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



OS EFEITOS DA DESORDEM QUÍMICA NA MAGNETOCONDUTIVIDADE E FLUTUAÇÕES TERMODINÂMICAS DO SUPERCONDUTOR YBa₂Cu₃O_{7-δ}¹

LUTIENE FERNANDES LOPES

PELOTAS 2014

¹ Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

LUTIENE FERNANDES LOPES

OS EFEITOS DA DESORDEM QUÍMICA NA MAGNETOCONDUTIVIDADE E FLUTUAÇÕES TERMODINÂMICAS DO SUPERCONDUTOR YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

PELOTAS 2014

Ao meu namorado, Julian, Aos meus pais Walter e Mariana Ao meu irmão Rovan.

"Eu não falhei. Apenas encontrei 10 mil formas que não funcionaram".

Thomas Edison

Agradecimentos

Agradeço a todos que de alguma forma colaboraram para a realização desta dissertação. Em especial agradeço:

- > A Deus, pela vida, fé, força e por todas as oportunidades.
- Ao professor Dr. Valdemar, por tornar possível a realização desta dissertação, por todos os ensinamentos ao longo desses anos, pela seriedade, paciência, amizade e confiança depositada ao me propor este trabalho.
- A professora Dra. Letície Mendonça Ferreira, por despertar em mim o interesse na área experimental e por todos os ensinamentos durante a Iniciação Científica.
- Aos professores Dr. Paulo Pureur, Dr. Valdemar Viera, Dr. Fábio Dias, Dr. Douglas Langie, Dr. Rudi Gaelzer, Dr. Werner Sauter e Dr. Alexandre Diehl pelas disciplinas ministradas ao longo da pósgraduação.
- Aos professores Dr. Paulo Pureur e Dr. Jacob Schaf por colocar o Laboratório de Resistividade da UFRGS à disposição para a realização das medidas de magnetoresistividade elétrica.
- Aos meus pais, pela vida, pela educação e por me ensinarem a ter seriedade e responsabilidade.
- Aos meus irmãos, Leirson, Tanaira e em especial ao Rovan pela amizade e companheirismo, por todos os ensinamentos (físicos e nem tanto) pelas longas risadas e por dividir comigo os momentos de desespero.
- Ao meu namorado Julian, por me apoiar em todos os momentos e decisões e principalmente pela paciência e compreensão nos momentos em que estive ausente.
- Aos colegas de graduação e pós-graduação, Daniela, Eduardo, Catiane, Rafael, Robson, Evelin, Leonardo, Fábio, Maurício, Ana Paula, Sabrina e Bruno, pelos grandes e bons momentos que vivenciamos, pelas longas risadas e por todo bullying que sofri.

Resumo

Nesta dissertação foi estudado através de medidas de magnetoresistividade a influência da dopagem com átomos de Ca e Sr sobre os regimes de flutuações termodinâmicos (RFT) identificados nas curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ de monocristais de Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba₂Cu₃O₇₋₅ e YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu₃O₇₋₅. As amostras foram crescidas segundo a técnica de auto fluxo. Medidas de magnetoresistividade, $\rho(H,T)$ utilizando baixa freqüência e densidade de corrente aplicada foram realizadas em um PPMS enquanto $H \le 50$ kOe são aplicados simultaneamente perpendicular ao plano ab das amostras e da densidade de corrente aplicada. O T_c das amostras decresce suavemente quando comparado ao da amostra pura. A difração de raio-X dessas identificou apenas a presença da fase ortorrômbica. As curvas de $d\rho(H,T)/dT$ revelam que a transição supercondutora, $\rho(H,T)$ de ambas as amostras é caracterizada pela assinatura de um supercondutor granular. De acordo com este cenário em $T_c(H)$ a supercondutividade se estabelece dentro dos grãos e em $T_{c0}(H)$ [$T_{c}(H) > T_{c0}(H)$] uma ordem supercondutora de longo alcance se estabelece sobre toda amostra. A contribuição da supercondutividade granular sobre o comportamento dos RFT nas amostras é avaliado nas regiões paracondutora $[T > T_c(H)]$ e paracoerente $[T_c(H) >$ $T > T_{c0}(H)$] das curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$. A dependência dos RFT em função do campo magnético, à medida que a temperatura é decrescida, na região paracondutora é caracterizada pela ocorrência dos regimes gaussianos, críticos e super-críticos. O comprimento de coerência ao longo do eixo c, $\xi_c(0)$ das amostras dopadas é estimado através do RFT gaussiano 3D. Os RFT críticos são consistentes com as predições da dinâmica de classe de universalidade 3D-XY e suas variações. Por outro lado, a dependência dos RFT em função da aplicação do campo magnético na região paracoerente das amostras dopadas é caracterizado pela lei de potência representada pelo expoente crítico $S_0(H) \approx 3$ para $H \ge 2,5$ kOe. Este resultado é um indicativo de que a transição de coerência nas amostras pertence à classe de universalidade 3D-XY com desordem relevante. A análise do comportamento dos RFT sobre as curvas de [$\chi_{\sigma}(H,T)$]⁻¹ sugere que a baixa concentração de Ca e Sr na estrutura do YBCO não provocam uma modificação drástica da dinâmica dos RFT do YBCO para $T > T_c(H)$. Por outro lado, a transição de coerência granular das amostras é provavelmente induzida pela aplicação de campo magnético e pela ativação dos defeitos pontuais da estrutura originados pela segregação dos átomos de Ca e Sr na matriz supercondutora do YBCO. A dopagem com Ca e Sr produz efeitos distintos sobre o comportamento do $\xi_c(0)$ do supercondutor YBCO.

Palavras-Chave: HTSC, Transporte elétrico, Flutuações Termodinâmicas.

Abstract

At this dissertation we have studied by magnetoresistivity measurements the influence of the low Sr and Ca chemical doping on the thermodynamic fluctuation regimes (TFR) of $[\chi_{\sigma}(T,H)]^{-1}$ plots in a $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ and a $YBa_{1.98}Sr_{0.02}Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. The samples were prepared by self-flux growth process. The low-current and low-frequency magnetoresistivity, $\rho(T,H)$ measurements were performed with a PPMS while DC $H \le 50$ kOe were simultaneously applied perpendicular to the ab plane of samples and to their measurement current density. The $T_{\rm C}$ of samples decreases smoothly as compared to it in a no doped sample. Their X-ray diffraction showed only the pure orthorhombic phase. The $d\rho(T,H)/dT$ data of samples highlights that their $\rho(T,H)$ superconducting transition is a signature of a granular superconductor. Accordingly to this scenario at the $T_{c}(H)$ the superconductivity sets in within the grains and at the $T_{c0}(H)$ [$T_{c}(H) > T_{c0}(H)$] a long range superconducting order takes place over the whole sample. The superconducting granularity contribution to the TFR behavior of samples is evaluated to paraconducting $[T > T_{C}(H)]$ and paracoherent $[T_c(H) > T > T_{c0}(H)]$ temperature regions of the $[\chi_{\sigma}(T,H)]^{-1}$ data. The field dependence of the TFR at the paraconducting region as the temperature is lower from above is characterized by the occurrence of Gaussian, critical and supercritical regimes. The c axis coherence length, $\xi_c(0)$ of the doped samples is estimated from the 3D Gaussian TFR. The critical TFR are consistent with the predictions of the dynamic of 3D XY university class and its variations. Otherwise the field dependence of the TFR in the paracoherent region is characterized by a power law represented by a critical exponent $S_0(H) \approx 3$ to $H \ge 2.5$ kOe. This result is an indicative that the coherent transition of the samples belongs to the 3D-XY universality class with relevant disorder. The analysis of TFR behavior on the $[\chi_{\sigma}(T,H)]^{-1}$ data suggests that the low Ca and Sr doping in the YBa₂Cu₃O_{7-δ} structure does not supports a radical modification of the YBCO TFR dynamics to $T > T_c(H)$. By other hand the granular coherence transition of samples is probably induced by the field activation of point defect structure originated from segregate Sr and Ca atoms in the superconducting YBCO matrix. The Sr and Ca doping produces distinct effects on the $\xi_c(0)$ of the YBCO superconductor.

Key words: HTSC, Electric Transport, Thermodynamic Fluctuations.

Lista de Abreviaturas e Siglas

FTPC	Flutuações Termodinâmicas dos Pares de Cooper
HTSC	Supercondutores de Alta Temperatura Crítica
T _c	Temperatura crítica de transição
$\xi(\vec{r},T)$	Comprimento de coerência em função da posição e da temperatura
$\xi(0)$	Comprimento de coerência para temperatura nula
$\xi_c(T)$	Comprimento de coerência em função da temperatura
$\xi_c(0)$	Comprimento de coerência ao longo do eixo cristalográfico <i>c</i> para
	temperatura nula
$\xi_c^D(T)$	Comprimento de Correlação
$[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$	Inverso da derivada logarítmica
G-L	Teoria de Ginzburg-Landau
К	Parâmetro de Ginzburg-Landau
$\lambda(T)$	Comprimento de penetração de London em função da temperatura
ns	Densidade de elétrons supercondutores
$H_c(T)$	Campo crítico
$H_{c1}(T)$	Campo crítico inferior
$H_{c2}(T)$	Campo crítico superior
ϕ_0	Quantum de fluxo magnético
LIM	Linha de Irreversibilidade Magnética
<i>Т_g(Н)</i>	Temperatura de congelamento dos vórtices
3	Temperatura reduzida
ε _G	Número de Ginzburg
ε ₀	Temperatura reduzida que antecede o estado de resistência nula
$\Delta\sigma(T,H)$	Excesso de condutividade em função da temperatura e do campo
	magnético
T_{c0}	Temperatura Crítica que antecede o estado de resistência nula
T _{PAR}	Temperatura de pareamento
T _{PER}	Temperatura de percolação
FT	Flutuações Termodinâmicas
RFT	Regime de Flutuações Termodinâmicas

AL	Contribuição de Aslamazov-Larkin
MT	Contribuição de Maki-Tompson
LD	Contribuição de Lawrence-Doniach
$\lambda_{_{ES}}$	Expoente crítico estático
λ_{cr}	Expoente crítico dinâmico
λ_{scr}	Expoente super-crítico
S(H)	Expoente crítico que antecede o estado de resistência nula em
	função do campo magnético aplicado
S ₀	Expoente crítico que antecede o estado de resistência nula
a, b e c	Parâmetros de rede
k _s (T,B)	Densidade de energia cinética
J ₁ , J ₂	Constantes de acoplamento Josephson
h, k, l	Índices de Miller
PPMS	"Physical Properties Measurements System"
λ_G^{3D} , λ_G^{2D} , λ_G^{1D}	Regime de flutuações gaussianas unidimensionais, bidimensionais
	e tridimensionais respectivamente
A_{cr}	Amplitude crítica
A_G^{3D}	Amplitude gaussiana tridimensional

Lista de Figuras

Figura 1.1	Diagrama <i>H</i> - <i>T</i> para supercondutores: a) do tipo I e b) do tipo II2
Figura 1.2	Diagrama H-T ilustrando a localização da LIM para o diagrama H-T de supercondutor do tipo II
Figura 1.3	Diagrama <i>H-T</i> para o modelo vidro de vórtices7
Figura 1.4	Comportamento $\rho(H,T)$ (quadro superior) e suas respectivas $d\rho(H,T)/dT$ (quadro inferior) para um monocristal de YBa ₂ Cu _{2,97} Zn _{0,03} O ₇₋₅
Figura 1.5	O comportamento de $\rho(T)$ para um sistema supercondutor inomogêneo onde as regiões: paracondutora, paracoerente e coerente são apresentadas bem como as temperaturas T_{PAR} e T_{PER}
Figura 1.6	Esquematização para o comportamento de $\Psi(\vec{r},T)$ (setas) nas regiões (a) paracoerente $(T_{c0} < T < T_c)$. (b) coerente $(T \le T_{c0})$ 14
Figura 1.7	Gráfico de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ para uma amostra policristalina de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
Figura 1.8	Transição supercondutora para uma amostra monocristalina de YBCO. (a) curva de $\rho(T)$ e sua correspondente (b) curva de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ onde é identificado o expoente λ_{scr} para $T \approx T_c$ 20
Figura 1.9	Diagrama <i>H-T</i> para os diferentes regimes de flutuações22
Figura 1.10	Comportamento de $\rho(H,T)$ (quadro superior) e suas respectivas $d\rho/dT$ (quadro inferior) para um policristal de YBa _{1,75} Sr _{0,25} O _{7-δ} 23
Figura 1.11	Curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$ para o monocristal de YBa ₂ Cu _{2,97} Zn _{0,03} O _{7-δ} para $H \leq 1$ kOe, paralelamente (painel superior) e perpendicularmente (painel inferior) ao eixo cristalográfico <i>c</i> do monocristal25

Figura 1.12	Curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$ para o policristal de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} para A) $H \le 0,05T \in B$ 0,05T < $H \le 3T$
Figura 1.13	Escalonamento das curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T,H)$ na região paracoerente da Figura 1.12 A) e B) $H \le 3T$
Figura 2.1	Estrutura cristalina do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Figura 2.2	 A) Célula unitária do composto YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-δ} (lado esquerdo). B) Variação das distâncias interatômicas em função do conteúdo de Sr para alguns dos elementos deste composto (lado direito)
Figura 2.3	O comportamento de $T_c(\delta)$ para o sistema YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
Figura 2.4	O comportamento de $T_{c,máx}$ em função de <i>x</i> e (7-δ) para amostras monocristalinas de Y _{1-x} Ca _x Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} (x ≤ 0,22)37
Figura 2.5	O comportamento de $\rho(T)$ para o Y _{1-x} Ca _x Ba ₂ Cu ₃ O _{7-δ} . As setas na figura marcam o início da transição para o estado supercondutor38
Figura 2.6	Diferenciação das fases supercondutoras no composto Y _{1-x} Ca _x Ba ₂ Cu ₃ O _y e as suas dependências em função dos conteúdos de Ca e oxigênio são destacados
Figura 2.7	Comportamento do $T_c(x)$ quando substituições químicas parciais com átomos de Sr, Al, Co e Fe são empregados na estrutura do sistema YBa ₂ Cu ₃ O ₇₋₅
Figura 2.8	Transição resistiva $\rho(T)$ (painel superior) e sua respectiva derivada $d\rho(T)/dT$ (painel inferior), para um monocristal de $Y_{0,98}Ca_{0,02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde o campo magnético foi aplicado paralelamente ao eixo <i>c</i> (lado esquerdo) e ao plano <i>ab</i> (lado direito)
Figura 2.9	Transição resistiva $\rho(H,T)$ (painel superior) e sua respectiva derivada $d\rho(T)/dT$ (painel inferior), para os monocristais de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} ,

 $YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu_{3}O_{7-\delta} e YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_{3}O_{7-\delta}.....44$

- Figura 2.10 Curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ para diferentes amostras monocristalinas dopadas quimicamente com átomos de Ca e Sr.......45
- Figura 3.1 Tratamento térmico utilizado para o crescimento dos monocristais...50
- Figura 3.2 Tratamento térmico utilizado no processo de oxigenação dos monocristais......52

- Figura 3.5 Representação ilustrativa do "dewar" do PPMS visto através de um corte transversal......55
- Figura 3.7 Diagrama em blocos do PPMS57
- Figura 4.2 Curvas de $\rho(T)$ e suas respectivas derivadas $d\rho(T)/dT$ para amostras de: A) YBCO (Adaptado da referência 23), B) YB(Sr)CO e C) Y(Ca)BCO na ausência de campo magnético aplicado61

- Figura 4.4 Análogo a figura anterior agora para 5 kOe $\leq H < 50$ kOe63

- Figura 4.10 Evolução da dinâmica apresentada pelo regime $S_0(H)$ e $T_{c0}(H)$ quando campos magnéticos entre 1kOe \leq H \leq 50 kOe são aplicados nas amostras: A) YB(Sr)CO e B) Y(Ca)BCO83

Lista de Tabelas

- Tabela 4.2Dimensões das amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO60

- Tabela 4.5Relação das amplitudes super-críticas, $A_{scr}(H)$ determinadas para os
monocristais de YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO......73
- Tabela 4.6Relação das amplitudes críticas, $A_{cr}(H)$ determinadas para os
monocristais de YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO......74
- Tabela 4.7 Regime de flutuações gaussianas, $\lambda_{c}(H)$ da amostra YB(Sr)CO, identificados no intervalo de temperaturas reduzidas $\varepsilon = (T T_{c})/T_{c}$ onde os valores de $T_{c}(H)$ obtidos a partir da extrapolação dos regimes

- Tabela 4.9Relação das amplitudes gaussianas 3D, $A_G^{(3D)}(H)$, e do comprimento
de coerência perpendicular as camadas de Cu-O(2), ξ_c (0), referente
aos monocristais de YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO80
- Tabela 4.10 O comportamento de $T_{c0}(H)$, $S_0(H)$ e $\Delta \varepsilon_0$ para a amostra YB(Sr)CO quando diferentes valores de campo magnético são aplicados........85
- Tabela 4.11 O comportamento de $T_{c0}(H)$, $S_0(H)$ e $\Delta \varepsilon_0$ para a amostra Y(Ca)BCO quando diferentes valores de campo magnético são aplicados85

Índice

Introdução

Aspectos Gerais das Flutuações Termodinâmicas nos Supercondutores do Tipo II

1.1-Supercondutores do Tipo II: Propriedades Fundamentais1
1.1.1-Parâmetros Característicos1
1.1.2-O Estado de Vórtices2
1.1.3-A Inomogeneidade Estrutural4
1.1.3.1- Introdução4
1.1.3.2- Vidro Supercondutor5
1.1.3.3- Vidro de Vórtices6
1.1.3.4- A Transição Magnetoresistiva8
1.2- A Teoria de Ginzburg-Landau (G-L)9
1.3- Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade de Supercondutores Inomogêneos12
1.4- Efeitos de FT na Magnetocondutividade Elétrica para T > T_c
1.4.1- A Contribuição de Aslamazov-Larkin15
1.4.2- A Contribuição de Maki-Thompson (MT)16
1.4.3- O Modelo de Lawrence e Doniach (LD)16
1.4.4- As Flutuações Termodinâmicas Genuinamente Críticas
1.4.5- Os Regimes Super-Críticos19
1.4.6- O Efeito do Campo Magnético na Condutividade Elétrica22
1.5- Efeitos de FT na Magnetocondutividade Elétrica para T < T_c
1.5.1- Escalonamento das FT na Região Paracoerente27

Aspectos Gerais dos Compostos Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ} e YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-δ}

2.1-Estrutura Cristalina	3	3	1	
--------------------------	---	---	---	--

2.2-O Comportamento da Temperatura Crítica de Transição, T _c	35
2.3- A Transição Magnetoresistiva e as Flutuações na Condutividade: O Dopagem Com Átomos de Ca e Sr	s Efeitos da 42

Técnicas e Procedimentos Experimentais

3.1- Preparação dos Monocristais	49
3.2- Caracterização Estrutural	52
3.2.1 – Difração de Raio-X	52
3.3- Técnica de Magnetoresistividade Elétrica	54
3.3.1- Preparação dos Contatos Elétricos	54
3.3.2- A Plataforma PPMS	55

Resultados Experimentais

4.1- Difração de Raio-X	58
4.2- A Temperatura Crítica de Transição6	50
4.3- O Comportamento da Transição Magnetoresistiva6	51
4.4- Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade	54
4.4.1- Método de Análise6	35
4.4.2- Flutuações Termodinâmicas na Região Paracondutora:6	38
4.4.2.1- Regimes Críticos6	39
4.4.2.2- Regimes Gaussianos7	76
4.4.2.3- Flutuações Termodinâmicas na Região Paracoerente (T_{c0} < T < T_{c})8	32
Conclusões	90

eferências Bibliográficas95

Introdução

Os supercondutores de alta temperatura crítica, HTSC são supercondutores do tipo II que se diferenciam dos supercondutores do tipo II convencionais, como o Nb, principalmente por apresentarem elevados valores de temperatura crítica de transição, T_c , e do parâmetro de ordem de Ginzburg-Landau ($k \approx 100$) além de exibirem robusta fase mista.^[1]

Nas últimas décadas inúmeros foram os estudos realizados com o objetivo de buscar evidências experimentais que colaborem para o estabelecimento de um modelo teórico o qual explique consistentemente o comportamento das propriedades físicas e químicas envolvidas no mecanismo responsável pelo estabelecimento do estado supercondutor nos HTSC.^[2-7] Um destes métodos consiste em estudar o comportamento das flutuações termodinâmicas dos pares de Cooper (FTPC) a partir da caracterização do comportamento da condutividade elétrica dos HTSC frente a aplicação de campo magnético ou pressão hidrostática.^[8,3]

Em virtude dos efeitos das FTPC serem mais amplos nos HTSC do que nos demais supercondutores, estas podem ser quantificadas tanto para $T > T_c$ quanto para $T < T_c$. O estudo das FTPC fornece informações relevantes a respeito da dinâmica ativa durante o estabelecimento do processo de acoplamento dos pares de Cooper nas proximidades de T_c bem como para o processo envolto na aproximação ao estado de resistência nula em supercondutores granulares do tipo II.^[9]

Além dos propósitos acima citados, o estudo das FTPC proporciona a obtenção de informações relevantes a respeito do comportamento de grandezas físicas tidas como fundamentais para a compreensão do fenômeno da supercondutividade nestes sistemas, entre essas grandezas se destaca o comprimento de coerência, $\xi(\vec{r},T)$.^[10]

Uma das maneiras de se investigar o comportamento das FTPC e a sua relação com o estado supercondutor nos HTSC é promover substituições químicas na estrutura destes. Entretanto, o emprego destas substituições também se mostrou relevante para a compreensão dos mecanismos responsáveis pela efetivação do transporte não dissipativo de elevados valores de corrente elétrica por esses materiais.^[11-13]

Sabe-se da literatura,^[6,14-17] que a substituição parcial do Y por Ca no YBa₂Cu₃O_{7-ō} proporciona a criação de vacâncias de oxigênio junto aos planos condutores de cobre-oxigênio em virtude, basicamente, da diferente valência apresentada por ambos os átomos, o que induz um caráter subdopado ao composto Y(Ca)BCO. Por outro lado, a substituição parcial do Ba por Sr provoca uma redução nas distâncias interatômicas da estrutura cristalina do YBa₂Cu₃O_{7-ō} o que é justificado em virtude da diferença entre seus raios atômicos.^[18,19]

Com o objetivo de averiguar possíveis mudanças provocadas na estrutura do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, em virtude da realização de substituições químicas neste composto, é que pretende-se com a realização deste trabalho em particular, investigar o comportamento do mecanismo responsável pela efetivação do acoplamento dos pares de Cooper nos compostos $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu_3O_{7-\delta}$. Para tanto, foi investigado o comportamento apresentado pela transição magnetoresistiva e pelas FTPC destes monocristais em função da aplicação de campo magnético ao longo do eixo cristalográfico *c* dos monocristais.

O presente trabalho é composto de quatro capítulos que serão estruturados da seguinte forma:

Capítulo 1: Discussão das propriedades fundamentais do HTSC e dos modelos teóricos empregados na interpretação dos regimes de flutuações na magnetocondutividade nas regiões paracondutora $(T \ge T_c)$ e paracoerente $(T_{c0} \le T < T_c)$.

Capítulo 2: Revisão teórica dos resultados listados na literatura especialmente os de magnetocondutividade que abordem o efeito das substituições parciais do Y por Ca e do Ba por Sr nas propriedades gerais do supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-δ} que colaborem para a interpretação dos resultados a serem explorados com a realização deste trabalho.

Capítulo 3: Este capítulo será reservado para a apresentação dos métodos e procedimentos experimentais empregados na obtenção dos monocristais bem como das técnicas experimentais e equipamentos empregados na caracterização estrutural, e de magnetotransporte elétrico das amostras pesquisadas nesse trabalho.

Capítulo 4: Neste capítulo serão apresentados os principais resultados experimentais obtidos a partir da caracterização estrutural, do comportamento da

magnetocondutividade elétrica; dos regimes de FTPC e do comportamento do comprimento de coerência provenientes das amostras $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu_3O_{7-\delta}$. Além disso, serão apresentadas as discussões a respeito desses resultados onde, quando apropriado a interpretação desses se dará em termos dos modelos teóricos apresentados nos capítulos anteriores e resultados listados na literatura.

Ao final desta dissertação será apresentado um sumário destacando os principais resultados obtidos nesse trabalho.

Capítulo 1

Aspectos Gerais das Flutuações Termodinâmicas nos Supercondutores do Tipo II

Nesta seção serão enfatizados aspectos gerais das propriedades de supercondutores do tipo II, da teoria de Ginzburg-Landau (G-L) e das principais propostas teóricas empregadas na compreensão dos efeitos das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica de supercondutores óxidos de alta temperatura crítica (HTSC).

1.1-Supercondutores do Tipo II: Propriedades Fundamentais

1.1.1-Parâmetros Característicos

Os supercondutores podem ser classificados em termos de parâmetros fenomenológicos característicos como: os comprimentos de penetração de London, $\lambda(T)$ e de coerência, $\xi(T)$ e do parâmetro de Ginzburg-Landau, k. O comprimento de penetração de London, $\lambda(T)$, representa, de modo geral, a medida da distância na qual o campo magnético varia ao longo de uma interface normal-supercondutor. Por outro lado, sobre um ponto de vista geral, o comprimento de coerência de Ginzburg-Landau, $\xi(T)$, encontra-se associado à quantificação da variação espacial da densidade de elétrons supercondutores, n_s , nessa interface.^[20] Sabe-se da literatura que para os supercondutores do tipo II, como o YBa₂Cu₃O_{7-ō}, estes parâmetros assumem valores entre: $\lambda(T) \approx 1000$ -2000Å e $\xi(T) \approx 10$ -20Å.^[21,22] Sendo a razão entre esses comprimentos definida como o parâmetro de Ginzburg-Landau expresso na Equação 1.1

$$k = \frac{\lambda}{\xi} \tag{1.1}$$

Ao longo deste capítulo, mais especificamente no item relativo à teoria de Ginzburg-Landau, a conceituação e a aplicação dos parâmetros $\lambda(T)$ e $\xi(T)$ serão novamente abordados.

1.1.2-O Estado de Vórtices

Os supercondutores podem ser classificados em tipo I e II, conforme ilustra os diagramas H-T da Figura 1.1.



Figura 1.1 - Diagrama H-T para supercondutores: a) do tipo I e b) do tipo II.^[21]

Conforme ilustra a Figura 1.1 a), os supercondutores do tipo I apresentam o efeito Meissner para campos magnéticos aplicados inferiores ao campo crítico $H_c(T)$. O efeito Meissner caracteriza-se pela observação da expulsão do campo magnético do interior do supercondutor para $T \leq T_c$. Porém para $H > H_c(T)$ o estado supercondutor é destruído e a amostra é totalmente penetrada pelo campo magnético passando a apresentar comportamento resistivo como um condutor usual. No entanto, de acordo com a Figura 1.1 b) os supercondutores do tipo II apresentam o estado Meissner apenas para campos aplicados menores que o campo crítico $H_{c1}(T)$. Para $H > H_{c1}(T)$ o efeito Meissner é parcial e parte do campo magnético penetra no supercondutor na forma de vórtices blindados por supercorrentes os quais são esquematicamente representados na figura localizada no estado misto da Figura 1.1 b).

A região do vórtice tida como normal, não supercondutora, assume a forma não idealizada de um cilindro de raio ξ (comprimento de coerência) a qual é confinada por supercorrentes de blindagem as quais se prolongam por uma

distância da ordem de λ (comprimento de penetração) em relação ao seu núcleo. Cada um desses vórtices transporta um quantum de fluxo magnético, $\Phi_0=h/2e$.^[23]

À medida que a magnitude de *H* é intensificada no estado misto da Figura 1.1 b) o número de vórtices também é intensificado até que seja atingido um valor *H* limite, $H \approx H_{c2}$, no qual o material irá encontrar-se totalmente penetrado pelo fluxo magnético portanto, deixando de ser supercondutor.

A região delimitada por $H_{c1} \le H \le H_{c2}$, na Figura 1.1 b), recebe a denominação de fase mista. A fase mista de um supercondutor do tipo II é caracterizada por ser dividida pela linha de irreversibilidade magnética (LIM), conforme destaca a figura a seguir.



Figura 1.2 - Diagrama *H*-*T* destacando a localização da LIM no diagrama *H*-*T* de um supercondutor do tipo II.^[24]

A LIM, representada na Figura 1.2, divide a fase mista dos HTSC em duas fases distintas onde em uma destas os vórtices encontram-se em movimento (líquido de vórtices) e na outra, aprisionados (vidro de vórtices). Na fase líquido de vórtices, a magnetização é reversível ao passo que na outra fase é irreversível. Nos HTSC o mecanismo de aprisionamento de vórtices ou "pinning" mostra-se fortemente

dependente da ativação dos defeitos estruturais (inomogeneidades) na fase irreversível do diagrama *H-T*.

1.1.3-A Inomogeneidade Estrutural

1.1.3.1- Introdução

A maioria dos HTSC é caracterizado por se apresentarem estruturalmente como um supercondutor inomogêneo onde, na maior parte dos casos, esta característica é tida como sendo intrínseca a sua estrutura. Estas inomogeneidades manifestam-se principalmente em virtude da existência de defeitos estruturais os quais colaboram para a supressão espacial do parâmetro de ordem supercondutor.^[1] Esses defeitos podem ser classificados segundo a sua extensão em três níveis.^[25,26]

<u>Pontuais</u>: Defeitos como impurezas, vacâncias de oxigênio, desordem química, etc., estes são tidos como quase-intrínsicos a estrutura cristalina do material.^[25,27]

<u>Mesoscópicos ou Estendidos</u>: Nesta categoria, destacam-se: discordâncias, planos de maclas, falhas de empilhamento e os defeitos colunares inseridos a partir do bombardeamento com íons pesados.^[25,27]

<u>Macroscópicos</u>: Fronteira de grãos, precipitados, poros em amostras cerâmicas e fases não supercondutoras são identificados nesta modalidade.^[25,27]

A contribuição destas inomogeneidades para o estado supercondutor é relevante sobre diversos aspectos e, em particular, tratando-se das propriedades magnéticas e elétricas, elas podem ter a sua contribuição contabilizada através do estudo do comportamento da LIM e por meio da caracterização do comportamento da transição magnetoresistiva, respectivamente.

Tratando-se do comportamento da LIM de supercondutores inomogêneos dois modelos destacam-se: o de vidro supercondutor^[28,29] e o de vidro de vórtices ^[30] os quais passam a ser abordados no próximo parágrafo.

1.1.3.2- Vidro Supercondutor

O modelo vidro supercondutor foi inicialmente proposto por Ebner e Stroud^[28] para justificar o comportamento apresentado pela susceptibilidade magnética de "clusters" supercondutores. Entretanto Müller e colaboradores^[29] utilizaram esse modelo para interpretar o comportamento da LIM por eles observado em amostras supercondutoras de La₂BaCuO_{4-δ} essencialmente estabelecendo uma analogia entre sistemas vidro de spin e supercondutores inomogêneos (granulares). Este modelo supõe que os grãos supercondutores são acoplados via tunelamento Josephson ou por efeito de proximidade onde esses apresentam dimensões menores que o comprimento de penetração, λ .^[29]

De acordo com o contexto anterior, as junções fracas de um supercondutor inomogêneo seriam desativadas tanto termicamente quanto pela aplicação de campo magnético. A descrição do comportamento de um sistema supercondutor granular, frente à aplicação de um campo magnético [$H > H_{c1}(T)$] se daria através da aplicação do Hamiltoniano de tunelamento de pares descrito pela Equação (1.2):^[28]

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij})$$
(1.2)

Na expressão anterior, J_{ij} representa a energia de acoplamento entre os grãos vizinhos *i* e *j* ao passo que θ_i e θ_j são as fases do parâmetro de ordem dos grãos *i* e *j* e A_{ij} é o potencial vetor definido pela Equação (1.3):

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}$$
(1.3)

Na Equação (1.3) a integral de linha é avaliada do centro do grão i até o centro do grão vizinho j.^[28]

Na Equação (1.2), algumas particularidades devem ser levadas em consideração, como por exemplo, o termo $J_{ij}^{[28]}$ é igual a J para os grãos primeiros vizinhos e zero para os demais. Esta particularidade implica em compreender que se o tamanho dos grãos for maior que λ então o fluxo magnético não atingirá a parte

central dos mesmos o que resulta num valor de campo magnético local *B* menor que o campo aplicado *H*. Além disso, a situação anterior se repetiria caso λ não apresentasse valor superior a separação entre grãos supercondutores.^[31]

Por outro lado, o termo A_{ii} , da Equação (1.3), causa frustração ao acoplamento dos grãos o que resulta no deslocamento aleatório de suas fases. A fase do diagrama H-T na qual ocorre frustração recebe a denominação de vidro supercondutor e encontra-se situada no intervalo de baixas temperaturas do diagrama H-T. Portanto, de acordo com este modelo, a LIM^[29] pode ser interpretada como uma interface de separação entre as fases vidro supercondutor e desordenada. sendo esta última constituída essencialmente por grãos supercondutores desacoplados. O Hamiltoniano descrito na Equação (1.2) e suas implicações serão abordados novamente na seção 1.5 deste capítulo.

1.1.3.3- Vidro de Vórtices

Conforme afirmado anteriormente, a maioria dos cupratos supercondutores caracteriza-se por apresentar uma estrutura inomogênea. Tais inomogeneidades desempenhariam o papel de centros aprisionadores para a rede de vórtices provocando assim deformações nesta, e quebrando a sua ordem translacional bidimensional de longo alcance.

O modelo vidro de vórtices é utilizado para descrever conceitualmente o "crossover" reversível-irreversível no estado misto dos HTSC incorporando nesse os efeitos de desordem provenientes da interação entre os centros aprisionadores e a rede de vórtices, conforme enfatizado no parágrafo anterior.^[30] A Figura 1.3 ilustra a região do diagrama *H-T* na qual ocorre a fase vidro de vórtices.^[30]



Figura 1.3 - Diagrama H-T para o modelo vidro de vórtices.^[30]

No diagrama *H*-*T* da Figura 1.3 pode-se observar que a fase vidro de vórtices ocorre na região delimitada entre a linha de congelamento, $T_g(H)$, a qual desempenha o papel da LIM, e $H_{c1}(T)$. Nesta região o sistema de vórtices encontrase congelado em uma rede 2D apresentando apenas ordem de curto alcance o que impede que a rede de vórtices de Abrikosov apresente simetria translacional de longo alcance. Contudo, tratando-se desta fase, o parâmetro de ordem supercondutor ainda manteria a correlação de longo alcance.^[30,23] Além disso, ao estabelecer-se a analogia desta transição com a transição observada para sistemas vidro de spin magnéticos é possível notar aspectos peculiares para ambas as transições.^[23]

Desta forma, a desordem e a frustração no modelo vidro de vórtices encontram-se diretamente relacionados à distribuição aleatória dos centros de aprisionamento sendo que a frustração, no limite em que o sistema é desordenado e granular, pode ser interpretada no contexto do modelo vidro supercondutor descrito na seção anterior.

O efeito de flutuações termodinâmicas desestabiliza a fase vidro de vórtices provocando na região de alta temperatura a ocorrência de uma fase fluída denominada de líquido de vórtices a qual se encontra localizada entre as linhas de $T_g(H)$ e $H_{c2}(T)$ na Figura 1.3.

1.1.3.4- A Transição Magnetoresistiva

A Figura 1.4 destaca o comportamento inomogêneo da transição normalsupercondutor para um monocristal de YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-δ} [YBCO(Zn)] obtido a partir da realização de medidas de magnetocondutividade.



Figura 1.4 - Comportamento $\rho(H,T)$ (quadro superior) e suas respectivas $d\rho(H,T)/dT$ (quadro inferior) para um monocristal de YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O₇₋₅.^[32]

Ao analisar-se os comportamentos das curvas de $\rho(H,T)$ e de suas respectivas derivadas em função da temperatura $d\rho(H,T)/dT$ foi possível identificar que a transição supercondutora desse material ocorre em duas etapas distintas.^[32] Neste contexto é possível aproximar o comportamento anterior ao observado para um supercondutor inomogêneo a qual é constituído por regiões supercondutoras fracamente acoplados.^[32,33]

De acordo com a proposição anterior a supercondutividade neste material primeiramente se estabeleceria dentro das regiões onde o parâmetro de ordem

supercondutor, $\Psi(\vec{r})$, é bem definido, o que corresponderia a observação do máximo nas curvas de dp(H,T)/dT da Figura 1.4, a medida em que a temperatura vai diminuindo em relação aos máximos do quadro inferior desta figura, uma ordem de longo alcance estabelecer-se-ia através da percolação entre as regiões supercondutoras estabelecida por meio de acoplamento Josephson ou efeito de proximidade o que corresponderia a observação do alargamento na escala de temperatura da transição supercondutora apresentada na Figura 1.4.^[33] Maiores detalhes sobre a fenomenologia desta transição serão discutidos nas seções 1.4 e 1.5 deste capítulo.

1.2- A Teoria de Ginzburg-Landau (G-L)

Em 1950, Ginzburg e Landau^[34,35] propuseram uma teoria fenomenológica para supercondutores fundamentada na teoria de transição de fase de segunda ordem aplicada a sistemas magnéticos. A teoria de Ginzburg-Landau, ou simplesmente teoria G-L, descreve o estado supercondutor empregando o conceito do parâmetro de ordem supercondutor, $\Psi(\vec{r})$, o qual é definido na Equação (1.4).

$$\Psi(\vec{r}) = \left|\Psi(\vec{r})\right|^2 e^{i\phi(\vec{r})} \tag{1.4}$$

Na equação anterior $|\Psi(\vec{r})|^2$ é a amplitude e $\phi(\vec{r})$ é a fase da função de onda que representa o comportamento de $\Psi(\vec{r})$. Além da dependência de \vec{r} , este parâmetro também se mostra fortemente dependente de T e H. Particularmente, a teoria G-L prevê que $\Psi(\vec{r},T) = 0$ para $T > T_c$ e $\Psi(\vec{r},T) \neq 0$ para $T < T_c$. A relação entre $\Psi(\vec{r},T)$ e a densidade de superpartículas (pares de Cooper), n_s , é descrita pela Equação (1.5):

$$\left|\Psi(\vec{r})\right|^2 = n_s(\vec{r}) \tag{1.5}$$

A teoria G-L propõe, de maneira geral, que a energia livre do sistema, $f(|\Psi|,T)$ passa a ser expressa em termos de uma série de potências em torno de

 $|\Psi|^2$. Para o caso homogêneo estacionário e na ausência de campo magnético aplicado, a energia livre assume a forma expressa pela Equação (1.6).

$$f_{S}(|\Psi|,T) = f_{N}(T) + \alpha(T)|\Psi|^{2} + \frac{\beta}{2}|\Psi|^{4} + \gamma|\nabla\Psi|^{2}$$
(1.6)

Os termos f_s e f_N referem-se às energias no estado supercondutor e normal, respectivamente onde os coeficientes α , β e γ são parâmetros fenomenológicos, o termo $|\nabla \Psi|^2$ representa à penalização da energia livre causada pela variação espacial de $\Psi(\vec{r})$.

A aplicação de campo magnético implica em reescrever a Equação (1.6) contabilizando a contribuição deste, do potencial vetor e da variação espacial de $\Psi(\vec{r})$, o que resulta na Equação (1.7).

$$f_{S}(\Psi,T) = f_{N}(T) + \alpha |\Psi|^{2} + \frac{\beta}{2} |\Psi|^{4} + \frac{1}{2m^{*}} \left| -i\hbar\vec{\nabla}\Psi - \frac{e^{*}\Psi\vec{A}}{c} \right|^{2} + \frac{\vec{B}^{2}}{8\pi}$$
(1.7)

Na expressão acima $m^* = 2m$ e $e^* = 2e$, definem a massa e a carga dos superelétrons (par de Cooper) ao passo que \vec{A} é o potencial vetor e $\vec{B}^2/8\pi$ a densidade de energia associada à presença do campo magnético.

Através da minimização da densidade de energia livre em relação a $|\Psi|$ e \vec{A} , expressa na Equação (1.6), é possível obter as equações fundamentais da teoria G-L as quais são expressas nas Equações (1.8) e (1.9) a seguir.

$$\alpha \Psi + \beta |\Psi|^2 \Psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \vec{\nabla} - \frac{e^* \vec{A}}{c} \right)^2 \Psi = 0$$
(1.8)

е

$$\vec{j} = \frac{ie^*\hbar}{2m^*} \left(\Psi^* \vec{\nabla} \Psi - \Psi \vec{\nabla} \Psi^* \right) - \frac{(e^*)^2}{m^*} \left| \Psi \right|^2 \vec{A}$$
(1.9)

A Equação (1.8) descreve o comportamento do parâmetro de ordem uma vez conhecido \vec{A} e possibilita também, na ausência de campo magnético, a determinação do comprimento de coerência, $\xi(T)$, representado pela Equação (1.10):

$$\xi(T) = \left[\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}\right]^{\frac{1}{2}} = \xi(0)|\varepsilon|^{-\frac{1}{2}}$$
(1.10)

Na equação anterior, $\xi(0)$ é o comprimento de coerência em T = 0 e $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ a temperatura reduzida.

Por outro lado, a Equação (1.9) fornece o comportamento da densidade de corrente de blindagem do supercondutor frente à aplicação de campo magnético e está associada ao comprimento de penetração de London, $\lambda(T)$.

Nas proximidades de T_c a densidade de superpartículas é muito pequena o que torna possível a expansão de $\Psi(\vec{r},T)$ em uma série de Fourier. Aplicando essa condição a Equação (1.7), na ausência de *H*, verifica-se que o módulo ao quadrado do parâmetro de ordem, $\Psi(\vec{r})$, torna-se muito pequeno e com isso a contribuição do termo $|\Psi|^2$ poderá ser desprezada. Desta forma, levando essas considerações a Equação (1.7) e calculando a média térmica da densidade de pares de Cooper, é possível obter a probabilidade de ocorrência de um dado valor de $|\Psi|^4$ no espaço de Fourier sendo esta probabilidade expressa pela Equação (1.11).

$$W(\Psi_{\bar{q}}) \propto \exp\left\{-\frac{\left|\Psi_{\bar{q}}\right|^{2}}{2\left\langle\left|\Psi_{\bar{q}}\right|^{2}\right\rangle}\right\}$$
(1.11)

Na equação anterior $\Psi_{\vec{q}}$ é uma componente de Fourier e o símbolo $\langle ... \rangle$ representa a média termodinâmica. Logo, pode-se dizer que a distribuição de probabilidade das amplitudes de Fourier $\Psi_{\vec{q}}$ segue uma distribuição Gaussiana. Devido a isso, as pequenas flutuações termodinâmicas não correlacionadas de $\Psi(\vec{r},T)$ obtidas no contexto da teoria G-L são caracterizadas como flutuações Gaussianas.

A aproximação gaussiana aplicada à descrição dos efeitos de pequenas flutuações não correlacionadas de Ψ deixa de ser válida em $T \approx T_c$. Neste cenário, as flutuações de Ψ passam a interagir e a teoria G-L perde a sua aplicabilidade passando a se comportar segundo uma termodinâmica genuinamente crítica.^[36]

Desta forma, o intervalo crítico é definido segundo o critério de Ginzburg, ε_{G} , expresso na Equação (1.12):^[37]

$$\varepsilon_G = \left(\frac{k_B}{8\pi^2(\delta c)\xi^3(0)}\right)^2 = \left|\frac{T_G - T_c}{T_c}\right|$$
(1.12)

Na equação anterior, δ_C é a descontinuidade no calor específico em T_c e ε_G é o número de Ginzburg empregado na conotação da temperatura limite T_G a qual atuará como um delimitador para o limite de validade da teoria G-L. Portanto o intervalo genuinamente crítico é definido para $\varepsilon \leq \varepsilon_G$.^[38]

1.3- Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade de Supercondutores Inomogêneos

Conforme afirmado anteriormente, os HTSC, na sua maioria, são sistemas inomogêneos onde o pequeno comprimento de coerência e o grande comprimento de penetração apresentado por estes colaboraram definitivamente para que não somente as flutuações termodinâmicas (FT) na amplitude do parâmetro de ordem supercondutor sejam significativas, mas também as flutuações na fase deste.

Uma das maneiras de se estudar o comportamento das FT durante a transição N-S de supercondutores inomogêneos consiste em analisar, seguindo o formalismo apropriado, o comportamento do excesso de condutividade elétrica apresentado em função da temperatura e do campo magnético, $\Delta\sigma(T,H)$, identificado ocorrer em medidas experimentais de magnetoresistividade elétrica, $\rho(T,H) = \sigma^{-1}(T,H)$.

Na Figura 1.5 encontra-se ilustrado o comportamento consensual apresentado para $\rho(T)$ de um supercondutor do tipo II inomogêneo o qual será discutido com maior riqueza de detalhes do que o inicialmente discutido na seção 1.1.3 durante a transição supercondutora.



Figura 1.5 - O comportamento de $\rho(T)$ para um sistema supercondutor inomogêneo onde as regiões: paracondutora, paracoerente e coerente são apresentadas bem como as temperaturas T_{PAR} e T_{PER} (Adaptado da referência 39).

É possível identificar na figura anterior a predominância de três regiões distintas no gráfico de $\rho(T)$ identificadas como: paracondutora (I), paracoerente (II) e coerente (III) sendo possível, de maneira aproximada, caracterizar as temperaturas de pareamento, T_{PAR} , e a de percolação, T_{PER} .^[39]

De acordo com o cenário idealizado pela Figura 1.5 pode-se conceber que os efeitos de FT observados quando $T \ge T_{PAR}$ são originados da criação de pares de Cooper metaestáveis ainda durante o estado normal do material. A existência desses dá origem a canais adicionais para a corrente elétrica aumentando, desta forma, a condutividade elétrica do material. Devido a esta condutividade extra é que a região (I), da Figura 1.5, recebe a denominação de paracondutora e T_{PAR} , representa a temperatura de pareamento, a qual representa o estabelecimento do fenômeno do pareamento da amplitude de $\Psi(\vec{r},T)$ nas regiões da amostra onde o estado supercondutor encontra-se estabilizado. Neste contexto, T_{PAR} corresponde aproximadamente à temperatura crítica de transição, T_c .

A região (II) da Figura 1.5 situada entre T_{PER} e T_{PAR} marca, efetivamente, o processo térmico de acoplamento entre as regiões supercondutoras descritas no parágrafo anterior, sendo T_{PER} a temperatura de percolação. Normalmente estes acoplamentos se estabelecem por meio dos efeitos Josephson ou proximidade e

mostram-se fortemente dependentes da temperatura e do campo magnético aplicado e tem o comportamento descrito pelo Hamiltoniano da Equação (1.2).^[40]

Durante esse intervalo, a amplitude de $\Psi(\vec{r},T)$ nas regiões a serem acopladas é uniforme, porém a fase angular estabelecida entre elas é instável promovendo desta forma considerável desordem a nível macroscópico e mesoscópico como um todo. Pelo fato destas ligações, tidas como fracas, se distribuírem de maneira aleatória tanto espacialmente quanto em termos das energias de acoplamento no material, é que se torna possível aproximar este comportamento apresentado pelas FT ao observado para um sistema constituído por agregados de grãos com grande desordem de fase.^[40] Neste cenário, a medida que $T \rightarrow T_{PER}$ o acoplamento entre as regiões onde a amplitude de $\Psi(\vec{r},T)$ é bem definida passa a aumentar significativamente reduzindo assim as FT da fase entre os parâmetros de ordem dos grãos vizinhos.^[40]

A região (III) da Figura 1.5 marca o atingimento da temperatura de percolação ($T=T_{PER}$) a qual corresponde de maneira aproximada a temperatura crítica de resistência nula, T_{c0} . Neste contexto, pode-se afirmar que se estabelecem cadeias infinitas de regiões que exibem ordem supercondutora de longo alcance através do material o que caracteriza a efetivação do estado denominado de coerente para $T \leq T_{PER}$, sendo que neste estado, a resistência elétrica do material é nula.^[39]

A Figura 1.6 ilustra esquematicamente, buscando uma analogia ao spin magnético, do comportamento de $\Psi(\vec{r},T)$ (setas) na região: a) paracoerente e b) coerente.^[39]



Figura 1.6 - Esquematização para o comportamento de $\Psi(\vec{r}, T)$ (setas) nas regiões (a) paracoerente ($T_{co} < T < T_c$). (b) coerente ($T \le T_{co}$).^[39]

1.4- Efeitos de FT na Magnetocondutividade Elétrica para $T > T_c$

Neste tópico serão discutidos os principais modelos teóricos empregados na interpretação do comportamento apresentado pelas FT de $\Psi(\vec{r},T)$ na região paracondutora.

Existem diversas contribuições empregadas para descrever o excesso de condutividade, Δσ observado na região paracondutora da Figura 1.5. Uma delas é fundamentada na teoria proposta por Aslamazov e Larkin^[41] a qual se alicerça na aceleração direta dos pares de Cooper. Além desta contribuição é possível destacar outras duas. A primeira, resulta da redução da densidade de portadores normais devido a formação de pares de Cooper no estado normal, o que da origem a uma contribuição negativa.^[42] Enquanto que a segunda, idealizada por Maki e Tompson^[43] é tratada como sendo uma contribuição adicional à paracondutvidade.

1.4.1- A Contribuição de Aslamazov-Larkin

A contribuição de Aslamazov-Larkin (AL)^[41] pode ser determinada a partir da teoria G-L dependente do tempo,^[35] onde o excesso de condutividade observado é atribuído a aceleração direta dos pares supercondutores criados na região normal, $T > T_c$. Na ausência de tais flutuações termodinâmicas a condutividade normal, σ_n , seria dada por:

$$\sigma_n = \frac{ne^2}{m} \tau_n \tag{1.13}$$

Onde τ_n é o tempo de relaxação dos elétrons normais e *n* é a densidade eletrônica. Considera-se, por analogia, que as FT contribuem com um termo adicional na Equação (1.13), dado por:

$$\Delta \sigma = \frac{(e^*)^2}{m^*} \sum_{\bar{q}} < \left| \Psi_{\bar{q}} \right|^2 > \frac{\tau_{\bar{q}}}{2}$$
(1.14)

Onde o fator 2 no denominador deve-se ao fato de que $< |\Psi_{\tilde{q}}|^2 >$ relaxa duas vezes mais rápido que $\Psi_{\tilde{q}}$. O modelo AL assume que $\Delta \sigma$ é dependente da
dimensionalidade das FT do sistema estudado. Com isso, $\Delta \sigma$ varia com a temperatura segundo as leis de potências dadas para três (3D), duas (2D) e uma (1D) dimensões:

$$\Delta \sigma_{AL}^{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)} \varepsilon^{-1/2}$$
(1.15)

$$\Delta \sigma_{AL}^{2D} = \frac{e^2}{16\hbar s} \varepsilon^{-1} \tag{1.16}$$

$$\Delta \sigma_{AL}^{1D} = \frac{\pi}{16} \frac{e^2 \xi(0)}{\hbar A} \varepsilon^{-3/2}$$
(1.17)

Na Equação (1.16) s representa a espessura do filme para o caso 2D, e A representa a área da seção transversal do filamento no caso 1D, na Equação (1.17).

1.4.2- A Contribuição de Maki-Thompson (MT)

A contribuição MT^[43] tem sua origem na aceleração dos pares de Cooper pelo campo elétrico enquanto mantida a correlação entre seus momentos. Porém, o tempo de vida dos pares de Cooper é em geral extremamente curto e fatores como, espalhamentos inelásticos (elétron-fônon) e por impurezas magnéticas e a aplicação de campo magnético contribuem para a diminuição do tempo de vida das quasipartículas. Resultados experimentais mostram que a contribuição MT é pequena frente à contribuição AL à paracondutividade nos cupratos supercondutores.^[44]

1.4.3- O Modelo de Lawrence e Doniach (LD)

Este modelo aplica-se principalmente aos supercondutores que apresentam elevados valores de T_c e uma forte anisotropia planar. Esses supercondutores caracterizam-se por serem constituídos por camadas adjacentes fracamente acopladas via tunelamento Josephson, com isso, a contribuição de FT para a região paracondutora paralela a estas seria dada pela seguinte expressão:^[45]

$$\Delta \sigma_{LD}^{PAR} = \frac{e^2}{16 \left(\frac{T}{T_c} - 1\right) \hbar s} \left[1 + \frac{m}{M} \left(\frac{2\xi_c(T)}{s}\right)^2 \right]^{-1/2}$$
(1.18)

Na equação anterior *s* é o espaçamento entre as camadas, $\xi_c(T)$ é o comprimento de coerência na direção perpendicular às camadas de condução e as quantidades *m* e *M* são respectivamente as massas efetivas das quasi-partículas no plano *ab* e ao longo da direção perpendicular a este plano, respectivamente.

A Equação (1.18) expressa à ocorrência de um "crossover" entre os regimes bidimensionais quando $T >> T_c$ e tridimensionais quando $T \approx T_c$. Se o espaçamento entre as camadas for maior que o comprimento de coerência ao longo da direção perpendicular a estas então os planos supercondutores estarão desacoplados. Neste caso a Equação (1.18) recai na expressão (1.16) descrita pelo modelo AL para o sistema 2D. Enquanto que para o caso em que o espaçamento entre as camadas é menor ou equivalente ao comprimento de coerência, o que resultaria nos planos supercondutores acoplados, a Equação (1.18), recai na expressão (1.15) do modelo AL em 3D, onde nesta o termo $\xi_c(T)$ substitui a quantidade isotrópica $\xi_c(0)$. Por outro lado, por maior que seja o espaçamento entre as camadas que permita uma aproximação ao comportamento bidimensional, o comportamento tridimensional é sempre alcançado em temperaturas próximas de T_c .^[45]

1.4.4- As Flutuações Termodinâmicas Genuinamente Críticas

À medida que a temperatura se aproxima de T_c , as FT deixam de se caracterizarem por apresentar um comportamento individual, ou seja, não correlacionado e passam a apresentar um comportamento genuinamente crítico, tornando-se correlacionadas. Portanto, na região crítica a descrição baseada em flutuações não interagentes falha, com isso a teoria G-L deixa de ser válida e a termodinâmica do supercondutor se torna muito diferente da descrita pela teoria das flutuações gaussianas.^[46] Neste cenário, pode-se dizer que transições de fase as quais comungam o mesmo conjunto de expoentes críticos pertencem à mesma classe de universalidade.^[46] Além disso, esses sistemas também compartilham da

mesma dimensionalidade espacial e apresentam o mesmo número de componentes do parâmetro de ordem.^[46]

O estudo do comportamento genuinamente crítico das FT de $\Psi(\vec{r},T)$ nos supercondutores se dá através da teoria de "scaling" estático e dinâmico.^[47] Na região crítica esta teoria prevê que o excesso de condutividade na região paracondutora diverge em T_c de acordo com a seguinte equação:^[48]

$$\Delta \sigma = \varepsilon^{-\nu(2+z-d-\eta)} \tag{1.19}$$

Na equação anterior, ν é o expoente crítico relativo ao comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico, d a dimensionalidade do sistema e η é o expoente crítico relacionado à função de correlação para o parâmetro de ordem (para sistemas homogêneos η pode ser considerado aproximadamente zero).^[49]

No cenário das FT críticas as propriedades termodinâmicas do supercondutor não são interpretadas pela teoria empregada para as FT gaussianas logo, a descrição mais simples da transição N-S é introduzida pela fenomenologia 3D-XY.^[49] De acordo com Lobb,^[36] as FT no regime crítico em 3D se dividem em duas modalidades. A primeira denominada de estática configurada por $v \approx 2/3$, z = 2 e $\eta = 0$ resultando num expoente crítico estático, dado λ_{FS} , por: $\lambda_{ES} = v(2 + z - d - \eta) = 0.67$ e a segunda denominada de dinâmica, λ_{cr} , configurada por $v \approx 2/3$, z = 3/2 e $\eta = 0$ resultando em $\lambda_{cr} \simeq 0.33$.

Além disso, é importante ressaltar que os efeitos da teoria de "scaling" dinâmico tornam-se efetivamente robustos para $T \approx T_c$ onde a presença de λ_{cr} indica que o alcance da correlação das FT está aumentando progressivamente com a expectativa de tornar-se infinita em $T = T_c$. A Figura 1.7 ilustra o comportamento $\lambda_{cr} \approx 0.33$ observado para uma amostra policristalina de YBa₂Cu₃O₇₋₅ obtida a partir da análise do inverso da derivada logarítmica da condutividade elétrica em função da temperatura $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$. Note que o valor de T_c é obtido a partir da extrapolação do regime linear que representa o expoente, λ_{cr} .^[50]



Figura 1.7 - Gráfico de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ para uma amostra policristalina de YBa₂Cu₃O_{7- δ} (Adaptado da referência 50).

O método de análise adotado para a determinação dos regimes de FT a partir da análise dos gráficos de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ empregado na referência [50] será utilizado na análise dos resultados deste trabalho e, portanto será descrito em detalhes no capítulo 4.

1.4.5- Os Regimes Super-Críticos

Estes regimes são caracterizados por apresentar valores de expoentes críticos muito pequenos, menores do que os descritos pelo modelo 3D-XY e que localizam-se na região de temperaturas ainda mais próximas de T_c do que λ_{cr} . Estas FT denominadas de "super-críticas" foram observadas pela primeira vez em uma amostra monocristalina de YBa₂Cu₃O_{7-δ}.^[46] Porém estudos posteriores também apontaram a presença de tais expoentes para outras amostras monocristalinas de YBa₂Cu₃O_{7-δ}.^[46] bem como para outros sistemas de YBa₂Cu₃O_{7-δ} puro e dopadas quimicamente,^[48] bem como para outros sistemas de HTSC.^[51-52] A Figura 1.8, painel b, ilustra a identificação do expoente super-crítico, λ_{scr} para um monocristal de YBa₂Cu₃O_{7-δ} o qual é precedido por um regime de FT gaussiano 3D ($\lambda_{G}^{3D} \approx 0,50$).



Figura 1.8 - Transição supercondutora para uma amostra monocristalina de YBCO. (a) curva de $\rho(T)$ e sua correspondente (b) curva de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ onde é identificado o expoente λ_{scr} para $T \approx T_{c}$.^[46]

A denominação de regime super-crítico, λ_{scr} ao comportamento de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ da figura anterior deve-se ao fato desses expoentes apresentarem amplitude inferior a λ_{cr} e imediatamente precederem T_c na escala de temperaturas.

Na literatura ainda não existe um consenso a respeito da origem desse comportamento.^[8] Entretanto algumas hipóteses e propostas defendem que a observação de $\lambda \approx 0$ é um forte indicativo de que a transição N-S nestes sistemas deva ser fracamente de primeira ordem.^[8] Nos próximos parágrafos serão apresentadas as principais hipóteses e propostas listadas na literatura empregadas na interpretação desse comportamento.

De acordo com Jurelo e colaboradores,^[51] a aproximação a uma transição fracamente de primeira ordem transcorreria na contextualização 3D-XY, porém, com uma evolução contínua de sua dinâmica de modo que o expoente *z*, da Equação (1.17), assumiria valores regidos pela seguinte relação:

$$z = 1 + \frac{3}{2m}$$
 (m = 3, 4, 5, ...) (1.20)

De acordo com a relação anterior quando m = 3, $\lambda = 0,33$ que é o comportamento previsto pela teoria de "scaling" dinâmico para a transição supercondutora. Ainda segundo esses autores a aplicação da expressão anterior justifica os valores de λ iguais 1/4, 1/6 e 1/7 para m = 4, 5 e 6, respectivamente observados experimentalmente ocorrer em amostras supercondutoras.^[48]

Segundo Halperin e colaboradores^[54] a transição supercondutora de primeira ordem estaria vinculada ao efeito de flutuações intrínsecas do campo magnético. Porém na prática a confirmação desta hipótese é inviabilizada nos supercondutores pelo fato do intervalo de temperatura apontado para a detecção destas ser inatingível do ponto de vista experimental ($\Delta T \approx 10^{-6}$ K).^[54]

Outra possibilidade, para assegurar que a transição de fase seja de primeira ordem, estaria relacionada à evolução da dinâmica das flutuações supercondutoras. Neste contexto, a transição se daria quando o mínimo absoluto previsto para a energia livre mudasse de sua posição de alta temperatura onde $\psi = 0$ para uma posição $\psi \neq 0$.^[51,48] Neste cenário, nas proximidades de T_c , o sistema poderia flutuar entre dois mínimos de energia em virtude da baixa barreira que os separaria, com isso a dinâmica ficaria comprometida modificando desta forma o valor de *z* existente na Equação (1.19).^[46]

Por outro lado, em um trabalho recente proposto por Ferreira e colaboradores,^[55] a verificação da ocorrência de flutuações anti-ferromagnéticas (AF) fracamente de primeira ordem seria ilustrada pela existência de dois pontos críticos quânticos (QCP) os quais situam-se muito próximos um do outro sobre o eixo de concentração de portadores (*n*) no diagrama de fases *T* versus *n* desse material. Os cálculos realizados pelos autores se aplicam somente para T = 0 por tratar-se de sistemas metálicos.

Entretanto, Hinkov e colaboradores^[56] defendem a ocorrência de flutuações AF em $T \neq 0$ para cupratos supercondutores onde estas estariam associadas ao fenômeno do pseudogap. Neste cenário, o caráter fracamente de primeira ordem da transição estaria associado à presença de correlações AF dinâmicas de curto

alcance que subsistiriam nesses sistemas^[56] e que teriam as suas origens no regime pseudogap.

1.4.6- O Efeito do Campo Magnético na Condutividade Elétrica

Estudos presentes na literatura,^[8,23] mostram que os regimes de flutuações críticas são fortemente dependentes da aplicação de campo magnético e que a aplicação deste causa uma diminuição no intervalo de temperatura no qual estes ocorrem. Uma maneira de visualizar tal efeito é observar a Figura 1.9 a qual ilustra o diagrama *H*-*T* para uma amostra monocristalina de YBa₂Cu₃O_{7- δ} onde os regimes de FT gaussiano 3D (3D-G) crítico (3D-XY) e super-crítico (0,17) apresentam a sua dinâmica expressa em termos da intensidade do campo magnético aplicado perpendicularmente aos planos supercondutores de Cu-O.



Figura 1.9 - Diagrama H-T para os diferentes regimes de flutuações.^[8]

Pode-se observar na Figura 1.9 que para $H \le 100$ mT os regimes críticos e super-críticos para o monocristal de YBa₂Cu₃O_{7- δ} desaparecerem para H > 40mT sendo que para o regime super-crítico este desaparecimento se dá de maneira imediata a aplicação de *H*. Por outro lado, o regime 3D gaussiano se mostra robusto frente a aplicação de $H \approx 100$ mT.

1.5- Efeitos de FT na Magnetocondutividade Elétrica para T < T_c

Nesta seção serão revistos os principais modelos teóricos aplicados a interpretação das FT de $\Psi(\vec{r},T)$ na região paracoerente da Figura 1.5 onde a determinação de T_{c0} e o comportamento dessas FT que precedem a ocorrência do estado de resistência nula nestes sistemas serão apresentados.

Nos supercondutores inomogêneos as junções fracas são ativadas ou desativadas em função da temperatura sendo este processo fortemente afetado pela aplicação de campo magnético ou transporte de corrente elétrica.^[57] Por exemplo, se observarmos o comportamento da transição supercondutora do monocristal de YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-δ}, Figura 1.4, constata-se que a aplicação do campo magnético afeta com maior intensidade a região da transição denominada pelos acoplamentos de junções. Esse efeito se torna mais pronunciado quando observado em amostras policristalinas como a observada no composto YBa_{1,75}Sr_{0,25}O_{7-δ}, ilustrado na Figura 1.10 para $H \le 600$ Oe.^[57]



Figura 1.10 - Comportamento de $\rho(H,T)$ (quadro superior) e suas respectivas $d\rho/dT$ (quadro inferior) para um policristal de YBa_{1,75}Sr_{0,25}O₇₋₅.^[57]

Tratando-se de um supercondutor granular clássico, como o descrito na figura anterior, o comprimento de coerência intrínseco do condensado supercondutor é menor do que a dimensão dos grãos (*1-10µm*) o que colabora definitivamente para a inomogeneidade de $\Psi(\vec{r},T)$ nestes sistemas. Neste cenário, pode-se conceber que a fenomenologia física passa a ser descrita pelo Hamiltoniano da Equação (1.2) o qual se aplica para um sistema supercondutor granular de alto T_c , pertencente à classe de universalidade 3D-XY no caso desordenado, compactuante com a ocorrência de uma transição de fase de segunda ordem do tipo paracoerente-coerente em uma temperatura crítica de transição denominada de resistência nula, $T_{c0}(H,T)$.^[36]

O fator A_{ij} da Equação (1.2), cuja dependência é dada pela Equação (1.3), representa a frustração introduzida pela aplicação de *H* aos acoplamentos entre os grãos supercondutores.^[28] Esta frustração é particularizada pelo fato de que, em um anel fechado de grãos supercondutores sobre a aplicação de campo magnético, não é possível obter uma configuração de fase para o parâmetro de ordem que minimize simultaneamente as energias de acoplamento entre todos os pares de grãos mais próximos o que justifica a introdução da frustração ao Hamiltoniano da Equação (1.2).

Contudo, quando no processo de acoplamento, na ausência de campo magnético, identifica-se a presença de junções π a frustração estabelecer-se-ia mesmo para um arranjo contendo um número ímpar de grãos.^[58] Desta forma, quando a aleatoriedade e a frustração forem introduzidas pelo fator A_{ij} , o Hamiltoniano da Equação (1.2) responde ao modelo vidro de calibre ao passo que se estes forem introduzidos pelo fator J_{ij} , o Hamiltoniano será descrito pelo modelo vidro chiral.^[58]

A análise do excesso de condutividade na etapa paracoerente-coerente das curvas de $\rho(H,T)$ ocorre de maneira análoga à apresentada na região paracondutora, discutido na seção 1.4.4. Neste cenário, temos que $\Delta\sigma(H,T)$ diverge segundo uma lei de potências dada por:

$$\Delta \sigma \propto \varepsilon_0^{-s} \tag{1.21}$$

Onde $\varepsilon_0 = \frac{T - T_{c0}}{T_{c0}}$ é a temperatura reduzida sendo T_{c0} a temperatura que marca o estabelecimento do estado supercondutor $\rho(H,T) = 0$ e $s = v(z+2-d-\eta)$ é o expoente crítico de aproximação ao estado de resistência nula (percolação) onde η , $v \in z$ são expoentes críticos, definidos na seção 1.4.4 e d é a dimensionalidade do sistema.

A Figura 1.11 ilustra o gráfico de $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$ para a região paracoerente da amostra monocristalina de YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-δ} quando $H \leq 1$ kOe são aplicadas paralelamente ($H \parallel c$) e perpendicularmente ($H \parallel ab$) ao eixo cristalográfico c do monocristal.



Figura 1.11 - Curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$ para o monocristal de YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7- δ} para $H \leq 1$ kOe, paralelamente (painel superior) e perpendicularmente (painel inferior) ao eixo cristalográfico *c* do monocristal.^[32]

É possível identificar na figura anterior comportamentos lineares no gráfico de $\chi_{\sigma}^{-1}(H,T)$ onde a extrapolação desses em relação ao eixo das temperaturas fornece a temperatura crítica, $T_{c0}(H)$.

A identificação de um valor médio para o expoente crítico, em função do campo magnético, em torno de $\overline{S}(H) \approx 2.9$, para ambas as direções de aplicação de campo magnético, no regime de FT paracoerente da amostra YBa₂Cu_{2.97}Zn_{0.03}O_{7- δ} se assemelha ao observado para o inverso da susceptibilidade magnética de um paramagneto nas proximidades da transição de um estado magneticamente ordenado (ferromagneto).^[59]

O valor anterior de $\overline{S}(H)$ pode ser interpretado considerando-se os valores de $v = 1,3 \text{ e } \eta = -0,47$ ^[32] para a determinação de *z* na expressão $s = v(z + 2 - d - \eta)$ a qual fornece z = 2,8 para a determinação de $\overline{S}(H)$ da amostra YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-δ}. Este valor se aproxima ao sugerido pelas previsões de Wengel e Young,^[60] realizadas a partir de simulações de Monte Carlo, fundamentadas no Hamiltoniano da Equação (1.2). Estas previsões fornecem o valor de $z \approx 3,1$ o que se aproxima do valor z = 2,8 empregado no comportamento de $\overline{S}(H)$ da amostra YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-δ}. Desta forma é possível aproximar a transição de coerência nesta amostra aquelas descritas pela classe de universalidade 3D-XY com desordem relevante.^[60]

Em supercondutores policristalinos a aplicação de pequenos valores de campo magnético já é o suficiente para que o expoente $\overline{S}(H) \approx 3,0$ evolua para um valor em torno de 4,0, como mostra o comportamento de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ para uma amostra policristalina de YBa₂Cu₃O_{7- δ} ilustrado na figura a seguir. O expoente $\overline{\lambda}_{C}(H)$ desempenha o mesmo papel que $\overline{S}(H)$.

Figura 1.12 - Curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$ para o policristal de YBa₂Cu₃O₇₋₅ para A) $H \le 0,05T \text{ e}$ B) 0,05T < $H \le 3T$.^[61]

O expoente $\overline{S}(H) \approx 4,1$ observado na figura 1.12 A) e B) é interpretado adotando que $z \approx 4$, $v \approx 1,3$ e $\eta \approx -0,2$ na relação $s = v(z + 2 - d - \eta)$. O valor observado para o expoente crítico dinâmico ($z \approx 4$) é característico de sistemas cuja dinâmica é do tipo vidro de spin.^[9] Entretanto, é possível destacar que Olson e Young previram que o expoente dinâmico da transição vidro de calibre corresponde a este mesmo valor.^[62]

1.5.1- Escalonamento das FT na Região Paracoerente

A região paracoerente das curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T,H)$ da Figura 1.12 A) e B) pode ser representada em termos de um comportamento único derivado da aplicação de uma função de escala.^[9] Esta função de escala aplicada as curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T,H)$ da Figura 1.12 A) e B) resulta no comportamento ilustrado pela Figura 1.13

Figura 1.13 - Escalonamento das curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, H)$ na região paracoerente da Figura 1.12 A) e B) $H \le 3T$.^[61]

A obtenção de um escalonamento da região paracoerente das curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T,H)$ sedimenta a veracidade da criticalidade da transição de coerência em supercondutores inomogêneos. A função de escala empregada na figura anterior parte da proposta de escalonamento empregada para a transição vidro de vórtices,^[63] nesta, as FT na condutividade nas proximidades da transição de coerência obedecem a seguinte expressão:

$$\Delta\sigma(T,H) \approx H^{-(2+Z-d)/2} S_{\pm} \left(\frac{\varepsilon_0}{H^{1/2\nu}}\right)$$
(1.22)

Na expressão anterior $S_{\pm}(...)$ representa uma função universal de escala para $T > T_c$ e $T < T_c$, respectivamente.

De acordo com o modelo vidro de vórtices, discutido na seção 1.1.3.2, a temperatura de transição $T_g(H)$ escala com *H*, ao longo do diagrama *H*-*T*, de acordo com a seguinte expressão.^[49]

$$[T_{c} - T_{g}(H)] \approx H^{1/2\nu}$$
 (1.23)

Sendo T_c na equação anterior a temperatura de pareamento. Agora, aplicando a hipótese representada pela expressão (1.23) na Equação (1.22), obtêmse:

$$\Delta \sigma \approx [T_c - T_g(H)]^{-\nu(2+z-d+\eta)} S_{\pm} \left\{ \varepsilon [T_c - T_g(H)]^{-1} \right\}$$
(1.24)

Considerando que no modelo vidro de vórtices a resistência elétrica torna-se nula para $T \leq T_g$ pode considerar-se que $T_g(H) \approx T_{c0}(H)$ sendo esta última temperatura obtida a partir da extrapolação dos comportamentos lineares dos gráficos de $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$. Da mesma forma, escreve-se a temperatura reduzida, ε , em termos de T_{c0} na Equação (1.24) o que resulta em:

$$\Delta \sigma \approx [T_c - T_{c0}(H)]^{-\nu(2+z-d+\eta)} S_{\pm} \left\{ \varepsilon_0 [T_c - T_{c0}(H)]^{-1} \right\}$$
(1.25)

Uma vez que $\Delta \sigma$ é nulo para $T < T_{c0}$, tem-se que $S_{\pm} \{...\} = S_{+} \{...\}$ e introduzindo a seguinte mudança de variável de escala na Equação (1.25) proposta por Kötzler e colaboradores.^[64]

$$\tau = \frac{T - T_{c0}(H)}{T_c - T_{c0}(H)} = \frac{\varepsilon_0}{T_c - T_{c0}(H)}$$
(1.26)

Descreve-se a Equação (1.25) da seguinte maneira:

$$\Delta \sigma \approx \left[T - T_{c0}(H)\right]^{-\nu(2+z-d+\eta)} S_{\pm}(\tau) \tag{1.27}$$

A derivada logarítmica da Equação (1.27), fornece:^[58]

$$\frac{d}{d\tau}\ln(\Delta\sigma) = \frac{1}{T_c - T_{c0}(H)} \frac{d}{d\tau} \ln S_+(\tau)$$
(1.28)

Agora aplicando a definição expressa na Equação (1.29),

$$\chi_{\sigma}(T) = -\frac{d}{dT} \ln(\Delta \sigma) \tag{1.29}$$

Na Equação (1.28), finalmente, obtêm-se:

$$-\chi_{\sigma}(T)[T_{c} - T_{c0}(H)] = \frac{d}{d\tau} \ln S_{+}(\tau)$$
(1.30)

Desta forma, a elaboração de curvas de $-\chi_{\sigma}[T_c - T_{c0}(H)]$ em função de τ , para $T_{c0} < T < T_c$, resultaria no comportamento ilustrado na Figura 1.13.

O sucesso do escalonamento mostrado pela Figura 1.13 no intervalo de $0,1 \le \tau \le 0,75$ supera significativamente o intervalo em que o regime de leis de potência representado por $\overline{\lambda}_c(H)$, na Figura 1.12, foi observado. De acordo com os autores deste estudo,^[61] a observação da deterioração do escalonamento nas proximidades de T_c ($\tau \approx 1$) é justificado pelo fato de que nesse intervalo o espectro das FT é dominada pela dinâmica intragrão. Por outro lado, a forma do escalonamento apresentado na Figura 1.13 apresenta um máximo para $T \approx T_{c0}$ e um mínimo para $T \approx T_c$ sugerindo que T_{c0} representa um ponto crítico relevante para $\Delta \sigma$ neste particular intervalo de temperaturas.

Capítulo 2

Aspectos Gerais dos Compostos Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O₇₋₅ e YBa_{2-x}Sr_xCu₃O₇₋₅

Neste capítulo pretende-se abordar de maneira geral algumas das propriedades supercondutoras do sistema YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) bem como dos compostos Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ} [Y(Ca)BCO] e YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-δ} [YB(Sr)CO] com o objetivo principal de ressaltar os efeitos provenientes da incorporação dos átomos de Ca e Sr sobre alguns aspectos da estrutura cristalina e da transição supercondutora deste sistema.

2.1-Estrutura Cristalina

A estrutura do YBa₂Cu₃O_{7- δ} (YBCO) na fase supercondutora apresenta uma simetria estrutural ortorrômbica com parâmetros de rede: *a, b* e *c* característicos mensurados como *a* = 3,82Å, *b* = 3,89Å e *c* = 11,69Å.^[65] O controle do parâmetro δ é essencial para a manutenção da estrutura ortorrômbica e portanto, para a supercondutividade neste sistema. Neste cenário quando $\delta \ge 0,65$ a estrutura passa a ser tetragonal e a supercondutividade desaparece.^[66] O arranjo atômico para a célula unitária deste sistema é esquematizado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Estrutura cristalina do supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-δ}.^[3]

De acordo com a Figura 2.1 o YBCO ortorrômbico apresenta uma estrutura lamelar constituída por planos de O(3)-Cu(2)-O(2), em negrito na figura, separados por um átomo de Y por célula unitária, os átomos de Y e Ba estão dispostos ao longo do eixo cristalográfico *c*, sendo que a separação entre dois átomos de Ba consecutivos na estrutura é preenchida, ao longo do eixo cristalográfico *c*, por cadeias lineares de Cu(1)-O(1). Por outro lado a distância entre os átomos de Cu(2) e Cu(1) é limitada pelo átomo de O(4).

A separação entre os planos de Cu(2)-O é de aproximadamente 3Å^[67] enquanto que a distância entre os planos de condução consecutivos é de aproximadamente 8Å.^[67]

Dessa forma, o YBCO apresenta a sua estrutura caracterizada pela seguinte seqüência ao longo do eixo cristalográfico *c*: [Cu(1)-O(1)] - [Ba;O(4)] - [O(3)-Cu(2)-O(2)] - Y - [O(3)-Cu(2)-O(2)] - [Ba;O(4)] - [Cu(1)-O(1)]. O arranjo O(3)-Cu(2)-O(2) - Y - O(3)-Cu(2)-O(2) denominado de camada de condução e o arranjo Cu(1)-O(1) - [Ba;O(4)] denominado de reservatório de carga.^[23]

No que diz respeito à substituição parcial do Y por Ca no YBCO estudos de difração de nêutrons^[68,69] de espectroscopia Raman,^[70] e difração de raio-X^[70] ressaltam que os átomos divalentes de Ca substituem diretamente os átomos trivalentes de Y no YBCO em até 15% nos monocristais^[71] e até 30% em policristais.^[7] Neste cenário, o Ca²⁺ assume número de coordenação igual a seis e raio iônico igual 1,00Å, sendo que o Y³⁺ possui coordenação igual a oito e raio iônico igual a 1,02Å, o que atenua significativamente a introdução de possíveis distorções a estrutura ortorrômbica supercondutora do YBCO uma vez que ambos os átomos, Y e Ca apresentam raios iônicos aproximadamente de mesma magnitude.^[7,16,17]

De fato, ao verificar-se a Tabela 2.1 os valores obtidos para os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* e a ortorrombicidade da estrutura cristalina (b-a)/(b+a) para o composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino constata-se uma suave variação desses parâmetros em função da elevação da quantidade de Y substituído parcialmente por Ca. Comportamento esse igualmente verificado para amostras policristalinas deste composto conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.1 - O comportamento dos parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, ortorrombicidade da estrutura cristalina, (b-a)/(b+a) e temperatura crítica de transição, T_c , para monocristais de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} onde Ca/(Ca+Y)^{**} representa a concentração de Ca empregada no crescimento dos monocristais (Adaptado da referência 71).

No.	1	2	3	4	5	8
Ca/(Ca+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
$\mathbf{T}_{C}\left(K ight)$	93.2	91.0	89.0	88.3	81.1	75.7

Tabela 2.2 - Parâmetros de rede *a*, *b* e *c*, temperatura crítica de transição resistiva, T_c , temperatura de pareamento, T_P , resistividade elétrica em temperatura ambiente, ρ (250K), conteúdo de oxigênio (7- δ) e valência efetiva do cobre para amostras policristalinas de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} (Adaptado da referência 16)

Amostra	$ ho(250 \text{ K}) \ \Omega^{-1} \text{ cm}$	ρ (Ω^{-1} cm)	T_c (K)	<i>T</i> _P (K)	$T_c(\chi)$ (K)	a (Å)	b (Å)	с (Å)	(7-8)	Valência Efetiva Cu
Y 1:2:3	0.90	0.40	93	94.5	92	3.82	3.88	11.68	6.93	2.31
5% Ca	1.15	0.60	88	88	89	2.82	3.87	11.67	6.82	2.29
10% Ca	1.50	0.80	84	87	84	3.81	3.87	11.67	6.80	2.30
15% Ca	1.70	1.00	75	81	77	3.81	3.86	11.66	6.69	2.28

Quando compara-se os efeitos estruturais observados nos últimos parágrafos para o Y(Ca)BCO com os provenientes da substituição parcial do Ba por Sr no composto YB(Sr)CO algumas distinções podem serem enfatizadas. Por exemplo, os átomos de Sr substituem diretamente os átomos de Ba em uma proporção bastante elevada de acordo com o que sugerem os estudos de difração de raio-X e nêutrons^[2] este montante pode alcançar até 50% em amostras policristalinas,^[2] sendo que este elevado percentual não provoca o aparecimento de fases estruturais espúrias a fase ortorrômbica do YBCO.^[2]

A Figura 2.2 A) destaca a localização dos átomos de Sr na estrutura do YBCO^[14] ao passo que a Figura 2.2 B)^[2] enfatiza o comportamento em função da concentração de Sr apresentado pelas principais distâncias interatômicas da estrutura ilustrada na Figura 2.2 A).

Figura 2.2 - A) Célula unitária do composto $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ (lado esquerdo).^[14] B) Variação das distâncias interatômicas em função do conteúdo de Sr para alguns dos elementos deste composto (lado direito).^[2]

Observando a figura acima, pode-se observar que as distâncias interatômicas Cu(2)-O(4) e Ba-[O(2),O(3)], diminuem linearmente com o aumento do conteúdo de Sr ao passo que as demais distâncias interatômicas variam suavemente a medida que a quantidade de Ba substituído por Sr é elevada de 0 até 50%.

De acordo com Kakihana e colaboradores^[2] a diminuição significativa do volume da célula unitária nos compostos $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ (x \leq 1,0) é justificado principalmente pelo fato de que os átomos de Sr apresentam um raio atômico (1,31Å) menor do que o do Ba (1,47Å).^[72] Esta diferença significativa provoca a distorção da estrutura ao longo do eixo cristalográfico *c*, o qual diminui linearmente em função da elevação do conteúdo de Ba substituído por Sr conforme ilustrado na Figura 2.2.

O efeito anterior também pode ser compreendido como a introdução de "pressão química" as propriedades estruturais e supercondutoras do sistema YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Marezio e colaboradores^[72] pesquisaram de forma mais abrangente a familiaridade entre os efeitos sobre as propriedades supercondutoras do YBa₂Cu₃O_{7-δ} devidos a aplicação de pressões hidrostáticas e químicas (dopagem com átomos de Sr), eles obtiveram os seguintes resultados:

- A substituição completa de Ba por Sr induz uma variação dos parâmetros de rede equivalente a aplicação externa de pressão hidrostática variando de 5 a 10GPa;
- A contração dos três parâmetros de rede resultantes da pressão exercida através da substituição química é praticamente a mesma ao longo das três direções ao passo que a induzida por pressão externa é anisotrópica resultando em uma contração ao longo do eixo c duas vezes maior que nos outros eixos (a e b);
- A distância entre os planos de Cu-O(2) aumenta a medida que é elevada a quantidade de substituição de Sr no sítio do Ba ao passo que ao elevar-se o valor da pressão hidrostática aplicada a cela unitária do YBa₂Cu₃O_{7-δ}, essa distância diminui;
- Tanto a substituição química quanto a aplicação de pressão externa induzem um decréscimo na distância de separação entre os átomos de Cu(2) e O(4).

2.2-O Comportamento da Temperatura Crítica de Transição, T_c

O comportamento da temperatura crítica, T_c , no YBCO está diretamente relacionado à concentração de portadores na camada de condução e de reservatórios de carga. Esta peculiaridade foi observada por Jorgensen e colaboradores^[66] quando estes analisaram o comportamento de $T_c(\delta)$. O comportamento por eles obtido para $T_c(\delta)$ encontra-se destacado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - O comportamento de $T_c(\delta)$ para o sistema YBa₂Cu₃O₇₋₅.^[66]

Pode-se observar da figura anterior, a existência de dois platôs respectivamente nas temperaturas de aproximadamente 92K e 60K compreendidas entre 0 < δ < 0,2 e 0,3 < δ < 0,5, respectivamente. Entre esses platôs, o T_c diminui ligeiramente para os intervalos 0,5 < δ < 0,6 e 0,2 < δ < 0,3. Além disso, o T_c é nulo para δ > 0,65, isso se deve ao fato de que ao atingir $\delta \approx$ 0,65 ocorre uma mudança da fase ortorrômbica para a tetragonal.

Utilizando o modelo de transferência de cargas^[73] é possível compreender a variação apresentada pelo comportamento de $T_c(\delta)$, visto que este modelo relaciona a carga total associada aos planos de condução com a concentração de oxigênio presente na estrutura. De acordo com esse, o decréscimo de T_c nas proximidades de $\delta = 0,4$ estaria relacionado à ocorrência de uma grande transferência de carga negativa das cadeias de Cu(1)-O(1) para os planos de O(3)-Cu(2)-O(2). Enquanto que o desaparecimento da supercondutividade estaria relacionado à transferência de uma quantidade ainda maior de carga.

A Tabela 2.2 mostra os comportamentos apresentados pelo conteúdo de oxigênio (7- δ) e pela valência efetiva do Cu em função de *x* no composto Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ}. É possível verificar uma queda acentuada do parâmetro (7- δ) em relação à valência efetiva do Cu à medida que *x* aumenta. Esta diminuição

significativa de $(7-\delta)$ deve-se essencialmente a compensação do balanceamento de carga nos planos de O(3)-Cu(2)-O(2) devido a diferente valência existente entre os átomos de Ca e Y. O que resulta na observação de uma valência média praticamente inalterada para os átomos de Cu localizados junto aos planos de O(3)-Cu(2)-O(2).

A Figura 2.4, mostra o comportamento de T_c para monocristais de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} ($x \le 0,22$) pesquisados em função dos conteúdos de Ca, (x) e de oxigênio, (7- δ). Pode-se observar, da figura, que o aumento de x faz com que o valor máximo de T_c ($T_{c,máx}$) ocorra neste composto para valores cada vez menores de (7- δ) quando comparados ao sistema YBCO.

Figura 2.4 - O comportamento de $T_{c,máx}$ em função de x e (7- δ) para amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \le 0,22$).^[17]

A reorganização do conteúdo de oxigênio junto aos planos de O(3)-Cu(2)-O(2), de acordo com Sedky e colaboradores,^[7] não produz distorção relevante à estrutura cristalina da amostra de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7-δ}, o que descarta, segundo os autores, a possibilidade de que o conteúdo de oxigênio fornecido por esta reorganização seja originário das cadeias lineares de Cu(1)-O(1). Contudo, a análise do comportamento do estado normal da resistividade em função da temperatura, $\rho(T)$, de amostras policristalinas de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ}, sugere que o oxigênio redistribuído na estrutura seja proveniente dos planos de O(3)-Cu(2)-O(2). Na Figura 2.5, está ilustrado o comportamento de $\rho(T)$ obtido para diferentes valores de *x* e concentrações de δ em amostras policristalinas de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ}.

Figura 2.5 - O comportamento de $\rho(T)$ para o Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ}. As setas na figura marcam o início da transição para o estado supercondutor.^[7]

A observação da diminuição do valor de T_c com o aumento da resistividade $\rho(T)$ à medida que x é elevado, corresponde tipicamente a ocorrência de intervenções junto aos planos de O(3)-Cu(2)-O(2), os quais são responsáveis pela supercondutividade no sistema. Além disso, a presença de uma curvatura para o intervalo de temperatura acima de 120K nas curvas de $\rho(T)$ na figura anterior, aponta para a ocorrência de uma desordem estrutural que segundo os autores está intimamente relacionada á mobilidade de oxigênio nos planos de O(3)-Cu(2)-O(2) os quais são majoritariamente responsáveis pela supercondutividade no YBCO.

Além disso, outro fator interessante observado através do estudo de amostras policristalinas de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_y e YBa₂Cu₃O_y foi a possibilidade de coexistência de duas transições supercondutoras.^[70] Os autores da referência [70], pesquisaram por meio da espectroscopia Raman o comportamento dos diferentes modos vibracionais da rede apresentados pelo composto Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_y com o propósito

de obter informações a respeito do comportamento apresentado por sua transição supercondutora quando o conteúdo de Ca ($x \le 0,20$) e oxigênio ($6,4 \le y \le 7,0$) são variados dentro dos limites acima especificados.

No que diz respeito aos planos de Cu-O(2), foram observados modos de vibrações referentes a estes tanto para a amostra de YBa₂Cu₃O_{7-ō} quanto para amostra dopada com Ca. Porém, para a amostra de YBa₂Cu₃O_{7-ō}, quando sobredopada de oxigênio, foram observados dois modos vibracionais correspondentes a dois picos (428 e 438cm⁻¹) na escala Raman os quais seriam originados da coexistência de duas fases as quais defeririam na quantidade de vibrações dos planos de Cu-O(2).^[70]

Entretanto, comportamento similar a este foi observado para uma amostra de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ totalmente oxigenada ($\delta \approx 0$), o que indica que a existência das duas fases não estaria relacionada ao conteúdo de Ca mas sim ao caráter sobredopado do oxigênio na estrutura do YBCO. A Figura 2.6 ilustra a classificação das duas fases supercondutoras denominadas de A e B e suas dependências em relação ao conteúdo de Ca e oxigênio no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ através das técnicas de EXAFS ("Extended X-ray Absorption Fine Structure"), dispersão de nêutrons e espectroscopia Raman.^[70]

Figura 2.6 - Diferenciação das fases supercondutoras no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$ e as suas dependências em função dos conteúdos de Ca e oxigênio são destacados (Adaptado da referência 70).

A Figura 2.6 A) ilustra os resultados para o comportamento das vibrações do plano de Cu-O(2) em função do conteúdo de Ca obtidos através do emprego das técnicas de dispersão de nêutrons e EXAFS. Pode-se observar que as vibrações referentes aos planos de Cu-O(2) diminuem enquanto que o modo em-fase da Figura 2.6 C) não apresentam a mesma performance a medida que x é incrementado. Segundo os autores dos estudos de dispersão de nêutrons e EXAFS, esta diminuição estaria associada à redução da carga que ocorreria devido à substituição parcial de Y por Ca. Além disso, os conjuntos de medidas realizadas por EXAFS e dispersão de nêutrons apresentados na Figura 2.6 A) são concordantes.^[70]

Contudo, o resultado apresentado na Figura 2.6 B) consegue distinguir a ocorrência de duas fases A e B, na qual os diferentes símbolos correspondem a diferentes conjuntos de medidas, quando o comportamento da quantidade de vibrações dos planos de Cu-O(2) é analisado em função de x e y no composto Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_y. Portanto, a relação da intensidade de cada fase em função da quantidade de oxigênio (y) indica que a formação dessas duas fases depende somente do conteúdo de oxigênio e não da concentração de Ca quando se compara este resultado com o obtido na Figura 2.6 A).^[70] Por outro lado, é inegável a similaridade dos resultados apresentados pelas Figuras 2.6 B) e 2.6 C) sendo este obtido com o emprego da microscopia Raman.

Segundo os autores do resultado da Figura 2.6 C), obtido pela técnica de Raman, a observação de uma fase supercondutora mista no composto Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_y sobredopado de oxigênio sugere que as cargas adicionais introduzidas a estrutura deste composto devido à substituição com Ca não estariam distribuídas homogeneamente ao longo deste como verifica-se para o caso do YBCO não otimamente dopado o que culminaria na observação de uma segunda temperatura crítica de transição.^[70]

Diferente do que se observa para a substituição parcial do Y por Ca a substituição parcial do Ba por Sr no YBCO não afeta diretamente o ambiente eletrônico deste, no entanto, promove a redução de T_c praticamente de maneira linear em função de x no composto YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7- δ} quando comparado a ação de outros dopantes como o AI, Co e Fe substituídos parcialmente no sítio do Cu, conforme ilustra a Figura 2.7

Figura 2.7 - Comportamento do $T_c(x)$ quando substituições químicas parciais com átomos de Sr, Al, Co e Fe são empregados na estrutura do sistema YBa₂Cu₃O_{7- \overline{o}}.^[2]

Pode-se observar, na Figura 2.7, que a variação apresentada por $T_c(x)$ na amostra onde o átomo de Ba foi substituído parcialmente por Sr é pequena quando comparada com as demais substituições químicas empregadas. Isto pode estar relacionado ao fato de que os átomos de AI, Co e Fe estão localizados nos planos de Cu(2)-O^[2] o que justificaria a rápida degradação da supercondutividade nestes compostos em virtude da relevância que os planos de Cu(2)-O representam para a supercondutividade do YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-ō}.^[2]

De acordo com Gallo e colaboradores,^[75] o decréscimo linear de $T_c(x)$ no composto YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7- δ} seria resultado da contração da cela unitária e da distorção da estrutura local em torno dos planos de O(3)-Cu(2)-O(2) devido ao menor tamanho do átomo de Sr quando comparado com o de Ba. Fato esse confirmado pela observação da redução das distâncias interatômicas entre os planos de Cu(2)-O e os átomos de oxigênio O(4) na estrutura do YBCO a medida em que *x* aumenta, veja Figura 2.2 B).

2.3- A Transição Magnetoresistiva e as Flutuações na Condutividade: Os Efeitos da Dopagem Com Átomos de Ca e Sr

A origem da inomogeneidade nas propriedades supercondutoras de monocristais de YBa₂Cu₃O_{7-δ} dopados quimicamente, na sua grande maioria, está conectada a distribuição inomogênea dos átomos empregados como dopantes na estrutura deste sistema. Contudo, alguns resultados na literatura elegem, a valência, a simetria orbital ou o tamanho de íon como potenciais agentes na indução desse caráter inomogêneo.^[38,76] Neste cenário, a simples presença de impurezas químicas na estrutura de supercondutores certamente promoveria desordem eletrônica e distorções locais na estrutura cristalina desses materiais. Além disso, a simples presença destas colaboraria para a promoção da distribuição inomogênea do conteúdo de oxigênio na estrutura destes materiais resultando no caráter inomogêneo das propriedades supercondutoras.^[77]

Para investigar alguns aspectos desse caráter inomogêneo introduzido por substituições químicas nas propriedades elétricas de materiais supercondutores e que estudos experimentais foram realizados utilizando amostras monocristalinas de YBa₂Cu₃O_{7- δ} dopadas quimicamente com Ca^[77] e Sr^[76]. A Figura 2.8 ilustra o comportamento da transição resistiva $\rho(T)$ e sua respectiva derivada $d\rho(T)/dT$ obtidos em função da anisotropia do campo magnético aplicado para um monocristal de Y_{0,98}Ca_{0,02}Ba₂Cu₃O_{7- δ}.

Figura 2.8 - Transição resistiva $\rho(T)$ (painel superior) e sua respectiva derivada $d\rho(T)/dT$ (painel inferior), para um monocristal de Y_{0,98}Ca_{0,02}Ba₂Cu₃O_{7-δ} onde o campo magnético foi aplicado paralelamente ao eixo *c* (lado esquerdo) e ao plano *ab* (lado direito).^[77]

De acordo com a figura anterior, o valor de $T_P \approx 91$ K observado nas curvas de $d\rho(T)/dT$ está de acordo com outros resultados presentes na literatura reportados para o comportamento de $T_c(x)$ em amostras monocristalinas de YBCO dopadas com Ca e apresentados na seção 2.1 deste capítulo. Pode-se observar da Figura 2.8, que a aplicação de campo magnético causa um deslocamento na curva de transição resistiva para temperaturas mais baixas. Além disso, a transição supercondutora resistiva, $\rho(H,T)$ se processa em duas etapas de maneira semelhante ao apresentado para a amostra de YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7- δ}^[32] da seção 1.1.3.4.

A ocorrência de uma transição resistiva em duas etapas em monocristais cuja uma de suas etapas se mostra afetada pelo campo magnético o caracterizam como um supercondutor granular, conforme discutido na seção 1.1.3.4.^[32,77] Entretanto, o segundo máximo de dp(T)/dT, diferente do comportamento observado para a amostra YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7- δ} da seção 1.1.3.4 comporta-se de forma mais sensível a aplicação do campo magnético. De acordo com os autores deste estudo^[32] a observação desta dinâmica corresponderia a manifestação de um comportamento inomogêneo mais robusto por parte das propriedades elétricas deste material. Comportamento similar ao anterior foi observado para uma amostra monocristalina de YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu₃O_{7- δ}, porém quando o campo magnético aplicado foi direcionado ao longo do plano *ab*, conforme ilustrado na Figura 2.9.^[76]

Figura 2.9 - Transição resistiva $\rho(H,T)$ (painel superior) e sua respectiva derivada $d\rho(T)/dT$ (painel inferior), para os monocristais de YBa₂Cu₃O_{7- δ}, YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu₃O_{7- δ} e YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu₃O_{7- δ} (Adaptado da referência 76).

Como ilustra a figura acima, para o monocristal de YBCO a transição supercondutora deste ocorre em apenas uma etapa caracterizada por apenas um pico bem definido nas curvas de dp(T)/dT. Por outro lado, conforme discutido na seção 1.1.3.4 ao comparar-se o resultado anterior com os observados para os

monocristais dopados com Sr é possível identificar que a elevação do conteúdo de Ba substituído por Sr intensifica os efeitos de inomogeneidade nos monocristais de YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

Conforme discutido em seções anteriores, a substituição parcial do Y por Ca bem como a do Ba por Sr provocam uma redução na temperatura de transição supercondutora do YBa₂Cu₃O_{7- δ}, conforme discutido na seção 1.1.3.4, e como pode ser observado nas Figuras 2.4, 2.7 e 2.10. Nestas figuras o comportamento de *T_c(H)* aparece em destaque, sendo que a Figura 2.10, ilustra o comportamento de curvas de [$\chi_{\sigma}(H,T)$]⁻¹, para amostras monocristalinas de YBa₂Cu₃O₇, Y_{0,98}Ca_{0,02}Ba₂Cu₃O₇ [Y(Ca)BCO] e YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu₃O₇ [YB(Sr)CO] quando *H* ≤ 600Oe são aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico *c* dos monocristais.^[48]

Figura 2.10 - Curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ para diferentes amostras monocristalinas dopadas quimicamente com átomos de Ca e Sr (Adaptado da referência 48).

É importante ressaltar que a ação dos dopantes no limite dos campos magnéticos aplicados tende a estabilizar o regime de flutuações termodinâmicas na condutividade, denominado de super-crítico, λ_{scr} , discutido na seção 1.4.5. Em particular esta estabilização é melhor configurada na amostra monocristalina de Y(Ca)BCO onde este ($\lambda_{scr} \approx 0.12$) apresenta o seu valor praticamente inalterado para $H \leq 600$ Oe. Por outro lado, o comportamento de $\lambda_{scr}(H)$ obtido para a amostra YB(Sr)CO se aproxima muito do observado para a amostra YBCO, ou seja, que a aplicação de baixo valor de campo magnético ao longo do eixo cristalográfico *c* dos monocristais seja suficiente para que o regime, λ_{scr} , evolua para o regime λ_{cr} , conforme discutido na seção 1.4.4. deste trabalho. Por outro lado, os aspectos da região paracoerente da transição resistiva de amostras monocristalinas de YBCO empregando a substituição química com Ca e Sr é pouco investigada.^[46,50]

Outra importante contribuição fornecida pela realização de substituições químicas as propriedades supercondutoras do sistema YBa₂Cu₃O_{7- δ} resume-se a pesquisa do comportamento do comprimento de coerência, $\xi(0)$, definido na seção 1.4.1, o qual pode ser obtido a partir da aplicação da Equação (1.13) do modelo de Aslamazov-Larkin (AL) para as FT descorrelacionadas em 3D.

Na literatura estudos realizados com o objetivo de obter o comprimento de coerência em amostras policristalinas^[50] e monocristalinas de YBCO puro.^[8] A partir da aplicação do modelo AL alguns desses trabalhos quantificam o comprimento de coerência perpendicular as camadas da estrutura do YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Estes encontraram o valor de $\xi_C(0) \approx 0.11 \pm 0.02nm$.^[8,80]

Entretanto existem vários estudos citados na literatura que mostram diferentes formas de se obter uma estimativa para o comprimento de coerência.^[81,38,82] Por exemplo, um destes trabalhos emprega o comportamento das curvas de densidade de energia cinética $K_s(T,B)^{[81]}$ na qual, obtiveram os valores de $\xi(0) \approx 10,1$ Å, $\xi(0) \approx 12,9$ Å e $\xi(0) \approx 8,6$ Å para amostras policristalinas de YBa₂Cu₃O_{7-ō}, Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba₂Cu₃O_{7-ō} e YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu₃O_{7-ō} respectivamente.^[81] De maneira geral, na literatura, os estudos realizados com amostras monocristalinas de YBCO dopadas com Sr^[23,38] mostram que a substituição parcial do Ba por Sr provoca o decréscimo do comprimento de coerência. Por outro lado, quando se trata da substituição parcial do Y por Ca o efeito observado é contrário, ou seja, um aumento de $\xi(0)$.^[81,82]

Segundo o trabalho realizado por Ghosh e colaboradores^[82] que realizaram um estudo de flutuações na condutividade elétrica para amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (x = 0,02, 0,05, 0,1 e 0,2) o comprimento de coerência perpendicular as camadas de condução do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi $\xi_c(0) \approx 2,24\text{\AA}$ à 2,5\mathcal{L} para as amostras com conteúdo nominal de Y substituído por Ca equivalente a 2%, 5% e 10% enquanto que para a porcentagem de 20% a média para $\xi_c(0)$ foi entre 1,2Å à 1,0Å.

A análise realizada por estes autores, para a obtenção de $\xi_c(0)$, é diferente das citadas nos parágrafos anteriores. Eles se basearam no fato de que muitos supercondutores de alto T_c podem ser aproximados ao comportamento de sistemas bidimensionais onde nesse cenário as camadas duplas da estrutura do YBa₂Cu₃O_{7-δ} seriam representadas por distâncias distintas entre si, onde d_1 e d_2 representam estas distâncias, sendo $d = d_1 + d_2$. Neste cenário a distância d seria caracterizada por duas constantes de acoplamento Josephson, J_1 e J_2 , entre as camadas separadas respectivamente pelas distâncias d_1 e d_2 .^[82]

A Figura 2.11 ilustra o comportamento de $\xi_c(0)$ em função do conteúdo de Ca, para três diferentes razões de J_1/J_2 que são 10, 7 e 4 que correspondem a *a*, *b* e $c.^{[82]}$

Figura 2.11 - Variação de $\xi_C(0)$ com diferente conteúdo (x) de Ca: a (quadrado), b (triângulo) e c (círculo) correspondente a razão (J_1/J_2): 10, 7 e 4 respectivamente para todas as amostras policristalinas de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} (Adaptado da referência 82).

É possível observar da figura acima que à medida que o conteúdo de Ca aumenta as curvas de $\xi_c(0)$ em função de x convergem para um decréscimo que, segundo os autores, estaria relacionado à mudança de fase que a estrutura sofre ao passar da fase ortorrômbica para a tetragonal ao se aproximar do limite de solubilidade como discutido na seção 2.1 deste capítulo.

Capítulo 3

Técnicas e Procedimentos Experimentais

Este capítulo apresentará os processos, equipamentos e procedimentos experimentais empregados no crescimento e nas caracterizações estrutural e de transporte dos monocristais de $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu_3O_{7-\delta}$ as quais serão pesquisados neste trabalho.

3.1- Preparação dos Monocristais

Foram crescidos no Laboratório de Materiais Supercondutores (LMS) da UFPel monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (x = 0,01) e $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ (x = 0,02) com conteúdo nominal de 1% de substituição química para ambas as amostras.

Essas amostras foram crescidas segundo a técnica de auto fluxo.^[83-85] Os reagentes utilizados para o crescimento dos monocristais foram os óxidos de ítrio (Y_2O_3) , e de cobre (CuO) e os carbonatos de cálcio (CaCO₃); de bário (BaCO₃), e de estrôncio (SrCO₃) com grau de pureza variando entre 99,995% e 99,9999%.

De acordo com a técnica de auto fluxo alguns dos componentes empregados na estequiometria 1:2:3 devem ser colocados em excesso, para a estequiometria, YBa₄Cu₁₀ (1:4:10), empregada. Os elementos colocados em excesso são o carbonato de bário (BaCO₃) e o óxido de cobre (CuO). Tais reagentes possuem ponto de fusão mais baixo do que a fase Y123 o que os credencia a atuarem como fluxo para os outros elementos que serão dissolvidos e formarão a mistura estequiométrica.

Depois de realizado o cálculo estequiométrico, os reagentes precursores são colocados em uma estufa, por um determinado intervalo de tempo, com a finalidade de promover a desumidificação dos mesmos. Concluído o processo anterior, os reagentes seguindo as proporções desejadas, são pesados com o auxílio de uma balança de precisão para logo após serem misturados e macerados em um almofariz de ágata até que a mistura destes adquira um aspecto homogêneo.

Concluída a etapa anterior, a mistura obtida é colocada em um dos lados de um cadinho de zircônia que por sua vez é posicionado em um forno mufla. Este cadinho é inclinado 20º em relação à horizontal do forno, onde a temperatura com precisão de décimos de graus Celsius é determinada localmente. Em seguida, a etapa térmica do crescimento dos monocristais é iniciada tendo como base as etapas ilustradas na Figura 3.1.

Figura 3.1 - Tratamento térmico utilizado para o crescimento dos monocristais (Adaptado da referência 23).

O tratamento térmico empregado na produção dos monocristais, como ilustra a Figura 3.1, segue as seguintes etapas:

<u>Etapa A</u>: Consiste na elevação da temperatura de 20°C até 300°C a uma taxa de 280°C/h.

Etapa B: A temperatura é mantida em 300°C por uma hora com o objetivo de eliminar qualquer eventual umidade decorrente dos processos de pesagem e maceração.

<u>Etapa C</u>: Caracteriza-se pela elevação da temperatura de 300°C para 880°C seguindo uma taxa de 105,45°C/h. Espera-se que nessa etapa ocorra a queima total dos carbonos existentes na reação.

Etapa D: Durante 2h, a temperatura é mantida em 880°C.

<u>Etapa E</u>: A temperatura é elevada lentamente de 880°C para 980°C a uma taxa de 25°C/h. Nesta etapa ocorre a formação inicial do fluxo de BaO-CuO saturado de Y₂O₃ e CaCO₃ quando a substituição parcial ocorrer no sítio do Y e de SrO e Ba-O, para o caso de substituições parciais que ocorram no sítio do Ba.

<u>Etapa F</u>: A temperatura é mantida em 980°C por um período de 2h. Nesta etapa ocorre a chamada dissolução iônica. As soluções saturadas formadas na Etapa E, onde o BaCO₃ e o CuO são os solventes enquanto que Y₂O₃, CaCO₃ e SrCO₃ são os solutos, ocorrem na medida em que estas escorrem para o lado inferior do cadinho de zircônia ao mesmo tempo que o fluxo de CuO-BaO começa a evaporar.

<u>Etapa G</u>: A temperatura é decrescida de 980°C para 880°C a uma taxa de decréscimo de 5,88°C, esta etapa marca a fase mais importante do processo. Pois nela ocorre a evaporação do fluxo e o surgimento de alguns centros de nucleação resultando no crescimento dos monocristais.

<u>Etapa H</u>: A temperatura é decrescida de 880°C para 300°C a uma taxa de decréscimo de 105,45°C/h. Esta etapa marca o fim do processo de crescimento dos monocristais e o inicio da transição estrutural tetragonal-ortorrômbica dos mesmos.

Etapa I: A temperatura é reduzida de 300°C para a temperatura ambiente.

Para que o processo de crescimento dos monocristais seja bem sucedido alguns cuidados experimentais devem ser tomados durante a etapa de preparação. Entre eles, destacam-se a não incidência direta da mistura em relação às resistências de aquecimento do forno a correção do gradiente de temperatura gerado pela separação entre a mistura e o termopar no interior do forno.

Os monocristais da família YBa₂Cu₃O₇₋₅ provenientes da técnica de auto fluxo são deficientes em oxigênio. Portanto, para tornarem-se bons supercondutores é imprescindível que estes sejam submetidos a um processo de oxigenação adicional.^[86-88] Desta forma, os monocristais selecionados para esta etapa foram encapsulados entre pastilhas de YBa₂Cu₃O₇₋₅ sendo este processo realizado com o propósito de fornecer uma atmosfera de oxigênio pura e mais homogênea em torno dos monocristais. Essa cápsula foi colocada em um cadinho de alumina, apropriado para este fim, e posteriormente o conjunto cápsula-cadinho foi introduzido no interior de um tubo de quartzo onde a atmosfera de oxigênio pode ser controlada. O tratamento transcorreu com a utilização de fluxo de oxigênio de alta pureza a pressão de 1atm, onde a rampa térmica empregada aparece representada na Figura 3.2.


Figura 3.2 - Tratamento térmico utilizado no processo de oxigenação dos monocristais.^[23]

O processo de oxigenação ilustrado na figura acima é caracterizado pelas seguintes etapas:

<u>Etapa A</u>: Elevação da temperatura ambiente até 450° C a uma taxa de 107,5°C/h. Nesta etapa o controle da pressão de O₂ no interior do tubo de quartzo deve ser monitorado em virtude de que o rápido aumento da temperatura provoca uma elevação da pressão no tubo de quartzo que, por sua vez, pode colaborar para o rompimento das vedações do mesmo.

<u>Etapa B</u>: A temperatura é mantida em 450°C por um período de 10 dias. Nesse período de tempo ocorre a oxigenação dos monocristais.

Etapa C: Consiste no decréscimo da temperatura de 450°C até a temperatura ambiente a uma taxa de 21,5 °C/h.

3.2- Caracterização Estrutural

3.2.1 – Difração de Raio-X

Os monocristais de Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba₂Cu₃O_{7- δ} e YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu₃O_{7- δ} tiveram sua estrutura analisada através da difração de raio-X, utilizando-se a radiação CuK α ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,54178Å) em um difratômetro da marca Siemens localizado no IF da

UFRGS. A Figura 3.3 ilustra um esquema geral da montagem de um difratômetro de raio-X onde os seus principais elementos são colocados em destaque.



Figura 3.3 - Representação esquemática dos principais elementos envolvidos em um difratômetro de raio-X.

Na Figura 3.3, os feixes de raio-X são emitidos pelo tubo de raio-X passando então pelo colimador e na seqüência incidindo com um determinado desvio angular em relação ao plano da amostra, veja figura. No momento em que os feixes de raio-X incidem no plano da amostra estes são difratados e detectados pelo detector. A diferença de caminho óptico entre estes raios deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda para que os feixes difratados estejam em fase ao chegarem ao detector.

Particularmente foi obtido o difratograma de raio-X para a incidência de radiação ao longo do plano *ab* dos monocristais o que tornou possível a determinação do parâmetro de rede *c*. As medidas ocorreram para incrementos angulares de 2 θ com um incremento de 0,05° para o intervalo entre 20° $\leq \theta \leq$ 70°.

A determinação do parâmetro de rede *c* se deu a partir da aplicação da lei de Bragg expressa na Equação (3.1).

$$n\lambda = 2dsen\theta \tag{3.1}$$

Na Equação anterior *n* é um número inteiro, λ é o comprimento de onda de radiação incidente, *d* é a distância entre os planos de difração e θ é o ângulo de incidência sendo os parâmetros de rede obtidos da aplicação da seguinte equação:

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

Sendo *h*, *k* e *l* os índices de Miller^[29] e *a*, *b* e *c* os parâmetros de rede do material. A partir da aplicação da Equação (3.2) foi possível calcular um valor médio para o parâmetro de rede, \bar{c} , dos monocristais.

3.3- Técnica de Magnetoresistividade Elétrica

Nesta seção serão descritos o processo de implementação dos contados elétricos bem como as técnicas, equipamentos e procedimentos adotados para a realização de medidas das magnetoresistividade elétrica.

3.3.1- Preparação dos Contatos Elétricos

Foram fixados quatro contatos elétricos empregando cola-prata ou epoxe, no plano *ab* dos monocristais selecionados para medida de resistividade elétrica, sendo que a disposição desses aparece ilustrada na esquematização da Figura 3.4.



Figura 3.4 - Configuração dos contatos elétricos para medida de resistividade elétrica. Os contatos b e c estão separados por uma distância *I* e *A* é a área de seção transversal da amostra (adaptado da referência 39).

Na Figura 3.4, uma intensidade de corrente, nominalmente não superior a 1mA, é injetada através dos contatos *a* e *d* e a leitura da diferença de potencial elétrico na amostra é medida através dos contatos b e c, sendo *l* o valor do caminho elétrico e *A* a área de seção transversal da amostra. A relação entre a resistividade elétrica, ρ , e a resistência elétrica, *R*, em temperatura ambiente é obtida por meio da seguinte expressão:

$$\rho_{AMB} = R_{AMB} \frac{A}{l} \tag{3.3}$$

3.3.2- A Plataforma PPMS

As medidas de resistividade elétrica em função do campo magnético aplicado foram realizadas no IF da UFRGS em uma plataforma PPMS ("Physical Properties Measurements System") da empresa Quantun Design. O PPMS divide-se em três partes principais: criogenia, módulos opcionais e eletrônica de base. A criogenia é composta por um "dewar" super-isolado para conter hélio líquido no seu interior, veja Figura 3.5. Este é conectado a uma bomba de vácuo de alta performance. Ainda integram este bloco o magneto supercondutor, a câmara de amostra e o sistema de termometria, como mostra de maneira mais abrangente a Figura 3.6.





O "dewar", na sua parte superior, é formado por cinco refletores de radiação eletromagnética onde logo abaixo estão localizados o reservatório de hélio líquido,

com capacidade de 30 litros, o depósito de carvão ativado e a câmara evacuada revestida por uma camada super-isolante. O reservatório de hélio contém o magneto supercondutor, a câmara de amostra e o sistema de termometria, como está ilustrado na Figura 3.6 (a) e (b). Este equipamento possibilita a aplicação de campos magnéticos que variam de – 90kOe até 90kOe e proporciona ainda que a variação de temperatura ocorra entre 2K e 400K.



Figura 3.6 - (a) Estrutura interna do criostato com os principais componentes do PPMS. (b) Bobina supercondutora e porta amostras vistos através de um corte transversal.^[89]

As ações necessárias para o funcionamento do PPMS são realizadas através da eletrônica base que é formada pelo módulo 6000. Entre elas, estão o controle de sensores de temperatura, o resfriamento e aquecimento das amostras, o sensor de nível de hélio líquido, a chave de fluxo de ar, o sistema de vácuo e a chave de fluxo de gás. A Figura 3.7 mostra o diagrama em blocos do PPMS que ilustra de forma esquemática como os dispositivos são gerenciados pelo módulo 6000. Contudo o controle da fonte de corrente para a bobina supercondutora é realizado através do módulo 6700.

O software Multi-Vu é usado para enviar os comandos para o módulo 600 via computador. As medidas de magnetocondutividade elétrica foram realizadas utilizando-se o modo DC o qual emprega uma freqüência de 7Hz.



Figura 3.7 - Diagrama em blocos do PPMS.^[89]

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

O procedimento experimental adotado para a realização das medidas foi o FCC ("Field Cooling Cooled"). Este procedimento consiste em aplicar o valor de campo magnético desejado em uma temperatura cujo valor é aproximadamente 10K superior ao T_c da amostra para, logo após, registrar o valor de $\rho(T,H)$ enquanto a temperatura é decrescida a uma taxa não superior a 0,4K/min. Desta forma, é possível obter uma alta densidade de pontos experimentais de $\rho(T)$ no intervalo de temperatura desejado.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos para monocristalinas $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [Y(Ca)BCO] as amostras de е YBa_{1.98}Sr_{0.02}Cu₃O₇₋₅ [YB(Sr)CO]. Particularmente, quando possível, será realizada a comparação de alguns destes com os já obtidos na literatura para um monocristal de YBa₂Cu₃O₇₋₅. Estes se resumem na caracterização da estrutura das amostras, realizada através da difração de raio-X, da transição resistiva destas, caracterizada por meio de medidas de resistividade em função da temperatura, bem como dos regimes dominados flutuações termodinâmicas por supercondutoras na magnetocondutividade elétrica, pesquisadas em termos da análise das curvas de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$. Sendo que o comportamento de $\rho(T)$ e $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ foram obtidos para $H \leq 50$ kOe aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais. A discussão dos resultados, quando possível, se dará na seqüência de sua apresentação. Este capítulo será finalizado resumindo de maneira objetiva as principais conclusões obtidas.

4.1- Difração de Raio-X

A Figura 4.1 mostra os difratogramas obtidos para as amostras de YBCO^[23], Y(Ca)BCO e YB(Sr)CO onde observa-se os picos de difração para os índices de Miller^[90] (0,0,*l*) onde *l* assume valores de 1,2,3,.... Este resultado confirma a orientação cristalográfica da superfície das amostras em relação ao plano *ab* das mesmas.



Figura 4.1 - Difratogramas de raio-X para os monocristais de YBCO^[23], [Y(Ca)BCO] e [YB(Sr)CO].

Pode-se concluir da Figura 4.1, ao se comparar os difratogramas que a dopagem com Ca e Sr, no nível de 1%, tende a não provocar a formação de fases espúrias à fase ortorrômbica do YBCO conforme discutido na seção 2.1.^[91] Porém, pode-se verificar uma suave variação do parâmetro de rede *c* das amostras dopadas em relação à amostra de YBCO, sendo que os valores obtidos para o parâmetro de rede *c* destas encontram-se representados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Valores obtidos para o parâmetro de rede c para os monocristais de YBCO^[23], YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO respectivamente.

Amostras	Parâmetro de rede \bar{c} (Å)
YBCO	11,68±0,01
YB(Sr)CO	11,67±0,01
Y(Ca)BCO	11,70±0,01

A tendência a supressão do parâmetro de rede *c* observado para a amostra YB(Sr)CO está de acordo com o que foi apresentado sobre este tema na seção 2.1. Por outro lado, a suave variação positiva observada para o parâmetro de rede *c* da amostra de Y(Ca)BCO também concorda com o que foi apresentado para o composto Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} na seção 2.1.

4.2- A Temperatura Crítica de Transição

As dimensões das amostras empregadas nas medidas de magnetoresistividade elétrica encontram-se listadas na Tabela 4.2.

Amostras	Dimensões (cm)			
Monocristalinas	Comprimento	Largura	Espessura	
YB(Sr)CO	0,1040	0,0700	0,0015	
Y(Ca)BCO	0,1280	0,0890	0,0032	

Tabela 4.2 - Dimensões das amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO.

A partir da obtenção das dimensões das amostras, apresentadas na Tabela 4.2, foi possível converter os dados obtidos de resistência para resistividade utilizando-se a Equação (3.3) do capítulo 3.

Na parte superior das Figuras 4.2 B) e C) encontra-se destacado a transição resistiva do estado normal para o estado supercondutor, na ausência de campo magnético aplicado, para as amostras pesquisadas neste trabalho as quais são comparadas a transição resistiva de uma amostra monocristalina de YBCO, Figura 4.2 A), oriunda da referência [23]. Por outro lado, na parte inferior da Figura 4.2 encontram-se destacadas suas respectivas derivadas em função da temperatura, dp(T)/dT.



Figura 4.2 - Curvas de $\rho(T)$ e suas respectivas derivadas $d\rho(T)/dT$ para amostras de: A) YBCO (Adaptado da referência 23), B) YB(Sr)CO e C) Y(Ca)BCO na ausência de campo magnético aplicado.

Os valores de $\rho(T)$ obtidos na transição supercondutora das amostras dopadas se aproximam do valor da amostra pura. Além disso, a largura da transição na escala de temperatura (gráficos de $d\rho(T)/dT$) das amostras dopadas é levemente maior do que a apresentada pela amostra pura. Pode-se também destacar que os valores $T_{PAR} \approx 92,66$ K e $T_{PAR} \approx 91,97$ K determinados para as amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO respectivamente, estão de acordo com os reportados para a temperatura crítica de transição desses compostos na seção 2.2 deste texto.

A transição supercondutora da amostra YB(Sr)CO (gráficos de dp(T)/dT) ocorre em uma etapa ao passo que a da amostra Y(Ca)BCO em duas. A identificação desta segunda etapa pode estar conectada a um possível comportamento inomogêneo por parte da propriedade elétrica deste material.^[32,77]

4.3- O Comportamento da Transição Magnetoresistiva

Foram realizadas medidas de magnetoresistividade elétrica para as amostras monocristalinas de Y(Ca)BCO e YB(Sr)CO em diferentes valores de campo magnético aplicado, conforme ilustram as Figuras 4.3 e 4.4. O painel superior destas figuras ilustra o comportamento de $\rho(H,T)$ quando $H \le 2,5$ kOe e 5kOe $\le H \le 50$ kOe são aplicados enquanto que o painel inferior destas ilustra as curvas de $d\rho(H,T)/dT$ onde $T_{PAR}(H)$ encontra-se em destaque.



Figura 4.3 - Comportamento de A) $\rho(H,T)$ e B) $d\rho(H,T)/dT$ para a amostra de YB(Sr)CO e o comportamento de C) $\rho(H,T)$ e D) $d\rho(H,T)/dT$ para a amostra de Y(Ca)BCO quando $H \le 2,5$ kOe foram aplicados ao longo do eixo cristalográfico *c* dos monocristais.



Figura 4.4 - Análogo a figura anterior agora para 5kOe $\leq H \leq$ 50kOe.

Analisando a transição resistiva $\rho(H,T)$ para o YB(Sr)CO, Figura 4.3 A) e B), pode-se observar que para campos magnéticos aplicados até 2,5kOe, a transição resistiva ocorre em apenas uma etapa e a temperatura de pareamento, $T_{PAR}(H)$, representada pelos símbolos fechados na Figura 4.3 B), diminui sua intensidade sistematicamente com o aumento do campo aplicado. Por outro lado, o aumento da intensidade do campo também produz um contínuo alargamento em temperatura da transição normal-supercondutora ao observar-se a largura desta na escala de temperaturas das curvas de $d\rho(H,T)/dT$.

As características apresentadas pelo comportamento da transição magnetoresistiva N-S da amostra YB(Sr)CO no parágrafo anterior também se aplicam quando 2,5kOe < $H \le 50$ kOe são aplicados, veja Figura 4.4 A) e B). Nas curvas de dp(H,T)/dT da Figura 4.4 B) é nítido o surgimento de um segundo máximo de maior intensidade do que aquele identificado por $T_{PAR}(H)$. Este segundo máximo provavelmente tem a sua origem relacionada à aplicação de campos magnéticos superiores a 2,5kOe o que está diretamente associado a observação de um aumento na taxa de decréscimo de p(H,T) na Figura 4.4 A).

A evolução dos comportamentos de $\rho(H,T)$ e $d\rho(H,T)/dT$ para a amostra Y(Ca)BCO quando $H \le 2,5$ kOe, Figura 4.3 C) e D) e 2,5kOe < $H \le 50$ kOe, Figura 4.4 C) e D), são aplicados é semelhante aos apresentados pela amostra YB(Sr)CO. Porém, a distinção entre os dois máximos nas curvas de $d\rho(H,T)/dT$, Figura 4.4 D), fica prejudicada nesta amostra, em virtude de que a intensificação do campo magnético aplicado (2,5kOe < $H \le 50$ kOe) amplia a imprecisão no registro dos dados de $\rho(H,T)$ mas de maneira aproximada ainda é possível estabelecer-se um comparativo com o efeito observado na amostra YB(Sr)CO.

Desta forma, as amostras de Y(Ca)BCO e YB(Sr)CO apresentam comportamentos semelhantes, como discutido anteriormente, pela forma que se apresentam os perfis dos dados de $\rho(H,T)$, $d\rho(H,T)/dT$ e $T_c(H)$.

4.4- Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos para o comportamento das FT após a análise dos dados de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$. A apresentação e a análise dos

resultados será dividida em duas regiões para: $T \ge T_c$ (região paracondutora) e $T_{c0} \le T < T_c$ (região paracoerente)

4.4.1- Método de Análise

O método empregado é o mesmo aplicado na análise dos regimes de FT das Figuras 1.7, 1.8, 1.11, 1.12 e 2.10 dos capítulos 1 e 2. Segundo esse método, o excesso de condutividade, $\Delta \sigma$, devido a efeitos de flutuações termodinâmicas dos pares de Cooper é contabilizado experimentalmente fazendo-se:^[50]

$$\Delta \sigma = \sigma - \sigma_R \tag{4.1}$$

Onde $\sigma = 1/\rho$ e $\sigma_R = 1/\rho_R$ são as condutividades medida e regular, respectivamente.^[50]

O termo σ_R é obtido da extrapolação do comportamento da curva de $\rho(T)$ a partir da região de altas temperaturas, veja Figura 4.5, cujo valor numérico é dado pela Equação (4.2):

$$\rho_R = \rho_0 + \frac{d\rho_R}{dT}T \tag{4.2}$$

As constantes $\rho_0 = d\rho_R/dT$ são determinadas a partir da aplicação do ajuste linear ao comportamento da resistividade obtido em altas temperaturas. O intervalo de temperatura utilizado para tal ajuste na amostra de YB(Sr)CO foi de 140K à 280K, enquanto que para a amostra de Y(Ca)BCO foi de 120K à 269K. Estes ajustes encontram-se destacados em conjunto com os valores obtidos para as demais variáveis da Equação (4.2) na Figura 4.5 A) e B).



Figura 4.5 - Extrapolação do comportamento linear de $\rho(T)$ a partir da temperatura ambiente até as proximidades da transição supercondutora onde os respectivos valores de ρ_0 e $d\rho_R/dT$ deste ajuste encontram-se indicados: A) para amostra de YB(Sr)CO e B) para amostra de Y(Ca)BCO.

Para a determinação da contribuição das flutuações à condutividade elétrica assume-se que $\Delta \sigma(T)$ diverge nas proximidades de T_c segundo uma lei de potências dada por: ^[50]

$$\Delta \sigma = A \varepsilon^{-\lambda} \tag{4.3}$$

Onde *A* é uma constante, $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida e λ é o expoente crítico.^[50]

O método empregado para a análise de $\Delta \sigma(H,T)$ baseia-se no método desenvolvido por Kouvel-Fisher^[92] adotado para o estudo de fenômenos críticos.

Desta forma, este se encontra fundamentado na obtenção numérica da derivada logarítmica de $\Delta\sigma(T)$, a qual recebe a denominação de $\chi_{\sigma}(T)$, determinada a partir da aplicação da Equação (4.4):

$$\chi_{\sigma} = -\frac{d}{dT} \ln(\Delta \sigma) = -\frac{1}{\Delta \sigma} \frac{d(\Delta \sigma)}{dT}$$
(4.4)

Substituindo a Equação (4.3) na Equação (4.4) e calculando-se a derivada do termo resultante da substituição anterior, obtém-se:

$$\frac{1}{\chi_{\sigma}} = \frac{1}{\lambda} (T - T_c)$$
(4.5)

Portanto, a identificação de comportamentos lineares nas curvas de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ permite que sejam identificados simultaneamente o expoente crítico, λ e uma temperatura de transição, T_c . A interseção da reta com o eixo da temperatura fornece o valor de T_c e a inclinação da reta fornece o inverso do valor para o expoente crítico, λ^{-1} .

As Figuras 4.6 e 4.7 ilustram em seus três quadros, nas proximidades da transição do estado N-S, os comportamentos de: (A) $\rho(T)$, (B) $d\rho(T)/dT$ e (C) o inverso da derivada logarítmica $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ para as amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO, na ausência de campo magnético. No painel (C), a extrapolação do regime linear indicado, obtido da aplicação da Equação (4.5), com o eixo das temperaturas fornece T_c enquanto que a inclinação deste ajuste em relação ao eixo das temperaturas, fornece o inverso do expoente super-crítico denominado de λ_{ser} . Nas Figuras 4.6 C) e 4.7 C) é possível identificar além do regime λ_{ser} os regimes de FT λ_{cr} e λ_{G}^{3D} ambos discutidos nas seções 1.4.4 e 1.4.6



Figura 4.6 - (A) Comportamento de $\rho(T)$, (B) sua correspondente curva de $d\rho(T)/dT$. No quadro (C) encontra-se ilustrado o gráfico de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ onde estão indicados os regimes λ_{scr} , λ_{cr} , λ_{G}^{3D} e a temperatura T_c observados na ausência de campo magnético aplicado, para a amostra YB(Sr)CO.



Figura 4.7 - Análogo a figura anterior agora para a amostra Y(Ca)BCO onde são observados a presença de duas transições supercondutoras identificadas por T_{c1} e T_{c2} .

4.4.2- Flutuações Termodinâmicas na Região Paracondutora:

Nesta região a apresentação dos resultados de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ será dividido em dois estágios: para campos magnéticos aplicados $H \leq 2,5$ kOe onde basicamente se dará ênfase as FT críticas e para campos magnéticos aplicados entre

2,5kOe < $H \le 50$ kOe onde o comportamento das FT gaussianas será colocado em destaque. Basicamente a identificação destes regimes ocorrerá nas proximidades de $T_c(H)$.

4.4.2.1- Regimes Críticos

Nas Figuras 4.8 A) e B) são destacados os efeitos da aplicação de campo magnético ($H \le 2,5$ kOe) sobre o comportamento de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ das amostras YBa(Sr)CO e Y(Ca)BCO nas imediações da transição N-S onde encontra-se em destaque a dinâmica em função do campo magnético aplicado apresentada pelos regimes de flutuações termodinâmicas (RFT), $\lambda_{scr} e \lambda_{cr}$. Na seqüência destas figuras, são apresentadas as Tabelas 4.3 e 4.4 onde os RFT identificados nas figuras anteriores bem como os demais que não são apresentados nestas terão seus comportamentos destacados em função da intensidade do campo magnético aplicado e do intervalo de temperatura reduzida, ε . Além disso, o comportamento de $T_c(H)$ também será enfatizado.

É importante ressaltar que a barra de erro associada a cada expoente crítico nas Tabelas 4.3 e 4.4 é determinada através da propagação de erro de cada ajuste linear. Este procedimento também foi adotado para a determinação da barra de erro nos demais expoentes que serão apresentados ao longo deste trabalho.



Figura 4.8 - Evolução da dinâmica apresentada pelos regimes $\lambda_{scr} e \lambda_{cr} e$ as temperaturas $T_c(H)$, $T_{c1}(H)$, $T_{c2}(H)$ quando campos magnéticos entre $0 \le H \le 2,5$ kOe foram aplicados nas amostras: A) YB(Sr)CO e B) Y(Ca)BCO.

Tabela 4.3 - O regime de flutuações super-crítico, λ_{scr} das amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO, identificados no intervalo de temperatura reduzida, $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$, onde os valores de $T_c(H)$ e $T_{c2}(H)$ obtidos a partir da extrapolação do regime super-crítico em relação ao eixo das temperaturas encontram-se destacados.

	Flutuações Super-Críticas					
Campos Magnéticos	YB(Sr)CO			Y(Ca)BCO		
Aplicados	Δε	0,0005 < ε < 0,0120	Δε	0,0015 < ε < 0,0074		
	∆ T(K)	92,82 < T < 93,20	∆ T(K)	92,25 < T < 92,39		
H(kOe)	Т _с (Н)(К)	λ_{scr}	Т _{с2} (Н)(К)	λ_{scr}		
0	92,79	0,14 ± 0,01	92,07	0,23 ± 0,01		
0,050	92,77	0,15 ± 0,01	92,11	0,18 ± 0,01		
0,100	92,77	0,14 ± 0,01	92,11	0,17 ± 0,01		
0,250	92,70	0,19 ± 0,01	92,07	0,19 ± 0,01		
0,500	92,60		91,68	0,19 ± 0,01		
Médias		0,16 ± 0,03		0,19 ± 0,04		

Tabela 4.4 - O mesmo que a Tabela 4.3, agora para o regime de flutuações críticas, λ_{cr} .

	Flutuações Críticas				
Campos Magnóticos	YB(Sr)CO			Y(Ca)BCO	
Aplicados	Δε	0,0030 < ε < 0,0140	Δε	0,0009 < ε < 0,0048	
	∆ T(K)	93,05 < T < 93,98	∆ T(K)	92,06 < T < 92,55	
H(kOe)	T _c (H)(K)	λ_{cr}	Т _{с1} (Н)(К)	λ_{cr}	
0	92,79	0,32 ± 0,02	91,99	0,33 ± 0,01	
0,050	92,77	0,32 ± 0,01	91,98	0,32 ± 0,01	
0,100	92,77	0,34 ± 0,01	91,93		
0,250	92,70	0,31 ± 0,01	91,89	0,35 ± 0,01	
0,500	92,60		91,81	0,34 ± 0,04	
0,750	92,54	0,39 ± 0,01	91,75	0,34 ± 0,03	
1,00	92,48	0,29 ± 0,01	91,62	$0,32 \pm 0,02$	
2,50	92,21	0,38 ± 0,01			
Médias		0,34 ± 0,05		0,33 ± 0,02	

Analisando o comportamento de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ nas Figuras 4.7 A) e B) em conjunto com os resultados das Tabelas 4.3 e 4.4, é possível identificar que a amostra YB(Sr)CO apresenta $T_c(H=0) \approx 92,79$ K, ao passo que a amostra Y(Ca)BCO apresenta duas temperaturas críticas de transição denominadas de $T_{c1}(H=0) = 91,99$ K, mais próxima da transição N-S e $T_{c2}(H=0) = 92,07$ K. Estes valores diferem levemente das temperaturas obtidas a partir da determinação de $T_{PAR}(H)$ na seção 4.2.

Pode-se verificar claramente a partir da análise da Figura 4.3 A) e das Tabelas 4.3 e 4.4 que a substituição parcial de 1% de Ba por Sr no YBa₂Cu₃O_{7-δ} colabora para a identificação de regimes super-críticos cujo valor médio obtido para $H \leq 250$ Oe foi $\lambda_{scr}(H) \approx 0,16 \pm 0,03$. Este valor, encontra-se em acordo com $\lambda_{cr}^{(1)} \approx 0,17$ observado para monocristais de YBa₂Cu₃O_{7-δ}^[8,48] e YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu₃O_{7-δ}.^[48] É importante verificar que para H > 250Oe o RFT descrito por λ_{scr} é rapidamente suprimido e o regime λ_{cr} passa a preponderar.

Ainda se tratando da dinâmica das RFT críticas na amostra YB(Sr)CO de acordo com a Tabela 4.4, o regime λ_{cr} apresenta valor médio em função do campo magnético aplicado igual a $\lambda_{cr}(H) \approx 0.34 \pm 0.05$. Este valor encontra-se em acordo ao observado para amostras monocristalinas de YBa₂Cu₃O_{7- δ},^[8,48] YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu₃O_{7- δ}^[48] e YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7- δ}^[32] quando $H \leq$ 1kOe foram aplicados. Entretanto este regime mostra-se bastante robusto frente à aplicação de campo magnético uma vez que não é originado a partir da evolução do regime $\lambda_{scr}(H)$ como observado ocorrer nos monocristais acima citados.

Por outro lado, os resultados ilustrados pela Figura 4.3 B) e as Tabelas 4.3 e 4.4 para $\lambda_{scr}(H) \in \lambda_{cr}(H)$ relativos aos RFT da amostra Y(Ca)BCO revelam a possível identificação de duas fases supercondutoras designadas pelas temperaturas $T_{c1} \in T_{c2}$, respectivamente. A temperatura T_{c2} é precedida pelo RFT $\lambda_{scr}(H) \approx 0,19 \pm 0,04$ o qual se mostra praticamente inalterado quando $H \leq 5000$ e são aplicados. Comportamento semelhante foi observado ocorrer em um monocristal de Y_{0,98}Ca_{0,02}Ba₂Cu₃O_{7-δ}, o qual apresentou $\lambda_{scr} \approx 0,12$ para $H \leq 5000$ e.^[48] Por outro lado, a temperatura $T_{c1}(H)$ é precedida pelo RFT $\lambda_{cr}(H) \approx 0,33 \pm 0,02$ para H < 1kOe. A distinção de duas temperaturas críticas de transição para a amostra Y(Ca)BCO se verifica em virtude da observação do fato de que o RFT $\lambda_{scr}(H)$ ocorre em temperaturas superiores a do RFT $\lambda_{cr}(H)$ onde normalmente na literatura é consenso que a dinâmica apresentada pelos RFT tenda a evoluir para expoentes críticos cada vez menores a medida em que $T \rightarrow T_c$.^[8,46] Por outro lado, o fato da aplicação de campos magnéticos H > 5000e suprimir a fase supercondutora responsável por λ_{scr} e conseqüentemente $T_{c2}(H)$ corrobora com esta observação. Além disso, na seção 2.2 foi discutido o processo de formação de duas fases supercondutoras em amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sobredopadas de oxigênio. Desta forma, pode-se conceber que as FT na região paracondutora da amostra Y(Ca)BCO são essencialmente devidas a fase supercondutora representada pelo regime λ_{cr} . Em termos da dinâmica dos RFT críticos pode-se verificar que a substituição de 1% de átomos de Ba e Y por átomos de Sr e Ca respectivamente colabora para a observação de um RFT dominado por λ_{scr} e λ_{cr} .

A partir da análise dos RFT críticas das Figuras 4.3 A) e B) e das Tabelas 4.2 e 4.3 e da aplicação da Equação (4.3) foi possível determinar o comportamento das amplitudes críticas correspondentes aos RFT λ_{scr} e λ_{cr} nas amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO. Este tipo de análise já vem sendo empregada em outros trabalhos existentes na literatura com amostras monocristalinas.^[93] As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram os valores obtidos para tais amplitudes para as amostras de YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO.

Campos Magnéticos Aplicados	YB(Sr)CO		Y(Ca)BCO	
H (kOe)	λ scr	$A_{scr} (m\Omega.cm)^{-1}$	λ scr	A_{scr} (m Ω .cm) ⁻¹
0	0,14	4,55	0,23	1,63
0,050	0,15	4,49	0,18	2,12
0,100	0,14	4,36	0,17	2,21
0,250	0,19	3,39	0,19	2,07
0,500			0,19	2,44
Médias	0,16	4,20	0,19	2,09

Tabela 4.5 - Relação das amplitudes super-críticas, $A_{scr}(H)$ determinadas para os monocristais de YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO.

Campos Magnéticos Aplicados	YB(Sr)CO	Y(C	a)BCO
H (kOe)	λ cr	$A_{cr} (m\Omega.cm)^{-1}$	λ cr	$A_{cr} (m\Omega.cm)^{-1}$
0	0,32	1,66	0,33	2,23
0,05	0,32	1,88	0,32	1,06
0,10	0,34	1,56		
0,25	0,31	1,83	0,35	0,96
0,50			0,34	0,80
0,75	0,39	1,44	0,34	1,16
1,00	0,29	2,37	0,32	1,32
2,50	0,38	1,67		
Médias	0,34	1,77	0,33	1,26

Tabela 4.6 - Relação das amplitudes críticas, $A_{cr}(H)$ determinadas para os monocristais de YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO.

Pode-se observar das Tabelas 4.5 e 4.6 que as amplitudes super-crítica, A_{scr} e crítica, A_{cr} variaram suavemente frente a aplicação de campo magnético. Os valores médios em função do campo magnético aplicado para a amostra YB(Sr)CO foram $A_{scr}(H) \approx 4,20 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ e $A_{cr}(H) \approx 1,77 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ ao passo que para a amostra Y(Ca)BCO foram $A_{scr}(H) \approx 2,09 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ e $A_{cr}(H) \approx 1,26 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$. As amplitudes críticas das amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO apresentam valores da mesma ordem que os observados para estas grandezas em monocristais de YBa₂Cu₃O_{7- $\delta}$} ($A_{scr} \approx 3,03 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ e $A_{cr} \approx 1,42 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1})^{[8]}$ e YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7- $\delta}$ ($A_{scr} \approx 2,7 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ e $A_{cr} \approx 1,18 (\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$).^[32]}

De acordo com a teoria de "scaling" estático e dinâmico apresentada na seção 1.4.4, os RFT $\lambda_{cr}(H) = 0.34 \pm 0.01$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_{cr}(H) = 0.33 \pm 0.02$ [Y(Ca)BCO] são interpretados com a aplicação da Equação (1.19) configurada para o modelo 3D-XY dinâmico, onde:

$$\lambda = \nu(2 + z - d - \eta) \tag{4.6}$$

Na Equação anterior, em três dimensões, os expoentes críticos assumem os seguintes valores: v = 0,67, z = 1,5 e $\eta \approx 0$.^[36,38,47] Desta forma, neste cenário o parâmetro de ordem supercondutor de Ginzburg-Landau é caracterizado por apresentar duas componentes com simetria do tipo puro (onda-*s* ou onda-*d*). Este "scaling" 3D-XY parece ser uma característica universal dos supercondutores

 $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (R = terra rara), sendo observado em várias amostras deste sistema.^[23,38,47]

Por outro lado, os RFT $\lambda_{scr}(H) = 0,16 \pm 0,03$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_{scr}(H) = 0,19 \pm 0,04$ [Y(Ca)BCO] podem ser interpretados sobre a luz da discussão realizada na seção 1.4.5 para a aproximação a uma transição supercondutora fracamente de primeira ordem. Neste contexto, esta transição seria regida pelo modelo 3D-XY com uma evolução contínua da dinâmica de modo que o expoente *z* assuma sucessivamente valores menores do que 1,5 os quais seriam obtidos a partir da aplicação da Equação (1.20) à Equação (4.6) para λ , sendo que a Equação (1.20) prevê que:

$$z = 1 + \frac{3}{2m}$$
 (m = 3, 4, 5, ...) (1.20)

Desta forma a adoção de m = 6 na equação anterior resulta na obtenção de z = 1,25. Este valor, aplicado na Equação (4.6), resulta na obtenção do expoente $\lambda_{scr} \approx 0,17$.

Conforme comentado anteriormente, a dopagem com átomos de Ca e Sr não produziu um efeito drástico sobre o perfil da dinâmica dos RFT críticas no YBa₂Cu₃O_{7- δ} quando *H* < 5kOe foram empregados.

Outra maneira de visualizar o efeito anterior seria analisar a proximidade dos valores obtidos pelas amplitudes, $A_{scr}(H)$ e $A_{cr}(H)$ nas amostras dopadas com os observados para uma amostra pura. Particularidade essa corroborada pelo fato de que os valores de $\rho(H,T)$ obtidos para as amostras dopadas se aproximarem dos obtidos para um monocristal puro. Portanto, de acordo com o grau de imprecisão experimental adotado, pode-se considerar que a dopagem com 1% de átomos de Sr e Ca não afetam significativamente estas grandezas no YBa₂Cu₃O_{7-δ} monocristalino.

A equiparação das amplitudes críticas das amostras dopadas com as obtidas para o supercondutor puro implica que o comprimento de correlação da estrutura inomogênea, $\xi_c^D(T)$ das amostras dopadas seja da mesma ordem que o comprimento de coerência, $\xi_c(T)$.^[32] Desta forma, pode-se estimar o valor de $\xi_c^D(T)$ para as amostras dopadas sendo que a medida desta grandeza corresponde, de maneira geral, ao tamanho de grão para um supercondutor inomogêneo.^[32] Portanto, reescrevendo a Equação (1.10) em termos de $\xi_c^D(T)$ para a região crítica dos RFT, obtêm-se:

$$\xi_c^D(T) = \xi_c(0)\varepsilon^{-\nu} \tag{4.7}$$

Na equação anterior $\xi_c(0)$ é o comprimento de coerência em T = 0 e V é o expoente crítico relativo ao comprimento de coerência.

Desta forma, tomando $\Delta \varepsilon$ para o RFT λ_{scr} das amostras dopadas, obtido da Tabela 4.3, e levando em consideração os valores médios de ξ_c (0) registrados na Tabela 4.9 e aplicando esses valores na Equação (4.7) obtêm-se as seguintes estimativas para $\xi_c^D(T)$ nas amostras dopadas: $\xi_c^D(T) = 1,75$ nm [YB(Sr)CO] e $\xi_c^D(T) = 5,1$ nm [Y(Ca)BCO]. Esses valores são inferiores ao reportado para um monocristal de YBa₂Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-δ} ($\xi_c^D(T) \approx 6$ nm).^[32]

Ao finalizar-se esta seção seria importante ressaltar que a observação de duas temperaturas críticas de transição para a amostra Y(Ca)BCO corrobora com o caráter inomogêneo da supercondutividade nesta amostra e sugere-se que diferente do que foi abordado na seção 2.2 a ocorrência deste comportamento nesta amostra deve-se provavelmente ao caráter subdopado de oxigênio que a desordem eletrônica promovida pela substituição parcial do Y por Ca promove na estrutura do YBa₂Cu₃O_{7-δ}.^[7]

4.4.2.2- Regimes Gaussianos

Nas Figuras 4.9 A) e B) são apresentados os comportamentos obtidos para o RFT quando 2,5kOe < $H \le 50$ kOe são aplicados perpendicularmente ao plano *ab* dos monocristais YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO. A seqüência empregada na apresentação destes resultados será semelhante à utilizada na apresentação dos regimes críticos.



Figura 4.9 - Dinâmica apresentada pelos expoentes gaussianos $\lambda_{a}^{(3D)}$, $\lambda_{a}^{(2D)}$ e $\lambda_{a}^{(1D)}$ nas proximidades de $T_{c}(H)$, para campos magnéticos aplicados entre 2,5kOe $\leq H <$ 50kOe nas amostras: A) YB(Sr)CO e B) Y(Ca)BCO.

Tabela 4.7 - Regime de flutuações gaussianas, $\lambda_{c}(H)$ da amostra YB(Sr)CO, identificados no intervalo de temperaturas reduzidas $\varepsilon = (T - T_{c})/T_{c}$ onde os valores de $T_{c}(H)$ obtidos a partir da extrapolação dos regimes gaussianos em relação ao eixo das temperaturas encontram-se destacados.

YB(Si	r)CO	Flutuações Gaussianas			
-		3D	1D		
Campos	$\Delta oldsymbol{arepsilon}$	0,0067 < ε < 0,0630	0,0230 < ε < 0,0760	0,0650 < ε < 0,1300	
Magnéticos Aplicados	∆ T(K)	93,22 < T < 97,50	94,30 < T < 95,90	91,10 < T < 98,80	
H (kOe)	Т _с (К)	$\lambda_G^{(3D)}$	$\lambda_G^{(2D)}$	$\lambda_G^{(1D)}$	
0	92,79	$0,48 \pm 0,05$			
0,050	92,77	$0,54 \pm 0,03$			
0,100	92,77	$0,55 \pm 0,04$			
0,250	92,70	$0,50 \pm 0,03$			
0,500	92,60	0,51 ± 0,01			
1	92,48	0,47 ± 0,01			
2,5	92,21	$0,50 \pm 0,02$	$0,93 \pm 0,03$		
5	91,75	0,51 ± 0,01	$1,09 \pm 0,06$		
7,5	91,32		1,01 ± 0,06		
10	91,04		$1,07 \pm 0,03$		
20	89,14		1,02 ± 0,01		
30	87,41			1,51 ± 0,12	
40	85,50			$1,50 \pm 0,02$	
50	84,04			$1,60 \pm 0,03$	
Méd	ias	0,51 ± 0,04	1,02 ± 0,09	1,54 ± 0,06	

Tabela 4.8 - Regime de flutuações gaussianas, $\lambda_{_G}(H)$ da amostra Y(Ca)BCO, identificados no intervalo de temperaturas reduzidas $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ onde os valores de $T_{c1}(H)$ obtidos a partir da extrapolação dos regimes gaussianos em relação ao eixo das temperaturas encontram-se destacados.

Y(Ca)	BCO	Flutuações Gaussianas			
		3D	1D		
Campos	Δε	0,0022 < ε < 0,0440	0,0275 < ε < 0,0602	0,0460 < ε < 0,0925	
Magnéticos Aplicados	∆ T(K)	91,82 < T < 94,30	91,10 < T < 94,00	90,00 < T < 94,00	
H (kOe)	Т _{с1} (К)	$\lambda_G^{(3D)}$	$\lambda_G^{(2D)}$	$\lambda_G^{(1D)}$	
0	91,99	$0,45 \pm 0,04$			
0,050	91,98	$0,52 \pm 0,03$			
0,100	91,93	$0,58 \pm 0,09$			
0,250	91,89	$0,54 \pm 0,09$			
0,500	91,81	$0,53 \pm 0,02$			
2,5	91,33	0,46 ± 0,01			
10	89,70		0,91 ± 0,02		
20	88,66		$1,03 \pm 0,07$		
30	86,04			1,58 ± 0,09	
Médias		0,51 ± 0,07	0,97 ± 0,06	1,58 ± 0,09	

A partir da análise dos dados de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ expressos nas Figuras 4.9 A) e B) e das Tabelas 4.7 e 4.8 é possível visualizar que a dinâmica crítica no RFT nas amostras em questão foi completamente suprimida pela aplicação de H > 2,5kOe e que os RFT gaussianas identificadas em 3D $[\lambda_G^{(3D)}]$, 2D $[\lambda_G^{(2D)}]$ e 1D $[\lambda_G^{(1D)}]$ preponderaram nos gráficos de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$.^[32] A dinâmica frente a aplicação de campo magnético apresentado pelos RFT gaussianas das amostras pesquisadas nesse trabalho se mostrou semelhante a observada para os monocristais de YBa₂Cu₃O_{7- $\delta^{[8]}$} e YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu₃O_{7- $\delta^{.[76]}$}

É importante verificar que, ao contrário do que foi observado para as RFT críticas, os regimes gaussianos se destacam pelo largo intervalo de temperatura no qual se manifestam além desses se manterem presentes nas curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ quando elevados valores de campo magnético são aplicados.

Analisando os resultados apresentados nas Figuras 4.9 A) e B) e pelas Tabelas 4.7 e 4.8 sobre o ponto de vista dos efeitos provenientes da dopagem com Sr e Ca pode-se verificar que, independente da amostra pesquisada, a dinâmica apresentada pelos dados de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ é semelhante, ou seja, a elevação da intensidade dos campos magnéticos aplicados suprime a dimensionalidade dos RFT gaussianas de 3D $[\lambda_G^{(3D)}]$ para 2D $[\lambda_G^{(2D)}]$ e logo em seguida para 1D $[\lambda_G^{(1D)}]$. Por outro lado, pode-se verificar igualmente que o RFT gaussiano da amostra YB(Sr)CO se mostra mais robusto frente a aplicação de campos magnéticos de até 50kOe quando comparado ao apresentado pela amostra de Y(Ca)BCO, o qual foi determinado apenas para $H \leq 30$ kOe, principalmente em virtude da menor precisão apresentada pelos dados de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ quando $H \geq 10$ kOe foram aplicados.

De maneira análoga ao obtido para os RFT críticos através da aplicação das Equações (1.15) e (4.3) é possível determinar o comportamento das amplitudes críticas dos RFT λ_G^{3D} , λ_G^{2D} e λ_G^{1D} . Em particular, o emprego da A_G^{3D} a Equação (1.15) permite a mensuração do comprimento de coerência $\xi(0)$. Na Tabela 4.9 aparece especificado o comportamento obtido para $A_G^{3D}(H)$ onde também está indicado o valor estimado para $\xi_c(0)$ em função do campo magnético aplicado para as amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO.

Tabela 4.9 - Relação das amplitudes gaussianas 3D, $A_G^{(3D)}(H)$, e do comprimento de coerência perpendicular as camadas de Cu-O(2), $\xi_c(0)$, referente aos monocristais de YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO.

Campos Magnéticos Aplicados		YB(Sr)CO			Y(Ca)BCO	
H (kOe)	$\lambda_G^{(3D)}$	$A_{G}^{(3D)}$ (mQ.cm) ⁻¹	ξ _c (0)Å	$\lambda_G^{(3D)}$	$A_{G}^{(3D)}$ (m Ω .cm) ⁻¹	ξ _c (0)Å
0	0.48	0.85	0.89	0.45	0.58	1.31
0,050	0,54	0,61	1,25	0,52	0,43	1,77
0,100	0,55	0,63	1,21	0,58	0,31	2,45
0,250	0,50	0,84	0,91	0,54	0,36	2,11
0,500	0,51	0,83	0,91	0,53	0,36	2,11
1	0,47	1,69	0,45			
2,5	0,50	1,03	0,74	0,46	0,88	0,86
5,0	0,51	1,11	0,68			
Médias	0,51	0,95	0,88	0,51	0,49	1,77

Os valores $\xi_c(0) \approx 0.88$ Å [YB(Sr)CO] e $\xi_c(0) \approx 1.77$ Å [Y(Ca)BCO] estimados a partir aplicação da Equação (1.15) são concordantes com o intervalo de valores apresentados para esta grandeza na seção 2.3 para estes compostos.^[23, 80, 81] Desta forma, comparando os valores de $\xi_c(0)$ obtidos para as amostras dopadas com o fornecido pela literatura para um monocristal de YBCO onde $\xi_c(0)$ varia entre 1.0Å e 1.5Å ^[8, 80] é possível verificar que a substituição parcial de 1% do Ba por Sr tende a diminuir o valor desta grandeza ao passo que a mesma proporção de Y substituído por Ca provoca a elevação desse parâmetro.

A interpretação dos expoentes $\lambda_G^{(3D)}(H)$, $\lambda_G^{(2D)}(H)$ e $\lambda_G^{(1D)}(H)$ apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8 pode ser realizada fazendo-se uso da teoria AL discutida na seção 1.4.1. De acordo com esta teoria, a dinâmica dos regimes gaussianos é dada por: ^[38,41]

$$\lambda = 2 - \frac{d}{2} \tag{4.8}$$

Onde *d* representa a dimensionalidade das FT.

Desta forma, os regimes $\lambda_G^{3D}(H) = 0.51 \pm 0.04$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_G^{3D}(H) = 0.51 \pm 0.07$ [Y(Ca)BCO] correspondem a regimes homogêneos de flutuações tridimensionais, pois aplicando esse valor a Equação (4.8) se deduz que a dimensão do espaço onde as FT são definidas é d = 3.

Por outro lado, os regimes $\lambda_G^{2D}(H) = 1,02 \pm 0,09$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_G^{2D}(H) = 0,97 \pm 0,06$ [Y(Ca)BCO] caracterizam as FT homogêneas definidas num espaço bidimensional (2D) relacionado com o estabelecimento de FT nos planos de Cu-O(2), uma vez que os valores obtidos para $\lambda_G^{2D}(H)$ permite deduzir que d = 2 na Equação (4.8).

Na mesma linha das interpretações anteriores, os regimes $\lambda_G^{1D}(H) = 1,54 \pm 0,06$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_G^{1D}(H) = 1,58 \pm 0,09$ [Y(Ca)BCO] estão relacionados aos RFT homogêneos unidimensionais obtidos a partir da determinação da dimensão d = 1 na Equação (4.8).

Os valores de $\xi_c(0)$ determinados para as amostras dopadas apresentam uma variação significativa se comparados com os valores entre 1Å $\leq \xi_c(0) \leq 1,5Å$ apresentados na literatura para o sistema YBa₂Cu₃O_{7-δ}.^[8, 82]

Sobre o ponto de vista do efeito da substituição química pode-se sugerir que os efeitos, ainda que suaves, de pressão química promovidos pela substituição parcial de 1% do Ba por Sr na estrutura cristalina do YBa₂Cu₃O_{7- δ} promoveram a diminuição significativa de $\xi_c(0)$ neste sistema.

Por outro lado, os efeitos provenientes da dopagem com lacunas quando 1% do Y foi substituído por Ca junto aos planos de Cu-O(2) do supercondutor YBa₂Cu₃O_{7- δ} promoveram o aumento significativo da intensidade de $\xi_c(0)$. Na literatura, estudos realizados no composto Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} (x ≤ 0,10) revelaram que a dopagem com Ca diminuiu significativamente a anisotropia das curvas de resistividade elétrica.^[82] Esta particularidade, segundo os autores, colaboraria para a observação de um comprimento de coerência variando entre 2,1Å ≤ $\xi_c(0)$ ≤ 2,5Å para amostras de Y_{1-x}Ca_xBa₂Cu₃O_{7- δ} quando (x ≤ 0,02).^[82]

4.4.2.3- Flutuações Termodinâmicas na Região Paracoerente ($T_{c0} < T < T_c$)

Na região abaixo da temperatura de pareamento, $T_{PAR}(H)$, das Figuras 4.3 e 4.4, o comportamento de $\Delta\sigma(H,T)$ pode ser descrito pela lei de potências da Equação (1.21), aplicada a supercondutores granulares, cenário no qual, se enquadram as amostras pesquisadas neste trabalho. A apresentação e a análise dos resultados das RFT nesta região da transição supercondutora das amostras serão realizadas de maneira similar a empregada na região paracondutora.

A determinação de um comportamento linear nas curvas de $[\chi_{\sigma}(T)]^{-1}$ na fase paracoerente da transição supercondutora, das amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO ilustrada nas Figuras 4.10 A) e B) permitem que sejam identificadas conjuntamente o expoente crítico, S_0 , e a respectiva temperatura crítica, T_{c0} , conforme discutido na seção 1.5 deste trabalho. Por outro lado, a dinâmica em função da aplicação de campo magnético e do intervalo de temperatura reduzida ε_0 , onde $\varepsilon_0 = [(T - T_{c0})/T_{c0}]$ apresentada por S_0 e T_{c0} será enfatizada nas Tabelas 4.10 e 4.11 apresentadas na seqüência da Figura 4.10 A) e B).



Figura 4.10 - Evolução da dinâmica apresentada pelo regime $S_0(H)$ e $T_{c0}(H)$ quando campos magnéticos entre 1kOe $\leq H \leq$ 50kOe são aplicados nas amostras: A) YB(Sr)CO e B) Y(Ca)BCO.

Analisando os resultados apresentados em conjunto pelas Figuras 4.10 A) e B) e as Tabelas 4.10 e 4.11 é possível descrever a aproximação ao estado de resistência nula das amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO por meio da identificação de regimes lineares cujo valor médio obtido para campos magnéticos aplicados variando entre 2,5kOe $\leq H \leq$ 50kOe foi: S₀(H) = 2,98 ± 0,41, para a amostra YB(Sr)CO e $S_0(H) = 3,07 \pm 0,40$ para a amostra Y(Ca)BCO. Comportamento reportado semelhante ao na literatura para um monocristal de $YBa_2Cu_{2.97}Zn_{0.03}O_{7-5}^{[32]}$ quando $H \le 1$ kOe foram aplicados paralelamente ao eixo c do monocristal. Este resultado é destacado pela Figura 1.11 deste trabalho. Por outro lado, é importante ressaltar que o valor de $T_{c0}(H)$ para as amostras diminui à medida que o valor de campo magnético aplicado e intensificado da mesma forma como observado para o monocristal de YBa₂Cu_{2.97}Zn_{0.03}O₇₋₅^[32] da Figura 1.11.

Entretanto, o comportamento apresentado por $S_0(H)$ e $T_{c0}(H)$ nas Figuras 4.10 A) e B) apresenta algumas diferenciações em relação ao comportamento apresentado por estas grandezas na amostra policristalina de YBa₂Cu₃O_{7-δ} cujo comportamento é destacado na Figura 1.12. Ao comparar-se esses comportamentos é possível verificar que $S_0(H)$ não atinge o valor 4 apresentado pela amostra policristalina de YBa₂Cu₃O_{7-δ} quando $H \leq 30$ kOe são aplicados e por outro lado, a identificação de um intervalo de temperatura máximo de aproximadamente 10K dominado pelo regime linear $S_0(H)$ não foi verificado ocorrer para as amostras monocristalinas dopadas.

Além disso, os símbolos fechados que aparecem em destaque na Figura 4.10 A) representam a disposição no eixo das temperaturas do segundo máximo das curvas de $d\rho(H,T)/dT$, da amostra YB(Sr)CO da Figura 4.4 B). Por outro lado, em virtude da imprecisão da localização destes nas curvas de $d\rho(H,T)/dT$ da amostra Y(Ca)BCO, Figura 4.4 D), não foi possível identificar esse segundo máximo no gráfico de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ da Figura 4.10 B).

Y	B(Sr)CO – Apr	oximação ao	Estado de Resistên	ncia Nula
H (kOe)	S ₀ (H)	T _{c0} (Н) (К)	Intervalo de	$\Delta oldsymbol{arepsilon_0}$
			Temperatura (K)	
2,5	3,33 ± 0,01	91,18	91,18 – 91,90	0,0000 – 0,0079
5	3,16 ± 0,01	90,25	90,31 – 91,18	0,0007 – 0,0103
7,5	3,13 ± 0,01	89,40	89,70 - 90,60	0,0034 – 0,0134
10	2,57 ± 0,02	88,75	88,85 - 90,00	0,0011 – 0,0141
20	2,58 ± 0,01	86,05	86,50 - 88,14	0,0052 – 0,0243
30	2,72 ± 0,01	83,58	83,90 - 86,35	0,0038 – 0,0331
40	$3,00 \pm 0,01$	81,16	82,00 - 84,50	0,0103 – 0,0412
50	3,33 ± 0,01	78,72	79,78 - 83,20	0,0135 - 0,0569
Médias	2,98 ± 0,41			0,0048 – 0,0252

Tabela 4.10 - O comportamento de $T_{c0}(H)$, $S_0(H) \in \Delta \varepsilon_0$ para a amostra YB(Sr)CO quando diferentes valores de campo magnético são aplicados.

Tabela 4.11 - O comportamento de $T_{co}(H)$, $S_o(H) \in \Delta \varepsilon_0$ para a amostra Y(Ca)BCO quando diferentes valores de campo magnético são aplicados.

Y	(Ca)BCO – Api	roximação ao	Estado de Resistêr	ncia Nula
H (kOe)	S₀ (H)	Т _{с0} (Н) (К)	Intervalo de	$\Delta \boldsymbol{\varepsilon_0}$
			Temperatura (K)	
2,5	$2,67 \pm 0,07$	89,99	89,90 - 90,46	0,0010 – 0,0052
5	2,89 ± 0,01	88,96	89,30 - 90,42	0,0038 – 0,0164
10	$3,03 \pm 0,01$	86,97	87,00 - 89,40	0,0003 – 0,0279
20	$2,94 \pm 0,04$	84,00	85,13 – 85,90	0,0134 – 0,0226
30	$3,32 \pm 0,01$	80,74	81,20 - 85,06	0,0057 – 0,0535
40	$3,33 \pm 0,02$	78,65	80,40 - 82,13	0,0223 – 0,0442
50	$3,34 \pm 0,01$	75,82	78,10 - 81,50	0,0301 - 0,0749
Médias	3,07 ± 0,40			0,0109 - 0,0349

Conforme discutido na seção 1.5.1 o comportamento apresentado pelas
curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ das Figuras 4.10 A) e B), na região que antecede a transição
de coerência, sugere que a sua descrição possa ser feita através de uma lei de
escala, na qual, as curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ possam ser representadas por um único
comportamento independente do valor de campo magnético aplicado. Desta forma,
procede-se como abordado na seção 1.5.1 deste trabalho e se reconfigura os dados

de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ apresentados pelas Figuras 4.10 A) e B) na forma de gráficos de $\chi_{\sigma}[T_c - T_{c0}(H)]$ versus $[(T-T_{c0}(H))/(T_c-T_{c0}(H))]$. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.11 A) para a amostra de YB(Sr)CO e 4.11 B) para a amostra de Y(Ca)BCO.

Com isso, as curvas obtidas sob a aplicação de diferentes campos magnéticos se perfilam em uma única curva como mostram as Figuras 4.11 A) e B).



Figura 4.11 - Escalonamento das curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ para diferentes valores de campo magnético aplicado para as amostras: A) YB(Sr)CO e B) Y(Ca)BCO.
De acordo com o comportamento ilustrado pelas Figuras 4.11 A) e B), é possível verificar que a região paracoerente das curvas de $[\chi_{\sigma}(H,T)]^{-1}$ das Figuras 4.10 A) e B) assume um comportamento único derivado da aplicação da função de escala descrita na seção 1.5.1 deste trabalho. Entretanto nas proximidades de T_c{(T-T_{c0})/(T_c-T_{c0})≈1} o escalonamento deteriora-se, veja "inset" da Figura 4.10, em virtude deste valor funcionar como um limite entre as FT intragranulares e intergranulares.

Os regimes identificados pelos expoentes $S_0(H) = 2,98 \pm 0,41$ [YB(Sr)CO] e $S_0(H) = 3,07 \pm 0,40$ [Y(Ca)BCO] são compatíveis com as previsões obtidas por Wengel e Young a partir da realização de simulações de Monte Carlo baseados no Hamiltoniano da Equação (1.2) aqui reproduzida.

$$H = -\sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij})$$
(1.2)

Conforme discutido na seção 1.5 os modelos vidro de calibre (frustração induzida pelo campo) e vidro chiral (frustração devido à aleatoriedade dos acoplamentos J_{ij}), apresentam suas formulações baseadas no Hamiltoniano da Equação (1.2). Neste cenário, obter-se que a aplicação dos valores V = 1,3, z = 3,1, $\eta \approx 0$ e d = 3 na relação $S_0 = V (z+2-d-\eta)$ resulta na obtenção do valor $S_0 \approx 3$.

Desta forma, o comportamento dos RFT nas proximidades do estado de resistência nula das amostras pesquisadas de fato indica a ocorrência de uma genuína transição de fase, quando atingido T_{c0} , na qual os efeitos de frustração e desordem inseridos no contexto do Hamiltoniano anterior tornam-se relevantes. Sendo assim, a aproximação ao estado de resistência nula das amostras YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO é descrita por uma transição de coerência a qual integra a classe de universalidade 3D-XY com efeitos de desordem relevantes.

A observação de um expoente $S_0(H) \approx 3$ somado ao fato de que a identificação deste regime somente ocorreu para $H \ge 2,5$ kOe para ambas as amostras aponta para o estabelecimento de um cenário granular para as propriedades elétricas dos monocristais YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO.^[48] Este cenário o qual mostra-se efetivo para $H \ge 2,5$ kOe deve-se provavelmente a distribuição de átomos de Sr e Ca, segregados da cela unitária do YBa₂Cu₃O_{7-δ}, através da matriz supercondutora destes monocristais sendo que esta distribuição aleatória colabora efetivamente para a melhora do mecanismo de "flux pinning" nestes compostos.^[48,95]

Nesta conjectura, a aplicação de campos magnéticos superiores a 2,5kOe colabora para a ativação dos mecanismos de "flux pinning" e conjuntamente promove a supressão do parâmetro de ordem supercondutor nas vizinhanças destes defeitos dos defeitos responsáveis pelos mecanismos de "flux pinning" dificultando o acoplamento entre as regiões do monocristal onde o parâmetro de ordem supercondutor é bem definido.^[48,95]

As diferenças observadas entre as larguras na escala das temperaturas dos RFT que antecedem a transição de coerência das amostras monocristalinas YB(Sr)CO e Y(Ca)BCO e a apresentada pelo supercondutor policristalino de YBa₂Cu₃O_{7-δ} da Figura 1.12 estariam conectados a natureza das junções existentes em cada material. Nas amostras policristalinas, devido à ampla distribuição das energias de acoplamento das junções, resultaria em uma grande sensibilidade do RFT paracoerente frente à aplicação de campo magnético. Por outro lado, nos monocristais dopados, o caráter destas junções seria mais uniforme o que resultaria em fortes energias de acoplamento.

Conclusões

Realizou-se um estudo experimental em monocristais de $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu_3O_{7-\delta}$ com o objetivo de verificar a contribuição do Sr e do Ca como dopantes para a magnetocondutividade elétrica do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os principais resultados obtidos são destacados a seguir:

Caracterização Estrutural

A análise dos difratogramas de raio-X das amostras monocristalinas de $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu₃O_{7- δ} revelaram que a dopagem com Ca e Sr, dentro da precisão experimental, não provocou a formação de fases espúrias a estrutura ortorrômbica supercondutora do YBa₂Cu₃O_{7- δ}.^[91] Além disso, o parâmetro de rede *c* das amostras dopadas varia suavemente estando dentro do limite de aceitabilidade de acordo com o que é expresso na literatura para estes compostos.^[2,71]

Flutuações Termodinâmicas dos Pares de Cooper na Magnetocondutividade Elétrica

O estudo das flutuações na magnetocondutividade elétrica foi realizado quando $H \leq 50$ kOe foram aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais $Y_{0,99}$ Ca_{0,01}Ba₂Cu₃O_{7- δ} [Y(Ca)BCO] e YBa_{1,98}Sr_{0,02}Cu₃O_{7- δ} [YB(Sr)CO]. A análise destes resultados propiciou as seguintes conclusões:

i- Transição Magnetoresistiva

A transição resistiva $\rho(H,T)$ da amostra YB(Sr)CO, quando $H \le 2,5$ kOe foram aplicados, mostrou-se ocorrer em apenas uma etapa. A temperatura de pareamento, $T_{PAR}(H)$, decresce sistematicamente com o aumento de campo. Por outro lado, as

curvas de dp(H,T)/dT mostram um alargamento do intervalo de temperatura onde se verifica a transição normal-supercondutor desta a medida em que a intensidade do campo magnético aplicado é intensificado. Entretanto, quando H > 2,5kOe são aplicados é nítido o surgimento de um segundo pico nas curvas de dp(H,T)/dT cuja intensidade é maior que $T_{PAR}(H)$. Além disso, o surgimento deste segundo máximo está associado à observação de um aumento na taxa do decréscimo das curvas de p(H,T).

Porém, no que diz respeito à amostra de Y(Ca)BCO, a transição resistiva ocorre em duas etapas na ausência de campos magnético e torna-se um processo único para pequenos valores de campo magnético aplicado. Contudo, de forma similar ao que ocorreu para a amostra dopada com Sr é nítido novamente o surgimento de um segundo pico nas curvas de dp(H,T)/dT com intensidade maior que $T_{PAR}(H)$ a medida em que H > 2,5kOe são aplicados, no entanto, devido a imprecisão na leitura dos dados de p(H,T), não é possível confirmar se este segundo máximo persiste para H > 10kOe no entanto, cogita-se a continuidade deste ao comparar-se estes resultados com os obtidos para a amostra YB(Sr)CO. Os valores obtidos para a temperatura crítica de transição, T_c , de ambas as amostras estão de acordo com os apresentados na literatura.^[7,71]

ii- Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade

 T_c Nas proximidades de flutuações termodinâmicas as na magnetocondutividade são caracterizadas por apresentarem um comportamento genuinamente crítico. Em ambas as amostras foram identificados dois tipos destes regimes, o crítico e o super-crítico, caracterizados em função da aplicação de campo magnético respectivamente pelos valores médios dos expoentes $\lambda_{cr}(H) = 0.34 \pm 0.01$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_{cr}(H) = 0.33 \pm 0.02$ [Y(Ca)BCO]; $\lambda_{scr}(H) = 0.16 \pm 0.03$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_{scr}(H) = 0,19 \pm 0,04$ [Y(Ca)BCO]. A região de flutuações caracterizada pelo expoente crítico é consistente com o modelo 3D-XY, enquanto que os expoentes super-críticos podem ter a sua origem associada a uma transição fracamente de primeira ordem caracterizada por um expoente $\lambda \approx 0$. A aplicação de campo magnético desestabiliza os regimes de flutuações termodinâmicos (RFT) supercríticos, entretanto, os RFT críticos se mantém mais robustos frente a aplicação de campo magnético^[8] fato esse, observado para a amostra de YBCO dopada com Sr.

Contudo, a amostra dopada com Ca mostrou uma dinâmica um pouco diferente. Em tal amostra, foi identificado primeiramente a ocorrência de FT supercríticas após os regimes gaussianos e a medida que a temperatura se aproxima de T_c observa-se a ocorrência de RFT crítica. Acredita-se que, devido à dinâmica apresentada e a evolução das RFT, esta amostra apresenta duas fases supercondutoras com temperaturas críticas distintas denominadas de $T_{c1}(H)$ e $T_{c2}(H)$. A ocorrência de duas fases supercondutoras pode estar associada a diferentes concentrações de oxigênio na amostra provocadas pela diferença de valência entre os átomos de Y e Ca o que acarretaria no estabelecimento de uma provável desordem eletrônica.^[70]

No entanto, para campos magnéticos superiores à 500Oe a fase supercondutora responsável pelo regime λ_{scr} e pela temperatura de transição $T_{c2}(H)$ é suprimida, com isso, a evolução em função do campo magnético para os RFT responsáveis pela fase supercondutora passam a ser relacionadas ao regime λ_{cr} responsáveis pela temperatura de transição $T_{c1}(H)$.

Através da análise dos RFT críticas foi possível estimar as amplitudes supercrítica, A_{scr} e crítica, A_{cr} para ambas as amostras. Os valores obtidos para tais amplitudes nas amostras dopadas variaram pouco frente à aplicação de campo magnético e apresentaram-se da seguinte forma: $A_{scr}(H) \approx 4,20(\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ e $A_{cr}(H) \approx 1,77(\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ para a amostra YB(Sr)CO; $A_{scr}(H) \approx 2,09(\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ e $A_{cr}(H) \approx 1,26(\text{m}\Omega.\text{cm})^{-1}$ para a amostra Y(Ca)BCO. Os valores obtidos para as amplitudes dessas amostras estão próximas aos valores estimados para o YBa₂Cu₃O_{7-ð}.^[8]

As flutuações termodinâmicas acima de T_c são caracterizadas por serem descorrelacionas e descritas de acordo com a teoria G-L, sendo classificadas de acordo com a sua dimensionalidade em 3D, 2D, e 1D que correspondem respectivamente a flutuações tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais conforme proposto pela teoria AL, com isso, os regimes de flutuações gaussianos são dados por expoentes designados por $\lambda_G^{3D} \approx 0,50$, $\lambda_G^{2D} \approx 1,00$ e $\lambda_G^{1D} \approx 1,50$. Para ambas as amostras investigadas foram possíveis identificar as três dimensionalidades das FT em função do campo magnético aplicado o que resultou nos seguintes valores médios para os seguintes regimes: $\lambda_G^{3D}(H) = 0,51 \pm 0,04$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_G^{3D}(H) = 0,51 \pm 0,07$ [Y(Ca)BCO]; $\lambda_G^{2D}(H) = 1,02 \pm 0,09$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_G^{1D}(H) = 0,97 \pm 0,06$ [Y(Ca)BCO] e $\lambda_G^{1D}(H) = 1,54 \pm 0,06$ [YB(Sr)CO] e $\lambda_G^{1D}(H) = 1,58 \pm 0,09$ [Y(Ca)BCO]. De acordo com os valores anteriores pode-se observar que independente da amostra pesquisada os RFT diminuem a sua dimensionalidade à medida que o campo magnético aplicado é intensificado. Além disso, pode-se verificar que o RFT gaussiano obtido para a amostra YB(Sr)CO se mantém mais robusto frente a aplicação de campo magnético do que para a amostra Y(Ca)BCO, na qual, os RFT foram observados até $H \le 30$ kOe.

A observação de FT gaussianas tridimensionais possibilitou à obtenção das amplitudes gaussianas tridimensionais, $A_G^{3D}(H)$, de forma similar a empregada nos RFT críticos, a partir da aplicação da teoria AL para os RFT 3D foi possível estimar o comprimento de coerência ao longo do eixo c, $\xi_c(0)$, para as amostras dopadas. Os valores médios obtidos para o comprimento de coerência foram respectivamente: $\xi_c(0) = 0.88$ Å [YB(Sr)CO] e $\xi_c(0) = 1.77$ Å [Y(Ca)BCO]. Pode-se observar dos valores obtidos para os comprimentos de coerência em questão que a substituição parcial de 1% de Ca no sítio do Y tende a aumentar o valor desta grandeza enquanto que a mesma proporção de substituição química de Ba por Sr tende a diminuir esta. No que diz respeito à substituição com Sr, a diminuição de $\xi_c(0)$ poderia estar relacionada à pressão química sobre a estrutura cristalina do YBa2Cu3O7-5 quando o Ba é substituído parcialmente por Sr. Por outro lado, o aumento de $\xi_c(0)$ estaria associado aos efeitos provenientes da dopagem com lacunas junto aos planos de Cu-O(2) do supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-δ} quando 1% do Y foi substituído por Ca. Além disso, a diminuição na anisotropia planar das curvas de $\rho(T)$ frente à aplicação de campo magnético observados ocorrer neste composto também podem estar associados ao aumento de $\xi_c(0)$.^[2,82]

Em temperaturas inferiores a T_c e para campos magnéticos superiores a 2,5kOe foi possível identificar um regime de flutuações críticas que antecedem o estado de resistência nula das amostras pesquisadas neste trabalho caracterizados pelos expoentes $S_0(H) = 2,98 \pm 0,41$ [YB(Sr)CO] e $S_0(H) = 3,07 \pm 0,40$ [Y(Ca)BCO]. Esses valores médios obtidos para o expoente $S_0(H)$ são compatíveis com as previsões feitas por Wengel e Young^[60] a partir de simulações de Monte Carlo baseadas no Hamiltoniano de tunelamento de pares para a descrição da transição

de coerência em supercondutores granulares. Além disso, estes expoentes se mantêm robustos frente à aplicação de campo magnético e surgem apenas quando $H \ge 2,5$ kOe são aplicados. Este caráter granular poderia estar associado á distribuição dos átomos de Ca e Sr ao longo da matriz supercondutora, as quais seriam responsáveis pela depressão do parâmetro de ordem supercondutor e pela ativação dos mecanismos de "flux pinning" nas vizinhanças desses defeitos, dificultando assim, o acoplamento entre as regiões supercondutoras nos monocristais dopados nas quais o parâmetro de ordem supercondutor é bem definido.

Assim, o comportamento da magnetocondutividade elétrica nas proximidades do estado de resistência elétrica nula das amostras Y(Ca)BCO e YB(Sr)CO é consistente com a ocorrência de uma transição de fase de coerência quando atingida a temperatura crítica $T_{c0}(H)$. Outro fator interessante, que torna válida a transição de coerência nestes compostos, foi à possibilidade de descrever o excesso de condutividade na região paracoerente da transição supercondutora destas amostras através de uma lei de escala do tipo vidro de vórtices.

Referências Bibliográficas

[1] PUREUR, P. Supercondutividade e Materiais Supercondutores, UFRGS. 2004.

[2] KAKIHANA, M.; ERIKSSON, S. G. Charge-transfer and compression effects of isomorphous substitutions in YBa₂Cu₃O₇. **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 47, n. 9, p. 5359–5366, 1993.

[3] LICCI, F. et al., Structural and electronic effects of Sr substitution for Ba in $Y_{1.}Ba_{2-x}Sr_{x.}Cu_{3}O_{w}$ at varying *w.* **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 58, n. 22, p.15208-15217, Dec. 1998.

[4] XIAO, G.; CIEPLAK, M. Z. High-temperature superconductivity in tetragonal perovskite structures: Is oxygen-vacancy order important? **Phys. Rev. Lett.**, Woodbury, v.60, n. 14, p. 1446–1449, 1988.

[5] CHIEN, T. R.; WANG, Z. Z. Effect of Zn impurities on the normal-state Hall angle in single-crystal YBa₂Cu_{3-x}Zn_xO_{7- δ}. **Phys. Rev. Lett**., Woodbury, v. 67, n. 15, p. 2088–2091, 1991.

[6] TALLON, J. L.; BERNHARD, C. Generic superconducting phase behavior in high- T_c cuprates: T_c variation with hole concentration in YBa₂Cu₃O_{7- δ}. **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 51, n. 18, p. 12911–12914, 1995.

[7] SEDKY, A.; GUPTA, A. Structural and superconducting properties of $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with 0.50>~*x*>~0.00. **Phys. Rev. B**, Woodbury, v.58, n. 18, p.12495–12502, 1998.

[8] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M. Fluctuation magnetoconductivity in YBa₂Cu₃O_{7- δ}: Gaussian, three-dimensional XY, beyond three-dimensional XY, and lowest-Landau-level scaling. **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 64, n. 21, p. 2145139, Dec. 2001.

[9] COSTA, R. M.; FERREIRA, L. M.; VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Coherence transition in granular $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{2.95}Zn_{0.05}O_{7-\delta}$, and $YBa_{1.75}Sr_{0.25}Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Eur. Phys. J. B**, v. 58, p. 107-113, 2007.

[10] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSSI, S.; BEHNIA, K. Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Sol. State Comm.**, v. 113, n. 1, p.23-27, 1999.

[11] SAITO, K.; NISSEN, H. U. Influence of Sr doping on twin-wall structure and flux pinning of YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals. **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 58, n. 10, p. 6645-6649, 1998.

[12] FIGUERAS, J.; PUIG, T. In-plane Mg doping in YBa2Cu3O7: influence on the superconducting anisotropy. **Supercond. Sci. Technol**., Bristol, v.13, n.7, p. 1067, 2000.

[13] SHLYK, L.; KRABBES, G. Melt-processed YBCO doped with Ca and Cd: comparison of superconducting properties. **Phys. C**, Amsterdam, v. 383, n. 1-2, p. 175-182, 2002.

[14] HEWITT, K. C.; CHEN, X. K. Hole concentration and phonon renormalization of the 340-cm-1 B1g mode in 2% Ca-doped $YBa_2Cu_3O_y$ (6.76<-y<-7.00). **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 69, n. 6, p. 064514-06522, 2004.

[15] AWANA, V.P.S.; NARLIKAR, A. V. Role of calcium in suppressing the superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 49, n. 9, p. 6353-6355, 1994.

[16] SCHLACHTER, S. I.; FIETZ, W. H. The effect of chemical doping and hydrostatic pressure on T_c of $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ single crystals. **Phys. C**, Amsterdam, v. 328, n. 1–2, p. 1–13, 1999

[17] SU, H.; WELCH, D. O. The effects of space charge, dopants, and strain fields on surfaces and grain boundaries in YBCO compounds. **Supercond. Sci. Techol.**, Bristol, v. 18, n. 1, p. 24-34, 2005.

[18] LONDON, F.; LONDON, H. The Electromagnetic Equations of the Superconductor. **Proceedings of the Royal Society A**, London, v. 149, n. 7, p. 71-88, Out. 1935.

[19] CAO, Y. et al. High-temperature superconducting YSr₂Cu₃O_{7.5} under pressure.
 Phys. Rev. B, Woodbury, v. 58, n. 17, p. 11201-1203, Nov. 1998.

[20] GINZBURG, V. L. LANDAU L. D. On the theory of superconductivity. Zh. Eksp. Teor. Fiz. v. 20, p. 1064-1082. 1950.

[21] CYROT, M.; PAVUNA, D. Introduction to superconductivity and high-T_c materials. World Scientific. 1992.

[22] YESHURUN, Y et al. Magnetic relaxation in high-temperature superconductors. **Rev. of Mod. Phys.** v. 68, n. 3, p. 911-949. 1996.

[23] VIEIRA, V. N. Efeitos das Substituições Químicas na Irreversibilidade Magnética e Magnetocondutividade do Supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. 2004. 230f. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[24] BERCHON, L. S. **Estudo de Irreversibilidades Magnéticas no Supercondutor Granular YBa₂Cu_{2,985}Fe**_{0,015}**O**_{7-δ}. 2013. 78f. Trabalho de Conclusão de Curso-Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

[25] KITTEL, C. Introduction to Solid State Physics, Editora John Wiley, 8^a ed.,2004.

[26] SARRAO J. et al. **Basic Reserch Needs For Supercondutivity**. Arlington, 2006.

[27] BLATTER, G.; FEIGEL'MAN, M. V. Vortices in high-temperature superconductors. **Rev. Mod. Phys.** v. 66, n. 4, p. 1125-1388, 1994.

[28] EBNER, C.; STROUD, D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: spin glass behavior. **Phys. Rev. B**, Wooldbury, v. 31, n. 1, p. 165-171, Jan. 1985.

[29] MÜLLER, K. A.; TAKASHIGE, M.; BEDNORZ, J. G. Flux trapping and superconductive glass state in La₂CuO_{4-y}: Ba. **Phys. Rev. Lett.**, Wooldbury, v. 58, n. 11, p. 1143-1146. Mar. 1987.

[30] FISHER, M. P. A. Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk hight- T_c oxides. **Phys. Rev. Lett.**, Wooldbury, v. 62, n. 12, p. 1415-1418, Mar. 1989.

[31] LINDEMANN, F. A. Molecular frequencies. **Phys. Zeitschr.**, Leipzig, v. 11, p. 609-612, July 1910.

[32] VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Effects of Zn and Mg in Cu sites of YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystals on the resistive transition, fluctuation conductivity and magnetic irreversibility. **Phys. Rev. B**, Wooldbury, v. 66, n. 22, p. 224506-11, Dec. 2002.

[33] VIEIRA, V. N.; SCHAF, J. Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in $YBa_{2-x}Sr_xCuO_{7-\delta}$ single crystals: Bose-glass and vortex glass features. **Phys. Rev. B**, Melville, v. 65, n. 14, p. 144531-9, Apr. 2002.

[34] CRISAN, M. Theory of superconductivity. **Singapore: World Scientific**, 1989. p. 13-23.

[35] GINZBURG, V. L. Superconductivity and superfluidity (What was done and what was not). **Physics-Uspekhi, Letchworth**, v. 40, n. 4, p. 407-432, April.1997.

[36] LOBB, C. J. Critical fluctuations in hight T_c superconductors. **Phys. Rev. B**, Wooldbury, v. 36, n. 7, p. 3930-3932, Sept.1987.

[37] GINZBURG, V.L. Some remarks on phase transitions of the second kind and the microscopic theory of ferroelectric materials. **Soviet Physics-Solid State**, New York, v.2, n.9, p. 1824-1834, Mar. 1961.

[38] VIEIRA, V.N.; PUREUR, P.; SCHAF, J. The effects of Sr and Ca on the magnetic irreversibility and fluctuation conductivity of YBCO-123. **Phy. C**, v. 353, p. 241-250, Oct. 2000.

[39] PINHEIRO, L. B. L. G. Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos do sistema supercondutor (Y-Er)Ba₂Cu₃O_{7-δ}. 2010. 147f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

[40] SALAMON, M. B. et al. XY-like critical behavior of the thermodynamic and transport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in magnetic fields near T_c. **Phys. Rev. B**, Wooldbury, v. 47, n. 9, p. 5520-5523, Mar. 1993.

[41] ASLAMAZOV, L. G., LARKIN, A. I. Effect of fluctuations on the properties of a superconductor above the critical temperature. **Sov. Phys.-Sol. Sta.**, New York, v. 10, n. 4, p. 875-880, Oct. 1968.

[42] VARLAMOV, A. A.The perculiarities of c-axis transport in the normal phase of hight-T_c materials. **II Nuevo Cimento**, Bologna, v. 16D, n. 10-11, p.1821-1826, Oct-Nov. 1994.

[43] MAKI, K. The critical fluctuations of the order parameter in type-II superconductors. **Progress of Theoretical Physics**, Kyoto, v. 39, n. 4, p. 897-906, Apr., 1968; THOMPSON, R. S. Microwave, flux flow, and fluctuations resistance of dirty type-II superconductors, **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 1, n. 1, p. 327-333, Jan. 1970.

[44] POMAR, A., RAMALLO, M. V., MOSQUEIRA, J. et al. Fluctuation-induced inplane conductivity, magnetoconductivity, and diamagnetism of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ single crystals in weak magnetic fields. **Phy. Rev. B**, Woodbury, v. 54, n. 10, p. 7470-7480, Sept. 1996.

[45] LAWRENCE, W. E., DONIACH, S. Theory of layer structure superconductors. In: KANDA, E. (Ed) **Proceedings of the twelfth international conference on low temperature physics**, 1970, Kyoto. Keigaku, Tokyo: Academic Press of Japan, 1971. p. 361.

[46] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSSI, S.; BEHNIA, K. Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Sol. State Comm**., v. 113, n. 1, p.23–27, 1999.

[47] HOHENBERG, P. C.; HALPERIN, B. I. Theory of dynamic critical phenomena. **Rev. of Mod. Phys.**, wooldbury, v. 49, n. 3, p. 435-480, July 1977.

[48] VIEIRA, V. N.; DIAS, F. T.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Effects of divalent impurities on the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. **Phys. B**, v. 404, p. 3109–3112, 2009.

[49] FISHER, D. S.; FISHER, M. P. A.; HUSE, D. A. Thermal fluctuations, Quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors. **Phys. Rev. B**, Woolbury, v. 43, n. 1, p. 130-159, Jan.1991.

[50] PUREUR, P.; COSTA, R. M.; RODRIGUES, P. Jr.; SCHAF, J.; KUNZLER, J. V. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 17, p. 11420-11425, May. 1993.

[51] JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; ANDRADE, A. V. C.; RODRIGUES, P.; CRUZ,
G. K.; LOPES, C. S.; SANTOS, M.; SOUSA, W. T. B. Analysis of fluctuation conductivity of polycrystalline Er_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductors. Bras. J. Phys., v. 39,n. 4, p. 667–672, 2009.

[52] AZAMBUJA, P.; RODRIGUES, P.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M. Conductivity fluctuations of polycrystalline Ag-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Bras. J. Phys.**, v. 40, n. 2, p. 195–200, 2010.

[53] JURELO, A. R.; RODRIGUES, P.; COSTA, R. M. Fluctuation-induced conductivity of polycrystalline $Er_{1-x}Tb_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Mod. Phys. Lett. B**, v. 23,n. 11, p. 1-9, 2009.

[54] HALPERIN, B. I.; LUBENSKY, T. C.; MA, SHANG-SHENG, M. First-order Phase transitions in superconductors and smectic-A liquid crystals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 32, n. 6, p. 292–295, 1974.

[55] FERREIRA, A. S.; CONTINENTINO, M. A., MARINO, E. C. Quantum effects on the competition between antiferromagnetism and superconductivity in heavy-fermion systems. **Sol. Sta. Comm.**, v. 130, p. 321–325, 2004.

[56] HINKOV, V.; BOURGES, P.; PAILHÈS, S.; SIDIS, Y.; IVANOV, A.; FROST, C. D.; PERRING, T. G.; LIN, C. T.; CHEN, D. P.; KEIMER, B. Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor. **Nature**, v. 3, p. 780–785, 2007.

[57] VIEIRA, V. N.; SCHAF, J.; PUREUR, P. Magnetic irreversibility limits of the Abrikosov and Josephson-flux dynamics in doped YBCO-123 superconductors. **Phys. C**, v. 354, p. 299-303, 2001.

[58] KAWAMURA, H.; LI, M. S. Chiral Glass: A New Equilibrium Phase of Ceramic High-T_C Superconductors. **J. of the Phys. Soc. of Japan**, v. 66, n. 7, 2110–2122, 1997.

[59] ROSENBLATT, J. et al. Coherence in 3D networks: application on high-T_c superconductors. **Phys. B**, Amsterdam, v. 152, n. 1/2, p. 95-99, Aug. 1988.

[60] WENGEL, C.; YOUNG, A. P. Common universality class for the threedimensional vortex glass and chiral glass. **Phys. Rev. B**, v. 56, n. 10, p. 5918-5924, 1997.

[61] FABRIS, F. W. Efeitos de Ordenamento Chiral em Supercondutores e Sistemas Magnéticos Desordenados. 2004. 176f. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

[62] OLSON, T.; YOUNG, A. P. Finite temperature ordering in three-dimensional gauge glass. **Phys. Rev. B**, Melville, v. 61, n. 18, p. 12467-12473, May. 2000.

[63] SALAMON, M. B.; SHI, J.; OVEREND, N.; HOWSON, M. A. XY-like criticalbehavior of the thermodynamic and transport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ in magnetic fields near T_c. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 9, p. 5520, 1993.

[64] KÖTZLER, J.; KAUFMANN; NAKIELSKI, G.; BEHR, R.; ASSMUS, W. Anisotropic dynamical scaling near the vortex-glass transition of twinned YBa₂Cu₃O_{7- δ}. **Phys. Rev. Lett.**, v. 72, n. 13, p. 2081-4, 1994.

[65] BEYERS, R. et al. Crystallography and microstructure of $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ a perovskite-based superconducting oxide. **App. Phys. Lett.**, v. 50, n. 26, p. 1918-1920. 1987.

[66] JORGENSEN, J. D. et al. Structural properties of oxygen-deficient YBa₂Cu₃O_{7-δ}.
 Phys. Rev. B, Woodbury, v. 41, n. 4, p. 1863-1877, Feb. 1990.

[67] JORGENSEN, J. D. Defects and superconductivity in the copper oxides. **Phys. Today.**, Woodbury, v. 44, n. 6, p. 34-40, June 1991.

[68] BÖTTER, G. et al. Ca substitution in RBa₂Cu₃O_{7- δ} (R=Y, Er; δ < 0.15): The influence on structure and superconductivity. **Phys. B**, v. 234-236, p. 843-845, 1997.

[69] BÖTTER, G. et al. The influence of Ca doping on the crystal structure and superconductivity of orthorhombic YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 8, p. 8889-8905, 1996.

[70] LIAROKAPIS, E.; PALLES, D.; LAMPAKIS, D.; BÖTTGER, G.; CONDER, K.;
KALDIS, E. Phase separation in fully oxygenated Y_{1-y}Ca_yBa₂Cu₃O_x compounds. **Phys. Rev. B**, v. 71, n. 13, p. 014303-014314, Apr. 2008.

[71] CHEN, C.; WONDRE, F. Crystal growth and superconducting properties of (Y,Ca)Ba₂Cu₃O_{7- δ} with BaF₂ additive. **Phys. C**, Amsterdam, v. 341-348, n. 1 p. 589–592, 2000.

[72] MAREZIO, M.; LICCI, F.; GAUZZI, A. Chemical pressure for optimizing T_c in a given superconducting system. **Phys. C**, Amsterdam, v. 337, n.1/4, p. 195-199, July 2000.

[73] CAVA, R. J. et al. Structural anomalies oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient Ba₂YCu₃O_x. **Phys. C**, Amsterdam, v. 165, n. 5/6, p. 419-433, Feb. 1990.

[74] VEAL, B. W.; KWOK, W. K.; UMEZAWA, A. Superconductivity in YBa_{2-x}Sr_xCu₃O7-y. **App. Phys. Lett.**, Woodbury, v. 51, n. 4, p. 279-281, May 1987.

[75] GALLO, C. F. et al. Local structure distortion in a YBa_{2-0,52}Sr_{0,52}Cu₃O₇ superconductor. **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 39, n. 4, p. 2788-2791, Feb. 1989.

[76] VIEIRA, V. N.; SCHAF, J. Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ single crystals: Bose-glass and vortex-glass features. **Phys. Rev. B**, v. 65, n. 14, p. 144531-9, Apr. 2002.

[77] VIEIRA, V. N.; RIEGEL, I. C.; SCHAF, J. Granular superconductivity in a Cadoped YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystal: Role of divalent impurities and the effect of applied fields on the grain coupling. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 024518-7, July 2007. [78] H. A. BLACKSTEAD, J. D. DOW. Role of Ba-site Pr in quenching superconductivity of $Y_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_x$ and related materials. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 17, p. 11830-11837, May 1995.

[79] H. A. BLACKSTEAD, J. D. DOW, D. B. CHRISEY, J. S. HORWITZ, M. A. BLACK, P. J. McGinn, A. E. Klunzinger, P. B. Pullin. Observation of superconductivity PrBa₂Cu₃O₇. Phys. Rev. B, v. 54, n. 9, p. 6122-6125, Sept. 1996.

[80] POMAR, A.; DÍAZ, A.; RAMALLO, M. V.; TORRÓN, C.; VIEIRA, J. A.; VIDAL, F. Measurements of the paraconductivity in the a-direction of untwinned YBa₂Cu₃O_{7- δ} single crystal. **Phy. C**, North-Holland, v. 218, p. 257-271, July 1993.

[81] MENDONÇA, A. P. A. Os Efeitos da Desordem Química na Energia Cinética de Condensação dos Pares de Cooper no Supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-δ}. 2013. 142f. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2013.

[82] GHOSH, A. K.; BANDYOPADHYAY, S. K.; BARAT, P.; SEN, P.; BASU, A. N. Fluctuation-induced conductivity of polycrystalline $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Phy. C**, v. 264, p. 255-260, Apr. 1996.

[83] KAISER, D. L. et al. Growth and microstructure of superconducting YBa₂Cu₃O_x single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 85, n. 4, p. 593-598. 1987.

[84] KEESTER, K. L.; HOUSLEY, R. M.; MARSHALL, D. B. Growth and characterization of large YBa₂Cu₃O_{7-x} single crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 91, n. 3, p. 295-301. 1988.

[85] LIN, C. T. et al. Growth of large and untwinned single crystal of YBCO. Phys. C,
v. 195, n. 3/4, p. 291-300. 1992.

[86] ROUTBORT, J. L.; ROTHMAN, S. J. Oxygen diffusion in cuprate superconductors. **Journal of Applied Physics**, v. 76, n. 10, p. 5615-5628. 1994.

[87] CONDER, K.; KRUGER, C. Low temperature (< 325 °C) chemical diffusion of oxygen in the orthorhombic YBa₂Cu₃O_x. **Phys. C**, v. 269, n. 1/2, p. 92-98. 1996.

[88] GANGNOM, R.; OUSSENA, M.; AUBIN, M. Growth of large YBa₂Cu₃O_{7-x} crystals in the presence of a temperature gradient. **Journal of Crystal Growth**, v. 114, n. 1/2, p. 186-190. 1991.

[89] Manual do PPMS, disponível em:

http://web.njit.edu/~tyson/PPMS_Documents/PPMS_Manual/

[90] SARRAO J. et al. **Basic Reserch Needs For Supercondutivity**. Arlington, 2006.

[91] FIETZ, W. A.; WEBB, W. W. Hysteresis in superconducting alloys temperature and field dependence of dislocation pinning in niobium alloys. **Phys. Rev.**, Woodbury, v. 178, n. 2, p. 657-667, Feb. 1969

[92] KOUVEL, J.C.; FISHER, M. E., Detailed magnetic behavior of neckel near Its Curie point. **Phys. Rev.**, New York, v. 136, n. 6A, p. 1626-1632, Dec. 1964.

[93] FRIEDMANN, T. A.; RICE, J. P.; GIAPINTZAKIS, J.; GINSBERG, D. M. In-plane paraconductivity in a single crystal of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **Phys. Rev. B**, v. 39, n.7, p. 4258-4266, Nov. 1988.

[94] ZIPPELIUS, A. Critical dynamics of spin-glasses. **Phys. Rev. B**, v. 29, n. 5, p. 2717-2723, Mar. 1984.

[95] DAEUMLING, J. M. et al., Oxygen-defect flux pinning, anomalous magnetization and intra-grain granularity in YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **Nature**, v. 346, p. 332-335, 1990.