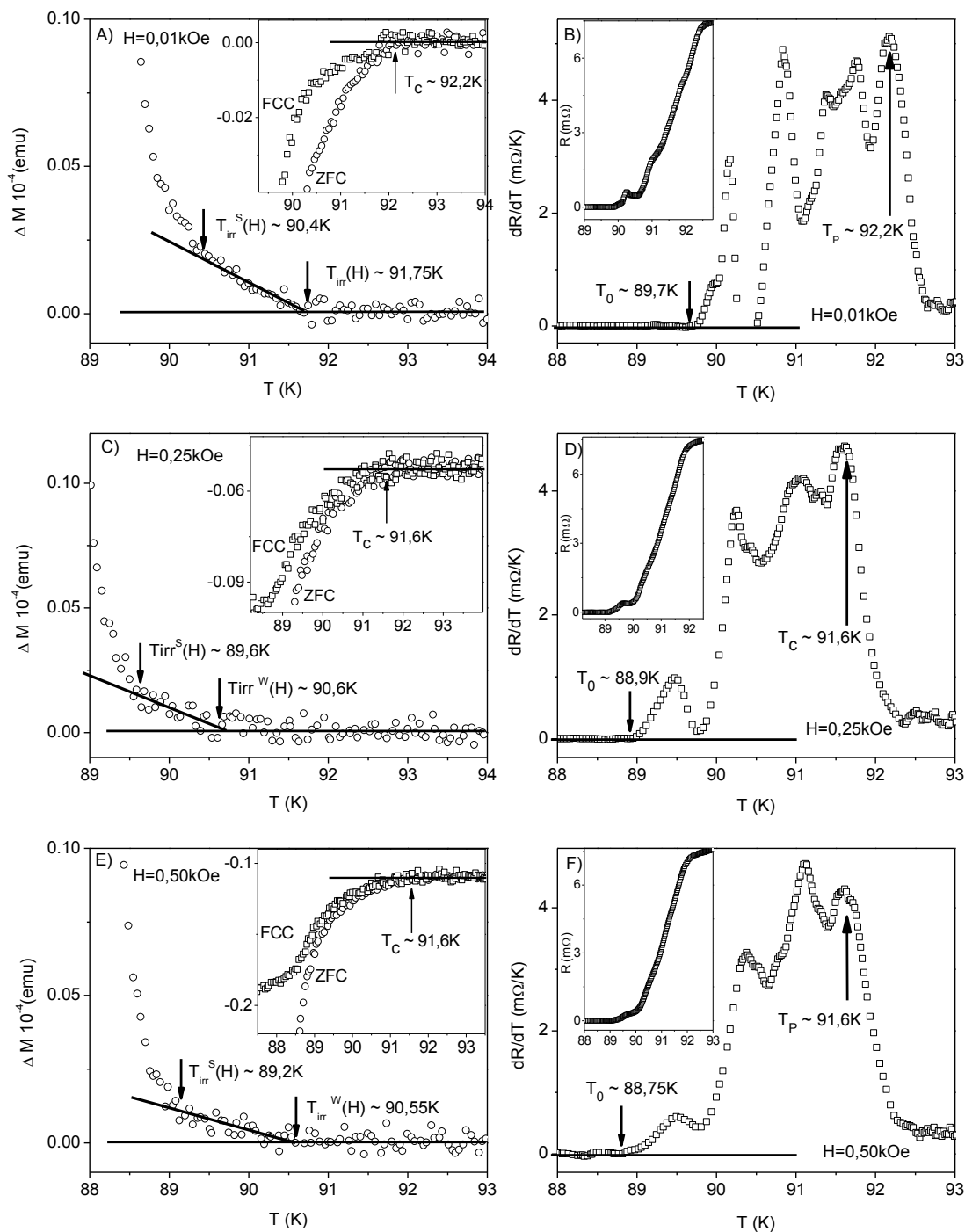


Figura 4.10 - Nos quadros A,C,E encontram-se destacados os valores de $T_{irr}(H)$, $T_{irr}^W(H)$ e $T_{irr}^S(H)$ obtidos quando $H \leq 10\text{kOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McCa1%. Nos insertos das figuras anteriores são apresentadas as respectivas curvas $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ onde os valores de $T_c(H)$ encontram-se em destaque; Nos quadros B,D,F encontram-se destacados os valores de $T_0(H)$ obtidos para os mesmos campos magnéticos aplicados para $T_{irr}(H)$. Nos insertos destes quadros são destacados os valores de $T_p(H)$.

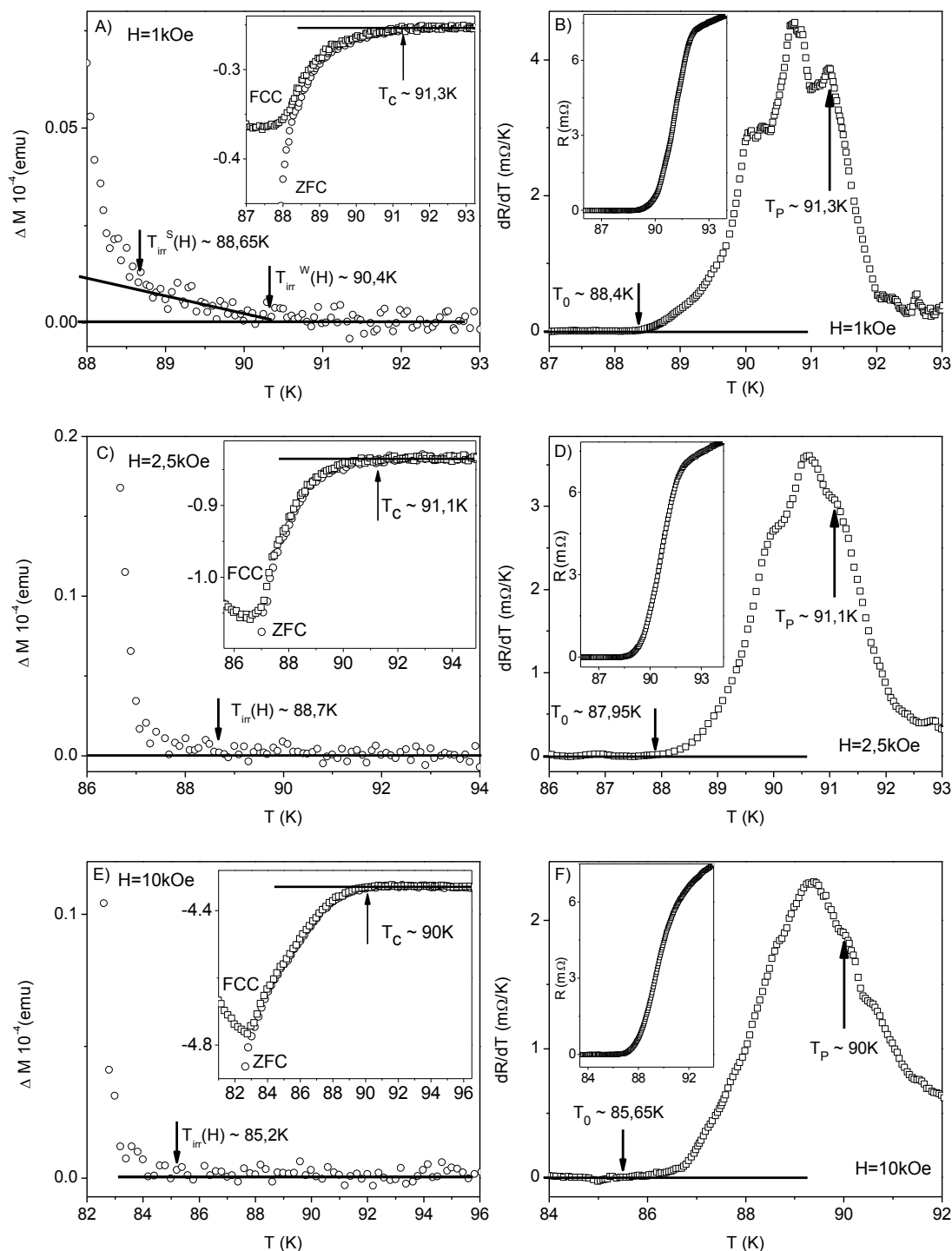


Figura 4.11 – Nos quadros A,C,E encontram-se destacados os valores de $T_{irr}(H)$, $T_{irr}^W(H)$ e $T_{irr}^S(H)$ obtidos quando $H \leq 10kOe$ são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McCa1%. Nos insertos das figuras anteriores são apresentados as respectivas curvas $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ onde os valores de $T_c(H)$ encontram-se em destaque; Nos quadros B,D,F encontram-se destacados os valores de $T_0(H)$ obtidos para os mesmos campos magnéticos aplicados para $T_{irr}(H)$. Nos insertos destes quadros são destacados os valores de $T_p(H)$.

A disposição dos dados de $T_{irr}(H)$ apresentada na figura 4.12, revela que a lei de potências FCG é empregada na descrição da LIM apenas quando $H > 1\text{kOe}$ são aplicados. Para $H \leq 1\text{kOe}$ o comportamento desta é marcado pela identificação do “crossover” Gabay-Toulouse (GT) Almeida-Thouless (AT) o qual já foi verificado ocorrer no comportamento da LIM de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{X}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ ($X=\text{Zn}$ ou Mg)^[10], $\text{YBa}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ^[22] e $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[24] Em particular chama-se a atenção aos dados de $T_{irr}^S(H)$ apresentados no “inset” da figura 4.12 os quais são ajustados por uma segunda lei de potências denominada de AT2 para $H \geq 250\text{Oe}$. Este ajuste em conjunto com $T_{irr}^W(H)$ (linha GT) marca o desdobramento do limite de irreversibilidade nesta amostra, o qual foi igualmente observado ocorrer para a amostra policristalina de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ^[21] cujo comportamento encontra-se ilustrado na figura 1.11 no capítulo 1 deste trabalho.

Por outro lado, a identificação de $T_{irr}^S(H)$ para $H < 250\text{Oe}$ merece destaque na análise do comportamento da lei de potências AT2 cuja extrapolação (pontilhado) engloba a distribuição destes dados no “inset” da figura 4.12. Este comportamento em particular, destoa do identificado por Jurelo e colaboradores,^[21] mas verifica-se com um pouco mais de atenção o regime AT1 por eles representado na figura 1.11 deste trabalho e este basicamente composto por dados experimentais de $T_{irr}(H)$ (cruzes) e $T_{irr}^S(H)$ (círculos abertos) ou seja, os autores deste trabalho verificam de certa forma que o desdobramento do limite de irreversibilidade magnética ocorre para $H \leq 300\text{Oe}$ onde os dados de $T_{irr}(H)$, relativos ao ajuste AT1, coexistem com os dados de $T_{irr}^S(H)$ relativos ao ajuste AT2.

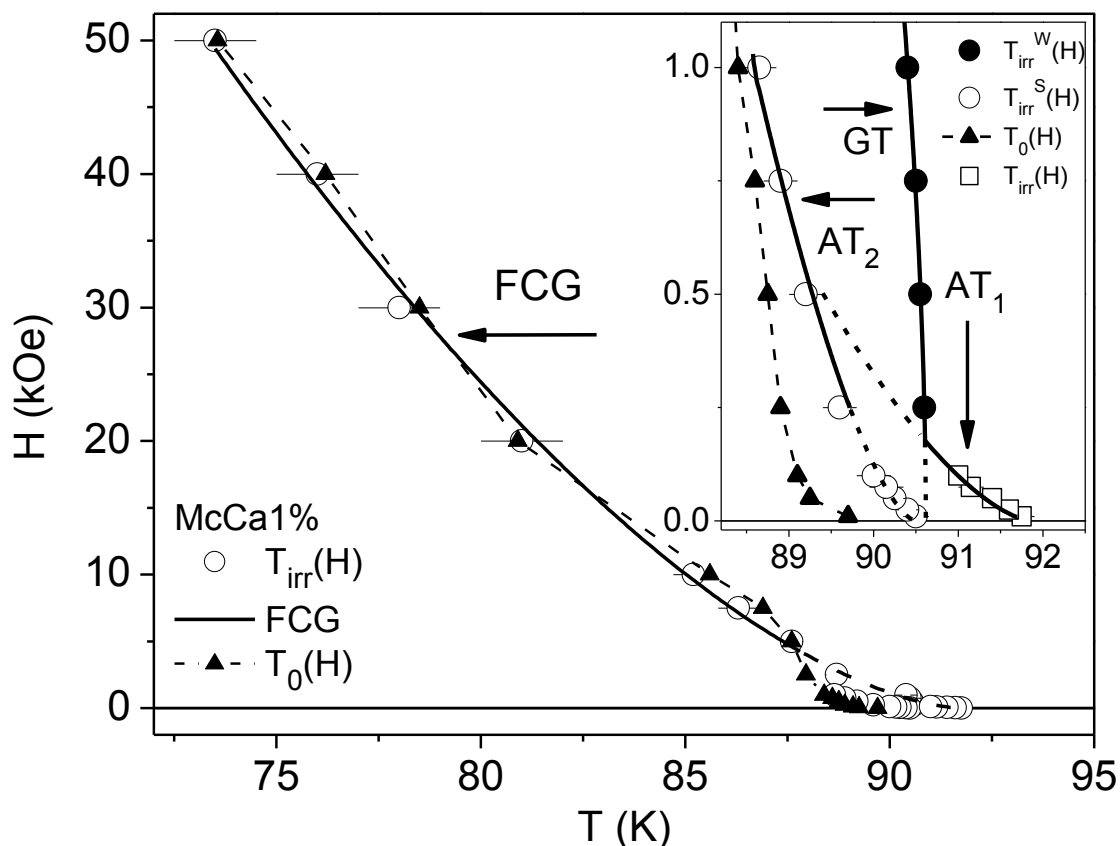


Figura 4.12 – Diagrama H - T para a amostra McCa1% onde se encontram destacados os comportamentos de $T_0(H)$, $T_{irr}(H)$ e da LIM, esta descrita por uma lei de potências FCG. No quadro menor da figura encontra-se destacado os comportamentos de $T_0(H)$ e $T_{irr}(H)$ para $H \leq 1$ kOe.

Observando ainda na figura 4.12 a correlação entre as temperaturas de $T_{irr}(H)$ e de $T_0(H)$, nota-se que estas são coincidentes apenas quando $H \geq 5$ kOe são aplicados, região do diagrama H - T dominada pela dinâmica de fluxo de Abrikosov (ajuste FCG para o comportamento da LIM). Por outro lado, é verificado que a não coincidência entre as temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ ocorre na região do diagrama H - T onde a dinâmica de fluxo de Josephson prepondera (ajustes AT e GT para o comportamento da LIM). Este comportamento de certa forma se assemelha ao apresentado pela correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ da amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ ^[11] da figura 1.14, entretanto,

ele se estende para valores de campo magnético aplicados e intervalo de temperatura superiores ao observado para esta amostra.

4.4.3 Amostra McCa10%

No que tange a amostra McCa10%, os dados de $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$, ao contrário do que foi observado para a amostra McCa1%, exibem apenas uma temperatura de irreversibilidade a qual difere do valor de $T_0(H)$ para $H \leq 1\text{kOe}$, como podemos observar nas figuras 4.13 A-F. De maneira análoga a McY e McCa1%, os valores de T_c e T_p são coincidentes para um mesmo valor de campo aplicado.

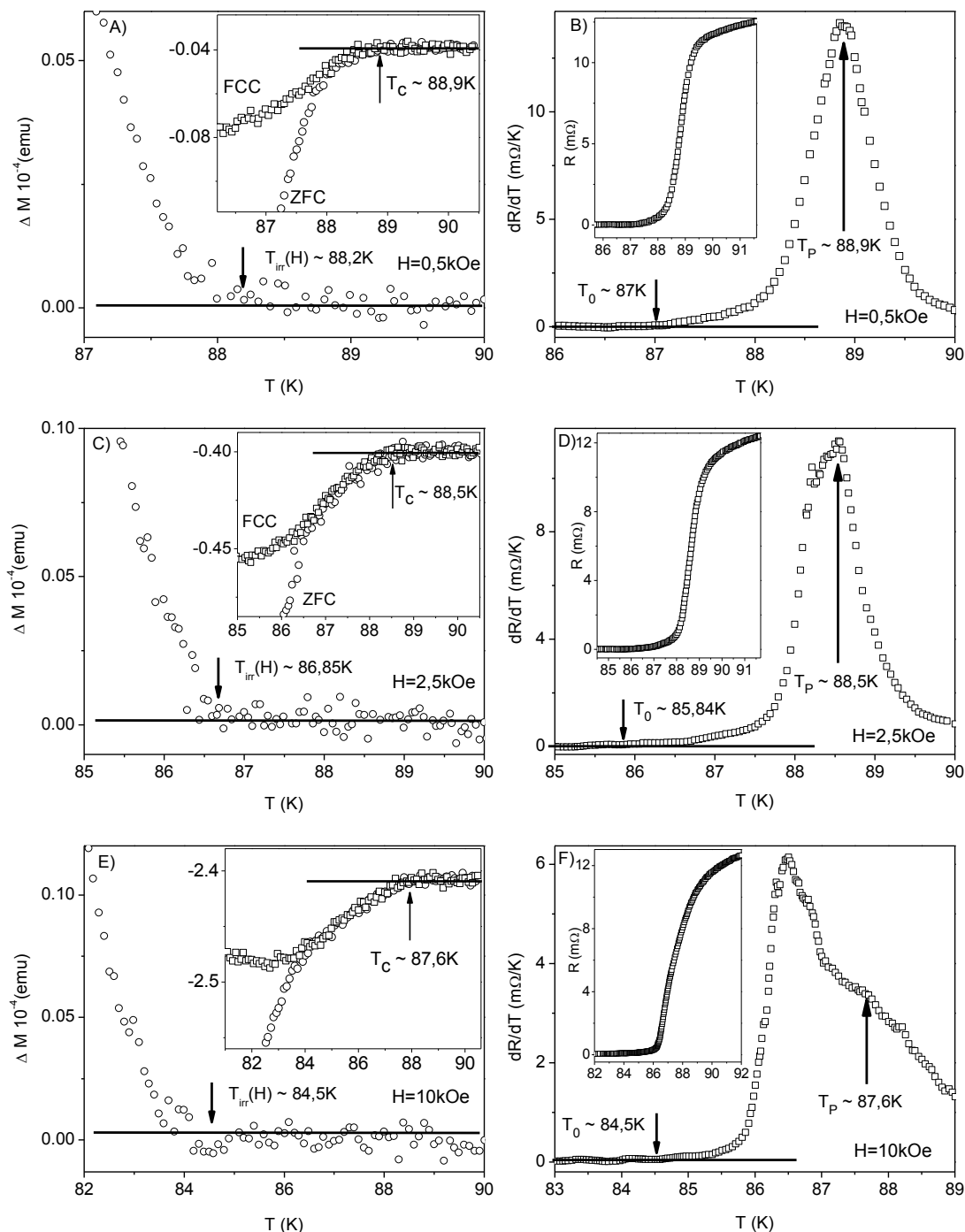


Figura 4.13 – Nos quadros A,C,E encontram-se destacados os valores de $T_{irr}(H)$ obtidos quando $H \leq 10$ kOe são aplicados paralelamente ao eixo c da amostra McCa10%. Nos insertos das figuras anteriores são apresentadas as respectivas curvas $MZFC(T)$ e $MFCC(T)$ onde os valores de $T_C(H)$ encontram-se em destaque; Nos quadros B,D,F encontram-se destacados os valores de $T_0(H)$ obtidos para os mesmos campos magnéticos aplicados para $T_{irr}(H)$. Nos insertos destes quadros são destacados os valores de $T_P(H)$.

Quanto às disposições dos dados de $T_{irr}(H)$ apresentados por esta amostra, podemos observar na figura 4.14 que de maneira semelhante ao apresentado pela LIM da amostra McCa1%, a lei de potências FCG é empregada na descrição desta apenas quando $H > 1\text{kOe}$ são aplicados. Do mesmo modo para $H \leq 1\text{kOe}$ o comportamento da LIM é marcado pelo “crossover” descrito pelas leis de potências GT e AT.

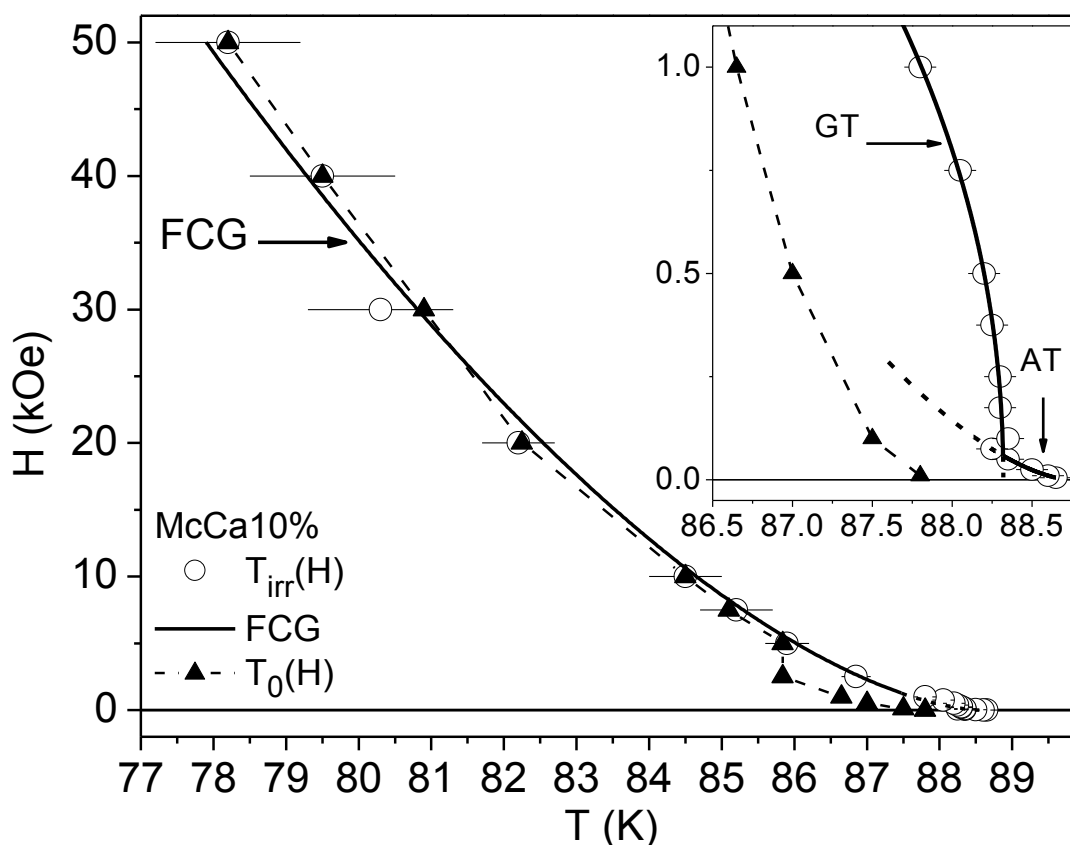


Figura 4.14 - Diagrama $H-T$ para a amostra McCa10% onde se encontram destacados os comportamentos de $T_0(H)$, $T_{irr}(H)$ e da LIM, esta descrita por uma lei de potências FCG. No quadro menor da figura encontra-se destacado os comportamentos de $T_0(H)$ e $T_{irr}(H)$ para $H \leq 1\text{kOe}$.

Correlacionando as temperaturas de $T_{irr}(H)$ e de $T_0(H)$, nota-se que estas de maneira análoga a amostra McCa1%, são coincidentes apenas quando $H \geq 5\text{kOe}$ são aplicados, passando a não coincidirem para valores de campos inferiores ($H < 5\text{kOe}$).

As linhas sólidas apresentadas nas figuras 4.9 e 4.14 representam ajustes realizados a partir da análise do comportamento apresentado pelo conjunto de pontos experimentais de $T_{irr}(H)$ (não inferior a quinze) ao passo que na figura 4.12, além destes pontos, as linhas sólidas também representam os ajustes dos pontos experimentais $T_{irr}^W(H)$ e $T_{irr}^S(H)$. A funcionalidade dos ajustes, dispostos ao longo de um diagrama $H-T$, é obtida a partir do emprego da Equação (1.1) já discutida no capítulo e reproduzida a seguir:

$$H_{irr}(T) = H_0 \left[1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right]^\alpha$$

Os parâmetros dos ajustes encontrados analiticamente para leis de potências “flux creep” gigante (FCG), Gabay-Toulouse (GT) e Almeida-Thouless (AT) encontram-se expressos na tabela 4.4.

AMOSTRA	MODELO	α	H_0 (kOe)	$T_{irr}(0)$ (K)
McY	FCG	$1,47 \pm 0,03$	839	93,5
McCa1%	AT1	$1,55 \pm 0,12$	396	90,5
McCa1%	FCG	$1,60 \pm 0,19$	655	91,7
McCa1%	GT	$0,56 \pm 0,19$	29	90,6
McCa1%	AT2	$1,55 \pm 0,19$	136	91,9
McCa10%	FCG	$1,60 \pm 0,13$	1484	88,5
McCa10%	GT	$0,48 \pm 0,08$	11	88,3
McCa10%	AT	$1,60 \pm 0,18$	303	88,7

Tabela 4.4 – Valores dos parâmetros de ajuste α , H_0 e $T_{irr}(0)$ para os regimes FCG, GT e AT determinados para as amostras McY, McCa1% e McCa10%;

Em relação ao comportamento apresentado pelas LIM das amostras pesquisadas neste trabalho em termos da temperatura reduzida [$T_{irr}(H).T_{irr}(0)^{-1}$], figura 4.15, é constatado que os valores de $T_{irr}(H)$ são menos afetados pela aplicação de campo magnético quando comparado aos observados para as amostras McY e McCa1%, nesta ordem.

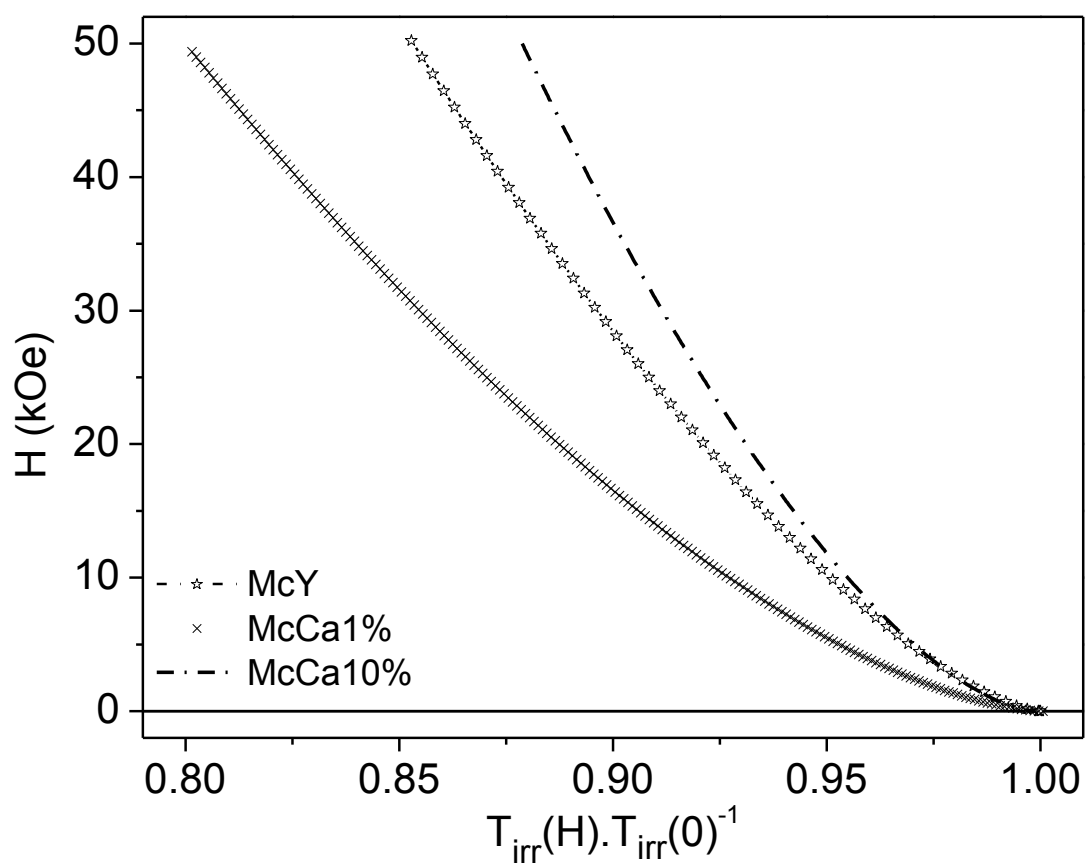


Figura 4.15 - LIM normalizada em termos de $T_{irr}(H).T_{irr}(0)^{-1}$ para as amostras McY, McCa1% e McCa10%.

4.5 Discussão dos Resultados

A discussão dos resultados apresentados neste capítulo será realizada em três etapas, basicamente divididas em termos dos efeitos provenientes da dopagem com Ca nas propriedades estruturais e na transição supercondutora, irreversibilidade magnética e correlação entre as temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$.

4.5.1 Caracterização Estrutural e Transição Supercondutora

As amostras McY, McCa1% e McCa10% apresentam estrutura cristalina bem definida onde o parâmetro de rede c das amostras dopadas mostra-se suavemente afetado pela substituição parcial de 10% de Y por Ca quando comparado ao da amostra pura. Além disso, foi verificado que o nível de dopagem com Ca empregado nas amostras deste trabalho não tende a colaborar para o surgimento de fases espúrias a fase 123. Por outro lado, foi identificada a presença de planos de maclas ao longo da superfície dos monocristais utilizados neste trabalho.

A temperatura de transição supercondutora, $T_c(H)$ das amostras foi decrescendo à medida que a porcentagem de Y substituído por Ca foi sendo elevada até atingir o patamar nominal de 10%, o que se encontra de acordo com os resultados reportados pela literatura.

Através da relação existente na literatura entre os comportamentos do eixo cristalográfico c e de $T_c(H)$, em relação à concentração de oxigênio (7- δ) na estrutura, foi possível estimar a concentração de oxigênio das amostras pesquisadas neste trabalho, onde foi determinado que os monocristais McY e McCa10% apresentam um conteúdo de oxigênio próximo do ótimo ao passo que a amostra McCa1% encontra-se subdopada em termos desse conteúdo.

A análise da caracterização por meio das medidas de magnetoresistividade ($H < 5\text{kOe}$) da transição do estado normal para o supercondutor das amostras pesquisadas neste trabalho revelou que a transição da amostra McCa1% foi caracterizada por exibir um caráter fortemente inomogêneo, ao passo que para a amostra McCa10% os efeitos de

inomogeneidade na transição supercondutora se mostram menos intensos. A transição do estado normal para o supercondutor apresentado pela amostra McY foi esperada para um supercondutor homogêneo. Por outro lado sugere-se que o caráter inomogêneo da distribuição de oxigênio propagado ao longo da estrutura cristalina da amostra McCa1% possivelmente seja o responsável pela transição supercondutora fortemente inomogênea observada para esta amostra.

4.5.2 Irreversibilidade Magnética

O caráter inomogêneo observado na análise das propriedades elétricas das amostras McCa1% e McCa10% também é verificado no comportamento da LIM destas amostras. Particularmente a afirmação anterior é justificada pelo fato de que no limite de baixos campos magnéticos aplicados ($H \leq 1\text{kOe}$) foi identificado que o comportamento da irreversibilidade magnética destas amostras é caracterizado por leis de potências AT e GT. Neste cenário, a dinâmica de vórtices de Josephson (intergranular) domina as ações na fase magneticamente irreversível destas. Na dinâmica de Josephson os efeitos de frustração e desordem provenientes principalmente da aplicação de campo magnético são preponderantes, conforme discutido na seção 1.2 deste trabalho.

Em particular, de acordo com a nossa interpretação, o comportamento apresentado pela irreversibilidade magnética de Josephson da amostra McCa1% é único até o presente momento para monocristais da família $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A identificação de dois ajustes em lei de potência AT e um ajuste em lei de potência GT empregados na descrição do comportamento da LIM desta amostra somente foi observado, até o presente momento, na descrição da irreversibilidade magnética de uma amostra policristalina $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, apresentada na seção 1.2.2.1. Por outro lado, o “crossover” AT-GT identificado na amostra McCa10% vem sendo observado em estudos de irreversibilidade magnética citados pela literatura. Ele vem sendo reproduzido no comportamento da LIM de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{X}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{X}=\text{Zn}$ ou Mg)^[10], $\text{YBa}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$,^[22] $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x \leq 0,5$)^[23] e $\text{Y}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.^[24]

Conforme discutido na seção 1.2, a compreensão do comportamento da LIM apresentado pelos nossos monocristais inomogêneos quando $H \leq 1\text{kOe}$ se dará em termos da analogia fenomenologia estabelecida entre a irreversibilidade magnética de sistemas vidros de spin e supercondutores inomogêneos, a luz do modelo vidro supercondutor. De acordo com o contexto anterior, os efeitos produzidos na irreversibilidade magnética das amostras McCa1% e McCa10% para $H \leq 1\text{kOe}$ podem ser compreendidos se um termo de energia de carga for adicionado ao Hamiltoniano da equação 1.4 ^[18,21] o que resulta na seguinte expressão:

$$H = -2e^2 \sum_{\langle ij \rangle} n_i n_j C_{ij}^{-1} - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \quad (4.1)$$

Na expressão (4.1) o primeiro termo a direita da igualdade representa a energia Coulombiana, onde os C_{ij} são os elementos da matriz capacitância e $n_i n_j$ é o número de pares dos grãos $i(j)$. O segundo termo representa a expressão para o acoplamento Josephson, onde J_{ij} é a energia de acoplamento de fase entre os grãos i e j e $\theta_i - \theta_j$ é a diferença das respectivas fases do parâmetro de ordem G-L. Os termos n_i e θ_j são variáveis conjugadas canonicamente as quais satisfazem a regra de comutação $[n_i, e^{\theta_j}] = \delta_{ij} e^{\theta_j}$ ao passo que os A_{ij} são os deslocamentos de fase induzidos em virtude da aplicação do campo magnético entre o grão i e grão j , conforme discutido na seção 1.2.2.1.

De acordo com o Hamiltoniano (4.1), o direcionamento aleatório das junções e a conseqüente aleatoriedade dos fatores de fase A_{ij} juntamente com a multiconectividade entre grãos (regiões supercondutoras) conduz a configuração de acoplamentos conflitantes tornando a minimização das energias de acoplamento de todas as junções entre grãos impossível de se realizar. Ao congelar-se tal sistema ele se torna frustrado. Com o aumento do campo magnético aplicado, as distorções aleatórias do fator de fase A_{ij} delimitam cada vez mais o acoplamento de fase entre grãos e a capacidade do agregado de bloquear o fluxo de vórtices intergranulares. Desta forma a

frustração do acoplamento de grãos e a irreversibilidade magnética em baixos campos magnéticos estão intimamente conectadas.

No limite de baixos campos magnéticos ($H < 200\text{Oe}$) a frustração, que assim como nos vidros de spin está associada a desordem, é introduzida nos supercondutores inhomogêneos preferencialmente pela aleatoriedade (+) ou (-) da constante de acoplamento J_{ij} que de acordo com Rodrigues e colaboradores^[18] justificaria a incorporação do termo Coulombiano ao Hamiltoniano (4.1) uma vez que este trata exclusivamente da contribuição da energia Coulombiana individual para cada grão (região supercondutora) envolvida na aleatoriedade destes acoplamentos. Nesta região de campo, a frustração associada à desordem, seria responsável pela introdução de uma anisotropia local aleatória análoga aquela devida a campos de anisotropia aleatórios nos vidros de spin, a qual é responsável pela indução da fase Ising neste sistema.^[18,21]

Desta forma, fazendo uso da analogia entre os comportamentos da LIM entre estes dois sistemas, no caso dos supercondutores inhomogêneos a estabilização dos graus de liberdade dos vórtices ocorreria apenas na direção longitudinal o que daria origem ao regime de irreversibilidade magnética descrito pela linha AT1 e AT nas Figuras 4.9 e 4.12.

Quando campos magnéticos mais elevados são aplicados ($H > 200\text{Oe}$), estas anisotropias locais são quebradas e a estabilização dos graus de liberdade dos vórtices de Josephson podem ocorrer em mais de uma dimensão uma vez que o termo relativo ao acoplamento Josephson da Equação (4.1), o qual pertence a classe 3D-XY, passa a dominar a dinâmica do sistema e o desdobramento de $T_{irr}(H)$ poderá ocorrer assim como o “crossover” AT1-(GT e AT) e AT-GT observado na LIM dos nossos supercondutores inhomogêneos.

Conforme discutido anteriormente o surgimento de irreversibilidades magnéticas num supercondutor inhomogêneo está ligado à formação de estruturas frustradas que geralmente assumem a forma de anéis constituídos por regiões supercondutoras (grãos) acopladas entre si. Em temperaturas mais elevadas e livres dos efeitos de anisotropia local um anel de grãos opera como um centro de “pinning” topológico que estabiliza localmente os graus de liberdades transversais de um vórtice intragranular cujo comprimento, devido ao caráter enfraquecido do “pinning”, é muito menor que a espessura da

amostra. Neste contexto, a formação de anéis de grãos em $T_{irr}(H)$ não assegura o estabelecimento de correlações longitudinais para os vórtices, pois o campo mantém-se normal nas regiões entre as estruturas constituídas de anéis, o que condiz com a observação do comportamento tipo GT da LIM das amostras McCa1% e McCa10%.

Por outro lado, à medida que a temperatura decresce suficientemente abaixo de $T_{irr}(H)$, essa colabora para que o número de grãos acoplados aumente o suficiente para tornar o “pinning” robusto e justificar a observação de fortes irreversibilidades na temperatura $T_{irr}^S(H)$ da amostra McCa1%. Neste cenário, os vórtices localizados no interior de diferentes anéis de grãos supercondutores se acoplam sendo que esses que já apresentam seus graus de liberdade transversais estabilizados agora passam a apresentar a estabilização da sua componente longitudinal em relação à direção do campo magnético aplicado. E diferentemente do que foi observado em AT1, os vórtices neste estado, apresentam comprimento da ordem da espessura da amostra, encontrando-se portanto correlacionados. Esta argumentação justifica o fato do comportamento da LIM desta amostra identificado como AT2 não ser tratado como uma mera continuação do comportamento descrito pela lei de potência AT1. Em relação a não identificação de um segundo comportamento AT na LIM da amostra McCa10% sugerimos que esta particularidade esteja conectada ao fato de que esta amostra não exibe um alto grau de inhomogeneidade por parte de suas propriedades supercondutoras como o apresentado pela amostra McCa1%.

Embora as evidentes analogias fenomenológicas entre os comportamentos da LIM de sistemas magnéticos frustrados e supercondutores inhomogêneos seja uma realidade no limite de baixos campos magnéticos aplicados, observa-se que a descrição teórica apresenta diferenças significantes entre os dois sistemas. Por exemplo, as linhas AT e GT correspondem a verdadeiras transições de fase nos sistemas vidro de spin ao passo que esta transição de fase nos vórtices dos supercondutores inhomogêneos irá ocorrer somente quando for atingida a temperatura na qual a resistência elétrica do material se anula o que para nossas amostras corresponde a $T_0(H)$. Ao observar-se a disposição de $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ no “inset” das Figuras 4.9 e 4.12 constata-se que $T_0(H) < T_{irr}(H)$.

Outro exemplo ocorre quando da verificação do desdobramento de $T_{irr}(H)$ ocorrer ainda durante o regime AT1 da amostra McCa1% e possivelmente da amostra policristalina de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ do trabalho de Jurelo e colaboradores.^[21] O fato da disposição apresentada pelos dados de $T_{irr}^S(H)$ da amostra McCa1% serem reproduzidas pela lei de potências AT2 para $H \leq 250\text{Oe}$ e carece de uma interpretação a luz da analogia estabelecida entre os comportamentos da irreversibilidade magnética de vidro de spin e supercondutores inomogêneos.

Desta forma, na ausência de um modelo teórico que justifique a totalidade dos resultados apresentados no limite de baixos campos magnéticos de nossos supercondutores inomogêneos, interpretamos o comportamento da LIM para $H \leq 1\text{kOe}$ adotando a interpretação proposta pelo modelo vidro supercondutor. Este modelo atribuiu a LIM o papel de separar a dinâmica de vórtices ao longo do diagrama $H-T$ em duas regiões distintas, uma situada abaixo e outra acima da LIM. Abaixo da LIM o parâmetro de ordem supercondutor possivelmente encontra-se em uma configuração de fases randomicamente estabilizados e a dinâmica de fluxo magnético é irreversível; acima da LIM os mecanismos de aprisionamento de fluxo tornam-se ineficazes e a dinâmica de fluxo magnético comporta-se de maneira reversível.

O fato do comportamento da LIM das amostras McCa1% e McCa10% ser descrito pela teoria de “flux creep” gigante para $H > 1\text{kOe}$ pode ser compreendido assumindo que nesta região do diagrama $H-T$ a densidade de vórtices intragranulares é suficientemente elevada para que a dinâmica de vórtices de Abrikosov torne-se preponderante. Neste cenário a dinâmica de vórtices comporta-se como a de um supercondutor homogêneo, ou seja, a rede de vórtices torna-se suficientemente rígida para envolver as regiões supercondutoras, possivelmente desacopladas em virtude da aplicação de campos magnéticos suficientemente elevados, fazendo com que cada vórtice enxergue apenas uma média sobre o agregado. Por outro lado, a verificação de que o comportamento da LIM da amostra McY é descrita pela teoria de “flux creep” gigante ao longo de todo o diagrama $H-T$ da figura 4.9 reafirma o caráter de supercondutor homogêneo desta amostra. Neste cenário, a LIM da amostra McY e a LIM das amostras McCa1% e McCa10% para $H > 1\text{kOe}$ são interpretadas essencialmente como uma linha de “depinning” onde acima desta

os vórtices movimentam-se livremente e abaixo desta estes se encontram aprisionados pela influência dos mecanismos de “flux pinning”.

No resultado observado na figura 4.15, o monocristal McCa10% com uma concentração de oxigênio ótima apresenta sua LIM menos afetada pela aplicação do campo magnético do que a LIM dos monocristais de McY, também com uma concentração de oxigênio ótima e McCa1%, com uma concentração subdopada em oxigênio. Tal fato ressalta o papel relevante da dopagem com lacunas, em virtude da presença significativa de átomos de Ca na amostra McCa10%, quando comparado a concentração subdopada em oxigênio, amostra McCa1%, na desejável tarefa de elevar os valores de $T_{irr}(H)$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

4.5.3 Correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$

Os resultados apresentados pelas figuras 4.9, 4.12 e 4.14, quanto a correlação entre as temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$, possibilita discernir a atuação e a preponderância das dinâmicas de vórtices de Josephson e de Abrikosov ao longo do diagrama $H-T$.

A incompatibilidade observada entre os valores apresentados por $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ quando $H \leq 5kOe$ foram aplicados, respectivamente nas amostras McCa1% (Figura 4.12) e McCa10% (Figura 4.14), decorre essencialmente do caráter inomogêneo apresentado por estes supercondutores. De acordo com a discussão apresentada na seção anterior sobre o comportamento da LIM de nossos supercondutores inomogêneos é plenamente justificado o fato de que a aplicação do campo magnético promove a supressão da fase do parâmetro de ordem supercondutor e conseqüentemente o enfraquecimento do acoplamento entre regiões supercondutoras (grãos). As ações anteriores introduzem possíveis flutuações na fase dos parâmetros do Hamiltoniano da equação (4.1) colaborando dessa forma para o aumento considerável da magnetoresistência dessas amostras. Por outro lado, esta distorção aleatória introduzida na fase dos acoplamentos enfraquece a habilidade das estruturas constituídas por anéis de regiões supercondutoras de aprisionar os vórtices intergranulares de Josephson, quando campos magnéticos de baixa intensidade são aplicados. De acordo com este cenário, enquanto a irreversibilidade magnética depende

da formação de “clusters” constituídos de regiões supercondutoras fortemente acopladas, a resistência elétrica depende da percolação destes “clusters” através da seção transversal das amostras. Tal distinção entre o estabelecimento das temperaturas $T_0(H)$ e $T_{irr}(H)$ certamente colabora para a observação de $T_0(H) < T_{irr}(H)$ e também para o fato de que $T_0(H)$ coincida com $T_{irr}(H)$ somente para valores de campo magnético bem superiores ($H \approx 5\text{kOe}$) aos observados para o “crossover” AT-GT nestas amostras.

Quando $H \geq 5\text{kOe}$ são aplicados, a dinâmica de fluxo magnético preponderante é a de Abrikosov e o comportamento da LIM das amostras dopadas é descrita por uma lei de potência descrita pela teoria de “flux creep” gigante (FCG) e os valores de $T_0(H)$ passam a coincidirem com os de $T_{irr}(H)$. Isto se deve principalmente ao fato de que os monocristais caracterizam-se por apresentar um potencial de “pinning” fraco e os efeitos de granularidade são inferiores aos apresentados por amostras texturizadas e filmes finos.^[11]

É importante ressaltar que nas amostras McCa1% e McCa10% para $H \leq 5\text{kOe}$, de acordo com a precisão experimental adotada, o transporte elétrico permanece dissipativo para $T_0(H) < T < T_{irr}(H)$ tornando-se não dissipativo para $T \leq T_0(H)$. Por outro lado, quando $H \geq 5\text{kOe}$ são aplicados a dinâmica de vórtices de Abrikosov prepondera e em virtude do “pinning” fraco é reforçada a idéia usual de que a linha de irreversibilidade magnética representa um limite para o qual o transporte de corrente elétrica pelos HTSC é não dissipativo. Neste cenário enquadra-se a amostra McY a qual apresenta as temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ coincidentes ao longo de toda extensão do diagrama $H-T$ da figura 4.9.

No que diz respeito ao efeito proveniente da substituição parcial de até 10% do Y por Ca no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pode-se afirmar que de acordo com os resultados apresentados nas figuras 4.12 e 4.14 a dopagem em Ca introduziu um caráter inomogêneo as propriedades elétricas e magnéticas do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, semelhante ao apresentado pelo monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ ^[11] quando verificada a correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ apresentada por esta amostra ao longo do diagrama $H-T$.

Antes de finalizar esta seção é importante estabelecer que as diferentes configurações adotadas entre campo magnético e densidade de corrente

podem atenuar ou agravar as diferenças entre as temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ para supercondutores inhomogêneos.^[11,24]

Em particular, a maior intensidade desses efeitos é observado para a configuração entre H e J adotada nas medidas de magnetização e resistência elétrica realizados neste trabalho, entretanto, esta configuração foi adotada para todas as medidas realizadas.

Conclusões

Nesta dissertação foi realizado um estudo experimental com o objetivo principal de pesquisar o efeito da substituição parcial do Y por Ca no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ através da análise da correlação entre as temperaturas de irreversibilidade magnética $T_{\text{irr}}(H)$ e de resistência elétrica nula, $T_0(H)$. Para isso foram preparados monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0; 0,01$ e $0,10$) os quais tiveram as suas irreversibilidade magnética e transição magnetoresistiva caracterizada por meio da realização de medidas de magnetização DC e resistividade elétrica AC. As principais conclusões obtidas com a realização deste estudo experimental serão destacados nos próximos parágrafos.

I - Caracterização Estrutural e Transição Supercondutora

A substituição parcial de até 10% de Y por Ca na estrutura do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não proporcionou a formação de fases espúrias a fase supercondutora deste sistema afetando suavemente a dimensão do parâmetro de rede c.

Os valores do T_c das amostras foram distintos entre si, apresentando uma diminuição a partir da amostra pura à medida que a quantidade de cálcio na estrutura foi elevada. Análises levando em consideração a concentração do conteúdo de oxigênio ($7-\delta$) dos compostos sugerem que as amostras McY e McCa10% mostram-se subdopadas em termos de ($7-\delta$).

A transição magnetoresistiva do estado normal para o supercondutor da amostra McCa1% apresentou um caráter fortemente inomogêneo, ao passo que na amostra McCa10% estes efeitos se mostram menos intensos. Já na amostra McY eles não se manifestaram.

II – Irreversibilidade Magnética

O comportamento da irreversibilidade magnética das amostras McCa1% e McCa10% mostrou-se fortemente dependente da aplicação do campo

magnético, onde neste cenário foi possível distingui-lo entre uma região de baixos e outra de altos campos magnéticos aplicados ao longo do diagrama $H-T$. Na região de baixos campos magnéticos este comportamento foi interpretado em termos do modelo de vidro supercondutor onde a analogia entre o comportamento da LIM de supercondutores inhomogêneos e o sistema vidro de spin foi fortemente considerada. Por outro lado, para a região de altos campos magnéticos aplicados a LIM mostrou um comportamento mais convencional, interpretado em termos do modelo de “flux creep” gigante, o qual foi aplicado na integralidade do comportamento da LIM da amostra McY.

O comportamento da irreversibilidade magnética das amostras McCa1% e McCa10% mostrou ser dominado pela dinâmica de vórtices de Josephson para $H \leq 1\text{kOe}$ uma vez que o comportamento da LIM representado pelos ajustes AT-GT são a assinatura magnética de supercondutores inhomogêneos. Por outro lado, para $H \geq 1\text{kOe}$ o comportamento da irreversibilidade magnética dessas amostras é ditado pela dinâmica de Abrikosov onde o comportamento da LIM é escrito pelo modelo de FCG, ao passo que a dinâmica de Abrikosov é preponderante em toda a extensão do diagrama $H-T$ da amostra McY.

Em particular, a irreversibilidade magnética da amostra McCa1% onde a dinâmica de Josephson prepondera foi caracterizada pela identificação de dois regimes Almeida Thouless (AT1 e AT2) onde o segundo regime possivelmente está associado à estabilização dos comportamentos longitudinais dos vórtices através da espessura da amostra. De acordo com o nosso conhecimento, esta foi a primeira vez que o comportamento da LIM de um supercondutor inhomogêneo dito monocristalino se aproximou fenomenologicamente a um comportamento observado para a LIM em sistemas magnéticos e frustrados, como os vidros de spin.

A dopagem com lacunas mostrou-se mais eficiente para os mecanismos de “flux pinning” do que o caráter subdopado em oxigênio quando o comportamento de $T_{\text{irr}}(H)$ das amostras pesquisadas neste trabalho foi comparado entre si.

III - Correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$

A não coincidência observada entre os valores de $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ quando $H \leq 5\text{kOe}$ são aplicados as amostras McCa1% (Figura 4.12) e McCa10% (Figura 4.14) decorre essencialmente do caráter inomogêneo apresentado por estes supercondutores. Neste cenário $T_{irr}(H)$ depende essencialmente do estabelecimento dos anéis de regiões supercondutoras e da interconectividade apresentada por estes quando o campo magnético é aplicado, ao passo que $T_0(H)$ depende essencialmente do estabelecimento do estado percolativo entre estes “clusters” os quais se encontram randomicamente distribuídos através da seção transversal das amostras, direção na qual a densidade de corrente medida é aplicada.

Quando $H \geq 5\text{kOe}$ são aplicados os valores de $T_0(H)$ passam a coincidirem com os de $T_{irr}(H)$ devido principalmente ao fato de que os monocristais caracterizam-se por apresentar um potencial de “pinning” fraco. Os efeitos de granularidade são suprimidos para este patamar de campo magnético.

A dopagem com Ca introduziu um caráter inomogêneo as propriedades elétricas e magnéticas do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, semelhante ao apresentado pelo monocristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.97}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{7-\delta}$ [11] quando também foi verificada a correlação entre $T_{irr}(H)$ e $T_0(H)$ apresentada por esta amostra ao longo do diagrama $H-T$.

Referências

- [1] PUREUR, Paulo. **Estado Sólido**. 2ª.ed. Porto Alegre: Instituto de Física, 2010.
- [2] FERREIRA, Letície. **Efeito de pressão nas flutuações termodinâmicas da condutividade elétrica de supercondutores de alta temperatura crítica**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [3] VIEIRA, V. N. **Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2004).
- [4] MENDONÇA, A. P. A. **OS EFEITOS DA DESORDEM QUÍMICA NA ENERGIA CINÉTICA DE CONDENSAÇÃO DOS PARES DE COOPER NO SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** , Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas (2013).
- [5] **BASIC RESEARCH NEEDS FOR SUPERCONDUCTIVITY**, Report on the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity. p. 43-59, 8 – 11, May 2006.
- [6] DIAS, F. T. Magnetic irreversibility and resistive transition in YBaCuO superconductors: interpretations and possible correlations. Cap. 10 In: **SUPERCONDUCTORS – PROPERTIES, TECHNOLOGY, AND APPLICATIONS**. Edited by Yury Grigorashvili, 2012.
- [7] RAJIVI GIRI; AWANA, V. P. S.; SINGH, H. K.; TIWARI, R. S.; SRIVASTAVA, O. N.; ANURAG GUPTA; KUMARASWAMY, B. V.; KISHAN, H. Effect of Ca doping for Y o strutural/microstructural and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physica C**, v. 419, pp. 101-108, January 2005.
- [8] CLEM, J. Granular and superconducting-glass properties of the high-temperature superconductors. **Physica C**, v. 153-155, n.1, p. 50-55, June 1988.
- [9] NUNES, S. E. **CORRELAÇÃO ENTRE A IRREVERSIBILIDADE MAGNÉTICA E A RESISTÊNCIA NULA EM SUPERCONDUTORES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Dissertação (Mestrado em Física), Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, (2013).
- [10] VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Effects of Zn and Mg in Cu sites of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals on the resistive transition, fluctuation conductivity and magnetic irreversibilities. **Physical Review B**, Woodbury, v. 66, n. 22, 224506 11p., Dec. 2002.

[11] DIAS, F. T. e VIEIRA, V. N. Correlation between the magnetic irreversibility limit and the zero resistance point in diferente granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors. **Physical Review B**, v.77, n.134503, 2008.

[12] YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P. Giant flux creep and irreversibility in an Y-Ba-Cu-O crystal: an alternative to the superconducting-glass model. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 60, n. 21, p. 2202-2205, May 1988.

[13] FARRELL, D. E.; RICE, J. P.; GINSBERG, D. M. Experimental evidence for flux-lattice melting. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 67, n. 9, p. 1165-1168, Aug. 1991.

[14] MULLER, K. A.; TAKASHIGE, M.; BEDNORZ, J. G. Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$: Ba. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 11, p. 1143-1146, Mar. 1987.

[15] FISHER, D. S.; FISHER, M. P. A.; HUSE, D. A. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 43, n.1, p. 130-159, Jan. 1991.

[16] NELSON, D. R.; VINOKUR, V. M. Boson localization and correlated pinning of superconducting vortex arrays. *Physical Review B*, Woodbury, v. 48, n. 17, p. 13060-13097, Nov. 1993.

[17] KENNING, G. G.; CHU, D.; ORBACH, R. Irreversibility crossover in a Cu:Mn spin glass in high magnetic fields: evidence for the Gabay-Toulouse transition. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 66, n. 22, p. 2923-2926, June 1991.

[18] RODRIGUES, P. JR.; SCHAF, J.; PUREUR, P. Field and oxygen dependence of the magnetic irreversibility line in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 49, n. 21, p. 15292-15298, June 1994.

[19] ALMEIDA, J. R. L. de; THOULESS, D. J. Stability of the Scherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. **Journal of Physics A**, Bristol, v. 11, n. 5, p. 983-990, May 1978.

[20] GABAY, M.; TOULOUSE, G. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 47, n. 3, p. 201-204, July 1981.

[21] JURELO, A. R.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Separated suppression of the transverse and longitudinal Josephson flux mobility in a $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductor. *Physical Review B*, Melville, v. 64, n. 17, 174502 8p., Nov. 2001.

[22] VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; SCHAF, J. The effects of Sr and Ca on the magnetic irreversibility and fluctuation conductivity of YBCO-123. *Physica C*, Amsterdam, v. 353 n. 3/4, p. 241-250, May 2001.

- [23] VIEIRA, V. N.; SCHAF, J. Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: Bose-glass and vortex glass features. *Physical Review B*, Melville, v. 65, n. 14, 144531 9p., Apr. 2002.
- [24] VIEIRA V. N. Granular superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals by divalent impurities doping: Possible role of valence and orbital symmetry. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.320, p.e500-e503, February 2008.
- [25] VIEIRA, V. N. Granular superconductivity in a Ca-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal: Role of divalent impurities and the effect of applied fields on the grain coupling. **Physical Review B**, v. 76, p. 024518-1-7, July 2007.
- [26] FABRIS, F. W.; ROA-ROJAS, J.; PUREUR, P. Magnetotransport properties and the irreversibility line in ceramic $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 354, n. 1/4, p. 304-308, May 2001.
- [27] FABRIS, F. W.,PUREUR, P. Coherence transition and the irreversibility line in granular $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physica C*, v. 408, p.688-689, 2004.
- [28] WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 58, n. 9, p. 908-910, Mar. 1987.
- [29] MARTYNOVA, O. A. et al. Mechanism of a strong rise of T_c due to the calcium doping em $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_{2.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_y$. **Physica C**, v. 471, p. 308-313, 2011.
- [30] SHLYK, L. et al. Melt-processor YBCO doped with Ca and Cd: comparison of superconducting properties. **Physica C**, v. 383, p. 175-182, 2002.
- [31] BARROS, F. M. Unconventional superconducting granularity of the $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compound. **Physical Review B**, v. 73, n. 094515, p. 1-6, 2006.
- [32] BEYERS, R. et al. Crystallography and microstructure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ a perovskite-based superconducting oxide. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v.50, n. 26, p. 1918-1920, June 1987.
- [33] JORGENSEN, J. D.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A. P.; NOWICKI, L. J.; CRABTREE, G. W.; CLAUS, H.; and KWOK, W. K. Strutral properties of oxygen-deficient $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physical Review B**, v. 41, n. 4, February 1990.
- [34] JORGENSEN, J. D. Defects and superconductivity in the cooper oxides. **Physics Today**, Woodbury, v. 44, n. 6, p. 34-40, June 1991.
- [35] FISHER, B.; GENOSSAR, J.; KUPER, C. G.; PATLAGAN, L.; REISNER, G. M.; and KNIZHNIK, A. Effects of substituting calcium for yttrium on the properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physical Review B**, v. 47, n. 10, p. 6054-6059, March 1993.

- [36] CHEN, C.; WONDRE, F. Crystal growth and superconducting properties of $(Y,Ca)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ with BaF_2 additive. **Physica C**, Amsterdam, v. 341-348, n. 1 p. 589–592, 2000.
- [37] SCHLACHTER, S. I. et al. The effect of chemical doping and hydrostatic pressure on T_C of $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ single crystals. **Physica C**, v. 328, p. 1-13, 1999.
- [38] HAIBIN Su; David O Welch. The effect of space charge, dopants, and strain fields on surfaces and grain boundaries in YBCO compounds. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 18, p. 24-34, 2005.
- [39] HUHTINEN, H.; IRJALA, M. Growth and BZO-doping of the nanostructured YBCO thin films on buffered metal substrates. **Physica C**, Amsterdam, v. 470, p. S1013-S1015, 2010.
- [40] HUHTINEN, H.; AWANA, V. P. S. Pinning centres and enhancement of critical current density in YBCO doped with Pr, Ca and Ni. **Supercond. Sci. Technol.**, Bristol, v. 20, n. 9, p. S159, 2007.
- [41] DARK, C.; KILBURN, M. R. NanoSIMS analysis of Ca doping at a grain boundary in a superconducting YBCO Ca-123/123 bicrystal. **Journal of Physics, Vienna**, v. 43, p. 272–276, 2006.
- [42] ROA, J.J. et al. AFM as an alternative for Young's modulus determination in ceramic materials in elastic deformation regime. **Physica C**, v. 471, p. 544-548, 2011.
- [43] SANNA, S. et al. Experimental evidence of two distinct charge carriers in underdoped cuprate superconductors. **Phys. Rev. B**, v.77, n.224511, p.1-4, 2008.
- [44] BERNHARD, C. et al. Thermoelectric power of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: Contributions from CuO_2 planes and CuO chains. **Phys. Rev. B**, v.54, n.14, p.10201-10209, 1996.
- [45] Tallon, J. L. et al. Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 18, 1995.
- [46] SEDKY, A. et al. Structural and superconducting properties of $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with $0.50 \geq x \geq 0.00$. **Phys. Rev. B**, v.58, n.18, p.12495-12502, 1998.
- [47] CAVA, R. J. et al. Structural anomalies oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$. **Physica C**, Amsterdam, v. 165, n. 5/6, p. 419-433, Feb. 1990.
- [48] MASUI, T. et al. Irreversibility Field and coherence length of Ca-substituted YBCO single crystals. **Physica C**, v. 426, p. 335-339, 2005.

- [49] VIEIRA, V. N.; SILVA J. P. da; SCHAF, J. Irreversibility limits of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in homogeneous and granular high-Tc superconductors. *Physical Review B*, Melville, v. 64, n. 9, 94516 7p., Sept. 2001.
- [50] LIN, C. T. et al. Growth of large and untwinned single crystal of YBCO. **Physica C**, Amsterdam, v. 195, n. 3/4, p. 291-300, June 1992.
- [51] COOLLY, J. R. **Introduction to X-ray Powder Diffraction**, Spring, 2007.
- [52] CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**, 2^a ed., Addison-Wesley Publishing Company INC. Califórnia, 1978.
- [53] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**, Editora John Wiley, 8^a ed., 2004.
- [54] HEWITT, K. C. et al. Hole concentration and phonon renormalization of the 340-cm⁻¹ B1g mode in 2% Ca-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ} (6.76 ≤ Y ≤ 7.00). **Physical Review B**, v.69, n. 64514 (2004).
- [55] ALTENDORF, E. et al. Temperature dependences of the 340-, 440-, and 500-cm⁻¹ Raman modes of ybco for 6.7 ≤ Y ≤ 7.0. **Physical Review B**, v. 47, n.13 (1993).
- [56] CAVA, R. J. et al. Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed Ba₂YCu₃O₇ (0.3 ≤ δ ≤ 0.4) with correlated oxygen vacancies in the Cu-O chains. **Physical Review B**, v. 36, n. 10 (1987).
- [57] WU, Z. and HOR, P.H. Growth and hole density control through equilibrium oxygen annealing of optimally doped Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals. *Supercond. Sci. Technol.*, v. 22, n. 105012 (2009).