



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

**MATEUS BIGOLIN LORENZON**

*O Efeito da Dopagem com Lacunas na Densidade de Energia  
Cinética de Condensação do supercondutor*

*$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*

Pelotas  
2022

**MATEUS BIGOLIN LORENZON**

*O Efeito da Dopagem com Lacunas na Densidade de  
Energia Cinética de Condensação do supercondutor*

*$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$*

**Dissertação submetida ao Programa de  
Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal de Pelotas, como  
requisito parcial a obtenção do título de  
Mestre em Física**

**Orientador: Valdemar das Neves Vieira  
Co-Orientador: Fábio Teixeira Dias**

**Pelotas  
2022**

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas  
Catalogação na Publicação

L869e Lorenzon, Mateus Bigolin

O efeito da dopagem com lacunas na densidade de energia cinética de condensação do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  / Mateus Bigolin Lorenzon ; Valdemar das Neves Vieira, orientador ; Fábio Teixeira Dias, coorientador. — Pelotas, 2022.

135 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Densidade de energia cinética de condensação. 2. Sobredopagem de lacunas. 3. Pseudogap. I. Vieira, Valdemar das Neves, orient. II. Dias, Fábio Teixeira, coorient. III. Título.

CDD : 531.643

# Mateus Bigolin Lorenzon

Título: O Efeito da Dopagem com Lacunas na Densidade de Energia Cinética de Condensação do supercondutor


$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Dissertação de Mestrado aprovada, como requisito parcial, para a obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas

Data da Defesa: 09 de setembro de 2022

## Banca examinadora:

Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira



---

IFM/UFPel

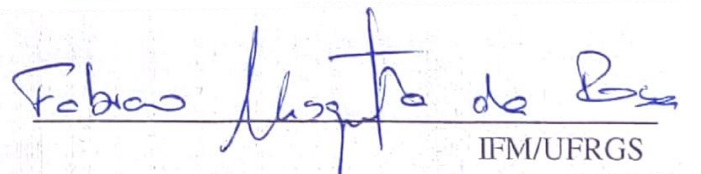
Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim



---

IFM/UFPel

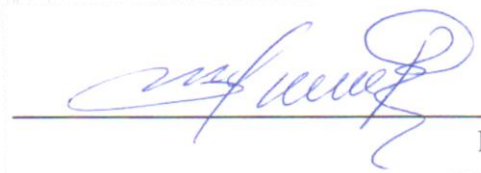
Prof. Dr. Fabiano Mesquita da Rosa



---

IFM/UFRGS

Prof. Dr. Willian Edgardo Alayo Rodriguez



---

IFM/UFPel

## **Agradecimentos**

Ao professor Valdemar, pelos vários anos de companheirismo e aprendizado que me proporcionou ao aceitar ser meu orientador.

Ao professor Fábio, pelas discussões e orientações promovidas como co-Orientador.

A UFRGS, por me permitir a utilização do espaço físico e equipamentos necessários para a realização das medidas experimentais deste trabalho.

Ao curso de Pós-Graduação em Física da UFPel, pelo acolhimento e ensinamento dos professores, bem como pelo fomento a pesquisa e disponibilização de suas instalações.

Aos amigos que fiz em Pelotas, pelos diversos excelentes momentos de descontração e estudo que me proporcionaram.

Aos amigos de Barão de Cotegipe, os quais eu levo comigo desde sempre.

Aos pais e irmão, Orides, Delair e Lucas, por incentivar o estudo e proporcionar suporte emocional e financeiro.

A Luana, pela família que construímos e por tudo que já passamos.

Aos órgãos de fomento: CNPQ, CAPES e FAPERGS, pelo apoio financeiro ao desenvolvimento deste trabalho.

## Resumo

Resultados experimentais de magnetização DC foram obtidos e analisados com o objetivo de pesquisar os efeitos da sobredopagem de portadores de carga ( $p > 0,16$ ) sobre a densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper ( $E_K$ ) de amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ). Os monocristais empregados nesse estudo foram crescidos através do emprego da técnica de auto-fluxo. Eles apresentam estrutura ortorrômbica e exibem temperatura de transição supercondutora [ $T_C(p)$ ] condizente com o reportado para este composto na literatura. O comportamento de  $E_K$  em função de  $T$ ,  $\mu_0H$  (intensidade de campo magnético), e  $p$  foi determinado a partir do emprego do Teorema do Virial da Supercondutividade (TVS) ( $E_K = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ ) aos dados de magnetização ( $M$ ) obtidos a partir da realização de medidas de magnetização DC em função de  $T$  e  $\mu_0H$ , onde os procedimentos “zero field cooled” [ $M_{ZFC}(T)$ ] e “field cooled cooling” [ $M_{FCC}(T)$ ] foram empregados. O perfil apresentado pelos dados de  $E_K$  versus  $T$  se mostrou comum para todas as amostras pesquisadas, ou seja, exibem um aumento significativo da intensidade de  $E_K$  na medida em que  $T$  diminui a partir de  $T < T_C$ . Este comportamento por parte de  $E_K$  versus  $T$  em função de  $\mu_0H$  é justificado fisicamente através da aplicação do conceito do parâmetro de ordem supercondutor e sua dependência em função de  $T$  e  $\mu_0H$ . Por outro lado, a fraca dependência em função de  $\mu_0H$  apresentada pelos dados de  $E_K$  versus  $T$ , no intervalo de  $T \geq T_{IRR}(\mu_0H)$ , observada para todas as amostras pesquisadas, está associada a manutenção do comportamento 3d por parte da rede de vórtices nos monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ). A ocorrência de um máximo, em torno de  $p \sim 0,17$ , tanto para os dados de  $E_K$  quanto para os de  $\rho_S$ , ambos em função de  $p$ , nas amostras monocristalinas pesquisadas, pode ser compreendido como a manifestação de uma transição do tipo van Hove, cuja ocorrência vem sendo sistematicamente observada no comportamento da DOS (“density of states”) no estado sobredopado de  $p$  ( $p > 0,16$ ) de diferentes HTSC (“High Temperature Superconductors”). A ocorrência desse comportamento pode ser um indicativo da supressão do estado de “pseudogap” (PG) em relação a fase supercondutora (SC) no regime sobredopado de  $p$  ao longo do diagrama  $T$  versus  $p$  dos HTSC.

## Abstract

Experimental results of DC magnetization were obtained and analyzed in order to investigate the effects of overdoping of charge carriers ( $p > 0,16$ ) on the kinetic energy density of condensation of Cooper pairs ( $E_K$ ) of single crystals samples of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ). The single crystals used in this study were grown using the self-flux technique. They present an orthorhombic structure and display a superconducting transition temperature [ $T_C(p)$ ] consistent with that reported for these compounds in the literature. The behavior of  $E_K$  as a function of  $T$ ,  $\mu_0H$  (magnetic field intensity), and  $p$  was determined using the Superconductivity Virial Theorem (TVS) ( $E_K = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ ) on the magnetization data ( $M$ ) obtained from the measurements of DC magnetization as a function of  $T$ , and  $\mu_0H$ , where the zero field cooled [ $M_{ZFC}(T)$ ] and field cooled cooling [ $M_{ZFC}(T)$ ] procedures were used. The profile presented by the  $E_K$  versus  $T$  data proved to be common for all the samples studied, in other words, they show a significant increase in the  $E_K$  intensity as  $T$  decreases, from  $T < T_C$ . The  $E_K$  versus  $T$  behavior as a function of  $\mu_0H$  is physically justified by the superconducting order parameter concept and its dependence as a function of  $T$  and  $\mu_0H$ . On the other hand, the  $E_K$  versus  $T$  data weak dependence as a function of  $\mu_0H$ , in the  $T \geq T_{IRR}(\mu_0H)$  range, observed for all samples surveyed, is associated with the maintenance of the 3d vortex lattice behavior in the single crystals of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ). The identification of a maximum ( $p \sim 0,17$ ) at  $E_K$  and  $\rho_s$  data as a function of  $p$ , in the investigated single crystals, can be understood as the van Hove transition signature, whose occurrence has been systematically observed in the DOS (density of states) behavior of different HTSC (high temperature superconductors) at their overdoped state of  $p$  ( $p > 0,16$ ). The manifestation of it probably is associated with the pseudogap (PG) state suppression as compared to the superconducting phase (SC) in the overdoped regime of  $p$  along the  $T$  versus  $p$  diagram of the HTSC.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Comportamento da resistência elétrica em função da temperatura do mercúrio metálico. ....	18
<b>Figura 1.2</b> Representação esquemática do efeito Meissner. ....	19
<b>Figura 1.3</b> Esquematização da interação atrativa entre dois elétrons através da rede cristalina. ....	20
<b>Figura 1.4</b> Penetração do campo magnético através da superfície de um supercondutor. ....	21
<b>Figura 1.5</b> Idealização do comportamento espacial do parâmetro de ordem supercondutor em uma interface N-S. ....	22
<b>Figura 1.6</b> Diagrama $H$ versus $T$ de supercondutores tipo I e II. ....	24
<b>Figura 1.7</b> Estrutura idealizada dos vórtices de supercorrentes. ....	25
<b>Figura 1.8</b> Rede de vórtices em um supercondutor do tipo II. ....	27
<b>Figura 1.9</b> Diagrama $H$ versus $T$ de um supercondutor do tipo II, com destaque para a LIM. ...	28
<b>Figura 1.10</b> Medidas de magnetização ZFC e FCC em função de $T$ , onde $T_C$ e $T_{IRR}$ encontram-se em destaque. ....	29
<b>Figura 1.11</b> Comportamento da diferença de densidade de energia livre, $f_s - f_n$ em função de $\psi$ para $T > T_C$ e $T < T_C$ . ....	31
<b>Figura 1.12</b> Comportamento da densidade de estados eletrônicos de um supercondutor, $g(E)$ em $T = 0$ . ....	33
<b>Figura 1.13</b> Medidas de ARPES para uma amostra de Bi-2212 subdopada em $p$ para diferentes regiões da zona de Brillouin. ....	34
<b>Figura 1.14</b> A evolução da superfície de Fermi em função da temperatura para uma amostra de Bi-2212 subdopada em $p$ . ....	35
<b>Figura 1.15</b> Comportamento do gap de amostras de Bi-2212 em função da temperatura, região da zona de Brillouin e concentração de portadores. ....	36
<b>Figura 1.16</b> Curvas de dispersão de energia de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ . ....	37
<b>Figura 1.17</b> Curvas de dispersão de energia ao longo das simetrias $\Gamma$ -Y (a) e Y-S (b) para uma amostra de Y124. ....	38
<b>Figura 1.18</b> Estrutura da banda de energia ao longo das simetrias $\Gamma$ -Y (a) e Y-S (b) para uma amostra de Y124. ....	38
<b>Figura 1.19</b> Comportamento de $E_K(H, T)$ para amostras monocristalinas de Y123. ....	42
<b>Figura 1.20</b> Comportamento de $E_K(H, T)$ para amostras monocristalinas de Bi-2212. ....	43



<b>Figura 1.21</b> Comportamento de $E_K/\mu_0H$ versus $\mu_0H$ para monocristais de Y123 puro e dopados com Sr e Ca.....	46
<b>Figura 1.22</b> Comportamento de $H_{C2}/2k^2$ versus $T$ para monocristais de Y123 puro e dopados com Sr e Ca.....	47
<b>Figura 1.23</b> Anisotropia planar do campo crítico superior, $B_{C2}$ , de um monocristal de Y123 ....	47
<b>Figura 1.24</b> Comportamento de $E_K/\mu_0H$ versus $\mu_0H$ para amostras monocristalinas de Bi-2212 com diferentes valores de $p$ .....	49
<b>Figura 1.25</b> Comportamento da densidade de superfluido, $\rho_s$ , em função de $p$ para amostras monocristalinas de Bi-2212 .....	50
<b>Figura 2.1</b> Estrutura cristalina da fase ortorrômbica do Y123.....	52
<b>Figura 2.2</b> Fração de Ca incorporada pelos monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	53
<b>Figura 2.3</b> O comportamento de $T_C$ em função da quantidade de oxigênio no composto Y123.	54
<b>Figura 2.4</b> O comportamento de $T_C$ em função da quantidade de oxigênio para amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de Ca ( $x$ ).....	55
<b>Figura 2.5</b> O comportamento de $T_C$ em função da quantidade de Ca para compostos $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes níveis de oxigenação. ....	56
<b>Figura 2.6</b> Valores de $T_{C,MAX}$ em função da concentração de Ca para e policristais do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	57
<b>Figura 2.7</b> Valores de $T_C/T_{C,MAX}$ em função da quantidade de lacunas para diversos HTSC. ....	58
<b>Figura 2.8</b> O comportamento do poder termoelétrico a temperatura ambiente versus $p$ e $T_C/T_{C,MAX}$ para diversos HTSC.. ..	59
<b>Figura 2.9</b> O parâmetro de “band valence sum” em função da oxigenação para amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando $x = 0$ e $x = 1$ .....	60
<b>Figura 2.10</b> O comportamento de $T_C/T_{C,MAX}$ versus $p$ para monocristais de Y123 supdopados e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sobredopados.....	61
<b>Figura 2.11</b> Diagrama de fase esquemático para HTSC representado através do comportamento de $T$ versus $p$ . ....	62
<b>Figura 2.12</b> O comportamento de $T_C(p)$ e $E_g(p)/k_b$ versus $p$ para amostras de Y123 e La214.. ..	64
<b>Figura 2.13</b> O comportamento do parâmetro $\Delta$ em função da densidade de portadores, $p$ , para diferentes monocristais de Bi-2212... ..	64
<b>Figura 2.14</b> O comportamento de $\Delta$ e $T_C^*$ versus $p$ para filmes finos (TFY) e monocristais (SC) de Y123 puro e dopado com Ca.....	65
<b>Figura 2.15</b> A temperatura de transição, $T_C$ , em função da taxa de despolarização de muon-spin, $\sigma$ , para diversos supercondutores policristalinos.. ..	67

<b>Figura 2.16</b> Valores de $T_C$ versus $\sigma$ ( $T \sim 0$ ) para supercondutores da família Y123 subdopados e sobredopados.....	68
<b>Figura 2.17</b> A dependência de $\sigma_0$ em relação à $p$ , para amostras de $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com substituição parcial de átomos de Cu por átomos de Zn.....	70
<b>Figura 2.18</b> Valores de $E_g$ , $T_C$ e $U_0$ determinadas a partir de medidas de capacidade térmica em uma amostra de $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	71
<b>Figura 2.19</b> O comportamento de $T_C$ , $T_{IRR}$ (5T) e $J_C$ (2T, 10K e 20K) em função de $p$ de amostras policristalinas de $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	73
<b>Figura 3.1</b> Tratamento térmico utilizado no crescimento dos monocristais. ....	76
<b>Figura 3.2</b> Tratamento térmico utilizado durante o processo de oxigenação das amostras.....	77
<b>Figura 3.3</b> Diagrama esquemático dos componentes de um difratômetro de raios-X.....	79
<b>Figura 3.4</b> Magnetômetro SQUID localizado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo (LMS) da UFRGS.....	81
<b>Figura 3.5</b> Componentes do magnetômetro SQUID.....	82
<b>Figura 3.6</b> O comportamento da $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ , com indicação do sentido no qual ocorre o registro da medida, para a amostra CA0 quando $H = 100$ e foi aplicado paralelamente ao eixo $c$ do monocristal.....	85
<b>Figura 4.1</b> Imagem obtida a partir do microscópio FIB para um dos monocristais. ....	87
<b>Figura 4.2</b> Difratograma de raios-X obtido para as amostras monocristalinas.....	89
<b>Figura 4.3</b> Magnetização $M_{ZFC}$ para $H = 0,01$ kOe aplicado ao longo do eixo $c$ para todas as amostras. ....	92
<b>Figura 4.4</b> O comportamento de $M(T)/M(72K)$ versus $T$ para as amostras dopadas.....	93
<b>Figura 4.5</b> O comportamento da temperatura de transição otimizada, $T_c$ , em função da concentração de cálcio, Ca, de amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . ....	94
<b>Figura 4.6</b> Temperatura de transição normalizada, $T_c/T_{cmax}$ , em função da concentração de lacunas, $p$ , de amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . ....	95
<b>Figura 4.7</b> O comportamento da magnetização $M_{ZFC}$ versus $T$ para cada uma das amostras deste trabalho quando $1kOe \leq H \leq 50kOe$ foram aplicados ao longo do eixo $c$ .....	97
<b>Figura 4.8</b> O comportamento de $E_K(H,T)$ em função de $T$ para cada uma das amostras deste trabalho.....	100
<b>Figura 4.9</b> O comportamento de $E_K(H,T)$ em função de $T/T_c$ para cada uma das amostras deste trabalho.....	101
<b>Figura 4.10</b> A função de escala do modelo 3d-LLL obtida para todas as amostras deste trabalho, quando $1T \leq \mu_0H \leq 5T$ são utilizados.....	104

<b>Figura 4.11</b> O comportamento de $E_K(H, T_{IRR})$ obtido para cada valor de $\mu_0 H$ aplicados paralelamente ao eixo $c$ , em função de $T/T_C$ para as amostras.....	106
<b>Figura 4.12</b> O comportamento de $E_K(T, B)$ para amostras monocristalinas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+s}$ em função de $p$ para $B = 0,5\text{T}$ e $T = 0,9T_C$ .....	107
<b>Figura 4.13</b> O comportamento de $E_K(H, T)$ em função da concentração de lacunas, $p$ , para diferentes valores de $T/T_C$ .....	108
<b>Figura 4.14</b> O comportamento de $T_C(0)$ , $T_C(5\text{T})$ , $T_{IRR}(5\text{T})$ e $E_{K,MAX}(5\text{T})$ versus $p$ para todas as amostras monocristalinas deste trabalho.....	110
<b>Figura 4.15</b> O comportamento de $E_K/\mu_0 H(H, T)$ para todas as amostras, para $1\text{T} < \mu_0 H < 5\text{T}$ aplicados na configuração $H // c$ . .....	113
<b>Figura 4.16</b> O comportamento de $T_C(\mu_0 H)$ para a amostra CA0 e o fit linear que fornece a declividade de $H_{C2}(T)$ ( $dH_{C2}/dT$ ). .....	114
<b>Figura 4.17</b> Representação esquemática dos vórtices desacoplados dentro dos planos de $\text{Cu-O}_2$ e acoplados entre planos de $\text{Cu-O}_2$ adjacentes .....	118

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> Parâmetros estruturais do sistema $Y_{1-x}Ba_2Ca_xCu_3O_{7-\delta}$ em função da proporção de $Ca/(Ca + Y)$ . .....	54
<b>Tabela 4.1</b> Volumes das amostras deste trabalho . .....	88
<b>Tabela 4.2</b> Parâmetros de rede $c$ calculado para as amostras monocristalinas $Y_{1-x}Ba_2Ca_xCu_3O_{7-\delta}$ . .....	90
<b>Tabela 4.3</b> A temperatura crítica de transição, $T_C$ , e a concentração de lacunas para as amostras monocristalinas deste trabalho .....	95
<b>Tabela 4.4</b> O valor do parâmetro de Ginzburg-Landau, $k$ , de cada uma das amostras.....	115

# Sumário

Introdução.....	
Capítulo 1 – Aspectos gerais do comportamento da Densidade de Energia Cinética de Condensação de supercondutores do tipo II.....	18
1.1. Materiais supercondutores .....	18
1.2. Supercondutores do tipo II.....	23
1.3. A linha de Irreversibilidade Magnética (LIM).....	26
1.4. A Teoria de Ginzburg-Landau .....	30
1.5. O Gap Supercondutor e o Pseudogap.....	32
1.6. A densidade de Energia Cinética de Condensação Supercondutora e o Teorema do Virial .....	39
1.7. O Comportamento da Densidade de Energia Cinética de Condensação na Aproximação de Abrikosov.....	44
1.8. O Comportamento da Densidade de Energia Cinética de Condensação na Aproximação de London .....	48
Capítulo 2 – O Composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	51
2.1. Propriedades estruturais .....	52
2.2. O Comportamento da Temperatura Crítica de Transição, $T_C$ .....	54
2.3. O Cálculo da Concentração de Portadores ( $p$ ) em Função da Substituição Parcial de Y por Ca no Y123 .....	58
2.4. O Comportamento da Energia de Condensação do Estado Supercondutor em Função da Concentração de Lacunas .....	61
2.4. O comportamento das densidades de energia de condensação e superfluido em função da concentração de portadores nos HTSC .....	66
Capítulo 3 – Técnicas e Procedimentos Experimentais.....	75
3.1. Produção das Amostras.....	75
3.2. Processos de Caracterização Estrutural.....	78
3.2.1. Difração de Raios-X.....	79
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	80

3.3. Procedimentos Experimentais Empregados na Caracterização Magnética .....	80
3.3.1. SQUID .....	81
3.3.2. Medidas de Magnetização DC .....	83
Capítulo 4 – Resultados Experimentais: Análises e Discussões .....	86
4.1 Caracterização estrutural .....	86
4.1.1. Microscopia eletrônica de varredura (SEM) .....	87
4.1.2. Difração de raios-X .....	88
4.2 Medidas de magnetização DC .....	91
4.2.1. O comportamento da temperatura crítica de transição, $T_C$ .....	91
4.2.2. O comportamento de $T_C/T_{C,MAX}$ versus $p$ .....	94
4.2.3. O comportamento de $M_{ZFC}(T)$ .....	96
4.2.4. A densidade de energia cinética, $E_K(T,H)$ .....	99
4.2.5. A densidade de energia cinética na aproximação de Abrikosov: a determinação de $\kappa$ (parâmetro G L) .....	112
4.3 Discussão dos Resultados .....	116
4.3 Conclusões .....	123
Apêndice A: O Teorema Virial da Supercondutividade .....	125

## Introdução

A partir da descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), ocorre um intenso esforço da comunidade científica para elucidar o comportamento da supercondutividade nestes materiais. Além de apresentarem, caracteristicamente, altos valores de temperatura crítica ( $T_C$ ), os HTSC possuem outras particularidades intrigantes, como por exemplo, o fenômeno de pseudogap (PG). A origem desse e seu inter-relacionamento com a supercondutividade nos HTSC têm sido amplamente estudados neste período.<sup>[1,2]</sup>

O PG pode ser caracterizado a partir da observação de uma diminuição da densidade de estados em torno da energia de Fermi, a qual ocorre abaixo de uma determinada temperatura  $T^*$ , onde  $T^* \gg T_C$  para o regime subdopado de lacunas, mas apresenta valores da mesma magnitude de  $T_C$  no regime sobredopado.

O fenômeno do PG é bem estabelecido e aceito do ponto de vista experimental, entretanto, sua origem ainda gera discussões. Enquanto resultados de condutância por tunelamento defendem que o PG é originário da pré-formação de pares de Cooper acima de  $T_C$ ,<sup>[3]</sup> medidas de transporte eletrônico ARPES<sup>[4]</sup> associam a sua origem a sua coexistência com a fase supercondutora, interpretação que é corroborada por resultados de espalhamento de nêutrons.<sup>[5]</sup> Algumas das conjecturas citadas nas referências anteriores indicam a possibilidade de o fenômeno do PG ser originado a partir do estabelecimento de correlações do tipo antiferromagnética,<sup>[6]</sup> o que vai em encontro aos resultados obtidos em medidas de espalhamento de nêutrons polarizados,<sup>[7]</sup> os quais revelam ocorrência de excitações magnética em  $T \sim T^*$ .

Em virtude do que foi dito no parágrafo anterior, verifica-se que diversas técnicas experimentais vêm sendo empregadas no estudo do PG com o propósito de obter resultados os quais possam colaborar para a elucidação deste fenômeno nos HTSC. Uma das técnicas empregadas para se obter informações a respeito do comportamento da DOS no nível de Fermi e da possível manifestação do fenômeno do PG é a susceptibilidade magnética. Por outro lado, o emprego da técnica de efeito Hall também é de grande importância, uma vez que o comportamento não usual do coeficiente Hall, em função da temperatura, fornece informações relevantes sobre a caracterização do fenômeno do PG.

As técnicas descritas no parágrafo anterior se aplicam para a obtenção de informações sobre a origem do PG a partir do estudo do comportamento de propriedades elétricas e magnéticas na fase normal de supercondutores, entretanto, informações sobre a origem do PG também podem ser obtidas a partir da fase supercondutora do material em questão. Uma das maneiras de realizar isto é a partir da determinação do comportamento de  $E_K(T,B)$  a partir da realização de medidas de magnetização DC.

O estudo do comportamento de  $E_K(T,B)$  na fase supercondutora mostra-se uma ferramenta útil para o fornecimento de uma descrição detalhada das propriedades do estado supercondutor dos HTSC, pois permite a obtenção de informações a respeito do pareamento dos pares de Cooper e da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor. O estabelecimento de uma possível correlação com a concentração de portadores e o fenômeno do PG, proporcionado por esta técnica, amplia a perspectiva dos estudos existentes nesta área.

Recentemente, um estudo experimental de magnetização DC explorando o comportamento de  $E_K(T,B)$  em função de  $p$ , nas proximidades da transição supercondutora de monocristais de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , apontou a existência de um máximo para  $E_K(T,B)$  quando  $p \sim 0,18$  é atingido.<sup>[8]</sup> A obtenção desse resultado permitiu que se estabelecesse uma associação deste resultado como um indicativo de que o fechamento do PG imediatamente antecederia a o estabelecimento de um provável ponto crítico quântico (QCP), na região de sobredopagem ( $p \geq 0,16$ ) de portadores para este HTSC.

O resultado anterior é relevante, pois, associado a outros, obtidos com as técnicas de susceptibilidade magnética, efeito Hall e magnetoresistência, todas empregadas na fase normal ( $T > T_C$ ) dos supercondutores em questão, indicam que a origem do PG está associada a excitações de natureza magnética e não a pré-formação de pares de Cooper acima de  $T_C$ .

De forma similar, um estudo experimental da energia de condensação supercondutora,  $U_0$ , energia de pseudopag,  $E_g$ , e  $T_C$  todos em função de  $p$ , para uma amostra de  $\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,<sup>[9]</sup> identificou a ocorrência de um máximo por parte de  $U_0$  ocorrendo simultaneamente ao fechamento do PG, na região sobredopada em lacunas ( $p \sim 0,19$ ).

Desta forma, baseado nas premissas anteriores, neste trabalho foi proposta a realização de um estudo experimental onde o comportamento de  $E_K$  foi pesquisado em função da concentração de portadores nos supercondutores monocristalinos do composto  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com valores de  $x = 0; 0,025; 0,01; 0,02; 0,05$  e  $0,1$ . A variação da concentração de lacunas em regimes subdopados, sobredopados e ótimo se deu em função dos montantes de ítrio substituído por cálcio na estrutura do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

O estudo experimental em questão foi o de magnetização reversível com campos magnéticos aplicados com magnitudes de até 50kOe, aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico  $c$ , e  $E_K(T,B)$  foi obtido a partir da aplicação do teorema virial da supercondutividade (TVS). Além de proporcionar uma idealização do comportamento do pseudogap em função de  $p$ , o estudo de  $E_K(T,B)$  também fornecerá informações relevantes sobre o comportamento do mecanismo de pareamento e da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor, bem como do comprimento de coerência ( $\xi$ ) e, a partir das medidas de magnetização DC, informações acerca da temperatura crítica de transição  $T_C(p)$ ,  $T_{IRR}(H)$ , do



comportamento das flutuações magnéticas nas proximidades de  $T_C$  e do campo crítico superior dos supercondutores pesquisados.

Dessa maneira, a presente dissertação está estruturada da seguinte maneira:

No capítulo 1, é realizada uma revisão dos conceitos básicos da supercondutividade, em particular aqueles relacionados ao TVS, de modo a fornecer o alicerce teórico necessário para a formulação, a análise e a interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

No capítulo 2, as características microestruturais e supercondutoras do sistema  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  são apresentadas, bem como são discutidos os principais efeitos que a dopagem química provoca nestas. Nesse trabalho, a dopagem resulta na introdução de lacunas no sistema ao substituir átomos de Y por átomos de Ca. Além disso, também é apresentado o comportamento do PG em função de  $p$  listados na literatura para alguns cupratos supercondutores.

No capítulo 3, são detalhados os métodos experimentais realizados tanto para a produção dos monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , para  $x = 0; 0,025; 0,01; 0,02; 0,05$  e  $0,1$ , bem como para a caracterização estrutural, obtida a partir das técnicas de difração de raios-X e microscopia de varredura eletrônica (SEM), e magnética desses, obtida a partir de medidas de magnetização DC.

No capítulo 4, são apresentados, analisados e discutidos os resultados obtidos para a caracterização microestrutural e magnética, empregando as técnicas experimentais descritas nos capítulos anteriores, bem como do comportamento da densidade de energia cinética de condensação  $E_K(T,B)$  em função do conteúdo de dopante, e os indicativos da correlação desta com o fenômeno de PG.

## Capítulo 1

### Aspectos gerais do comportamento da Densidade de Energia Cinética de Condensação de supercondutores do tipo II

Neste capítulo serão introduzidas as propostas teóricas compreendidas como necessárias para a promoção da fundamentação e compreensão do tema densidade de energia cinética de condensação supercondutora,  $E_K$ , em supercondutores do tipo II. Desta forma, conceitos introdutórios sobre a caracterização da supercondutividade bem como de propriedades magnéticas básicas destes materiais são apresentados neste capítulo.

#### 1.1 Materiais supercondutores

Uma das propriedades que o material precisa apresentar para ser classificado como supercondutor é a resistência elétrica ( $R$ ) nula.<sup>[10]</sup> Essa propriedade é verificada sempre que um supercondutor atinge uma temperatura menor ou igual a temperatura crítica ( $T_C$ ) de transição do estado normal para o supercondutor (N-S). Essa propriedade foi observada experimentalmente pioneiramente por Heike Kamerlingh Onnes em 1911 quando ele mediu o comportamento de  $R$  versus  $T$  para uma amostra de mercúrio metálico. O resultado obtido para o comportamento de  $R$  versus  $T$  está representado na figura 1.1.<sup>[11]</sup>

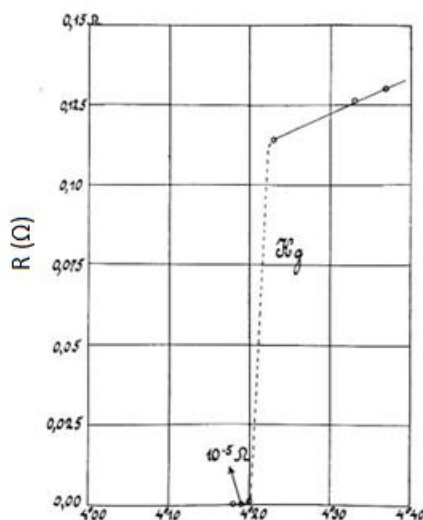


Figura 1.1: O comportamento de  $R$  versus  $T$  para o mercúrio metálico obtido originalmente por Onnes em 1911 (adaptado do original).<sup>[11]</sup>

Na figura 1.1 é possível observar que para  $T > T_C$  o comportamento de  $R$  versus  $T$ , do Hg metálico, é o usual de um material metálico.<sup>[11]</sup> Entretanto, essa situação muda quando  $T \leq 4,2\text{K}$  são atingidas, uma vez que  $R$  torna-se nulo. Onnes denominou de supercondutividade este novo comportamento de  $R$  versus  $T$  ( $R = 0$ ;  $T < T_C$ ) por ele observado.

A outra propriedade tida como indispensável para caracterizar o material como supercondutor é o efeito Meissner.<sup>[10]</sup> O efeito Meissner é caracterizado pela expulsão total do fluxo magnético do interior do supercondutor (diamagnetismo perfeito) quando esse for submetido a aplicação de campos magnéticos com intensidades menores que do campo crítico inferior,  $H_{C1}$  (tratando-se de supercondutores do tipo II).<sup>[10]</sup> Esse efeito foi descoberto experimentalmente em 1933 por Walter Meissner e Robert Ochsenfeld.<sup>[10]</sup> e é esquematicamente ilustrado na figura 1.2.

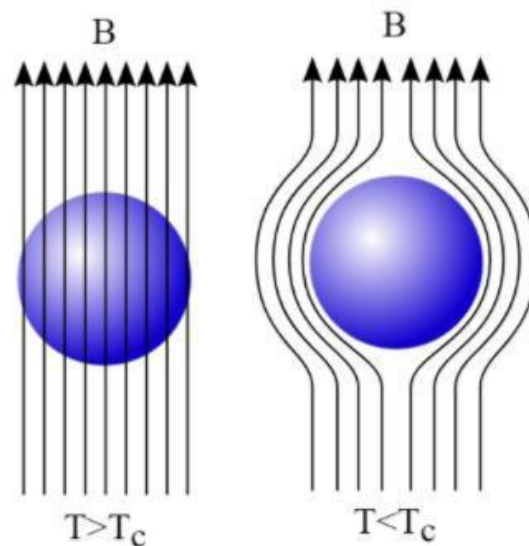


Figura 1.2: Representação esquemática do efeito Meissner para um supercondutor, onde  $B$  é a intensidade de campo magnético e  $T_C$  a temperatura crítica de transição N-S.<sup>[12]</sup>

Na figura da esquerda, quando  $T > T_C$ , o material encontra-se completamente penetrado pelo campo magnético  $B$ , porém, quando  $T \leq T_C$  são atingidas, figura da direita, ele experimenta a transição N-S e o efeito Meissner se manifesta através da completa expulsão de  $B$  do interior do material. A efetivação desse fenômeno deve-se a indução de supercorrentes na superfície do material, em  $T \leq T_C$ , de modo que essas produzam uma indução magnética a qual se oponha a indução magnética externa, promovendo desta forma o cancelamento de  $B$  no interior do supercondutor.

Tanto a resistência elétrica nula quanto o efeito Meissner são fenômenos decorrentes da formação da condensação dos pares de Cooper no estado supercondutor. O par de Cooper, de uma maneira genérica, é constituído pelo pareamento de dois elétrons os quais, sob condições

específicas, estabelecidas através de uma interação fônica,<sup>[10]</sup> apresentam um comportamento elétrico atrativo entre si.<sup>[10]</sup>

A figura 1.3 ilustra uma representação esquemática hipotética de como a interação atrativa entre os elétrons pode ser efetivada,<sup>[13]</sup> colaborando assim para a constituição do par de Cooper, segundo as propostas da teoria BCS (Cooper-Bardeen-Schrieffer).<sup>[10,14,15,16]</sup>

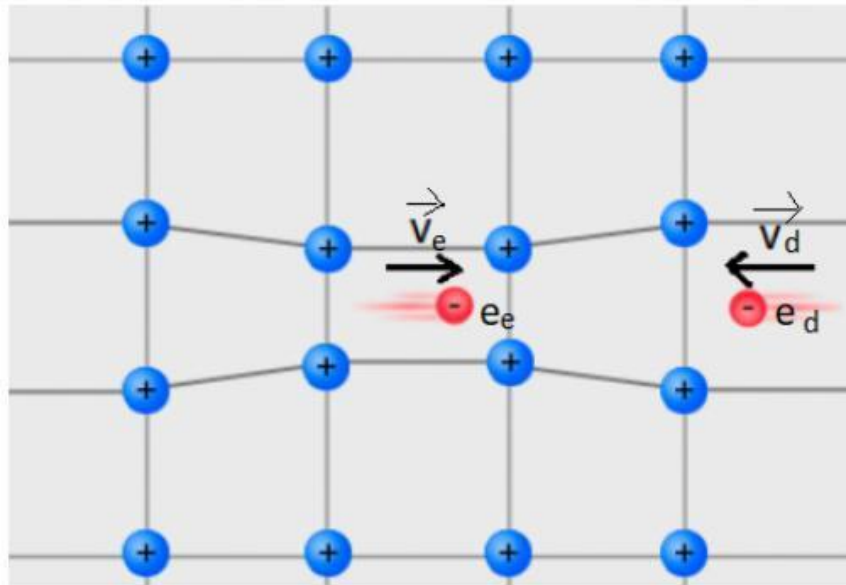


Figura 1.3: Representação esquemática idealizada do fenômeno da interação atrativa entre dois elétrons, localizados em uma rede cristalina (adaptado do original).<sup>[13]</sup>

O elétron  $e_e$  é transportado com velocidade  $v_e$ , interagindo, por meio do potencial Coulombiano, com átomos da rede cristalina, positivamente carregados. Tal interação resulta no estabelecimento de uma região, com potencial positivo através da rede cristalina. Desta forma, o elétron  $e_d$ , o qual encontra-se com velocidade  $v_d$ , é submetido a este potencial ao interagir com a região da rede influenciada pelo elétron  $e_e$ , resultando em uma interação atrativa entre  $e_e$  e  $e_d$ , de natureza fônica, uma vez que esta é mediada pela rede cristalina. A energia total resultante da formação do par é conservada durante o processo de sua formação, pois a energia cedida por um elétron à rede é absorvida pelo outro elétron constituinte do par de Cooper.<sup>[15,16]</sup>

Uma das condições estabelecidas para que ocorra a formação do par é que os elétrons envolvidos estejam situados sob a superfície de Fermi, apresentem vetor de onda opostos, ou seja,  $k$  e  $-k$ , e apresentem spins opostos. Por serem resultado de uma interação fônica, a constituição do par está fortemente relacionada a certas características inerentes a rede cristalina do material.<sup>[14,15,16]</sup>

A quantização e descrição do estado supercondutor pode ser realizada por meio da caracterização e compreensão dos comportamentos de parâmetros característicos obtidos em função da temperatura, campo magnético, dopagem química, e etc. <sup>[15,16]</sup> Entre esses parâmetros, destacam-se o comprimento de penetração de London,  $\lambda$ , o comprimento de coerência,  $\xi$ , e o parâmetro de Ginzburg-Landau,  $\kappa$ .<sup>[15,16]</sup>

Nos próximos parágrafos será apresentada e discutida a caracterização desses parâmetros.

O comprimento de penetração de London,  $\lambda$ , representa, fenomenologicamente, a medida espacial da extensão do campo magnético, a partir da superfície em direção ao interior do supercondutor, conforme propõe a representação esquemática de  $h(x)$ , em uma dimensão, nas proximidades da interface normal-supercondutor (N-S) na figura 1.4. Além disso,  $\lambda(x)$  demarca a região espacial a partir da superfície do material na qual as supercorrentes de blindagem atuam.

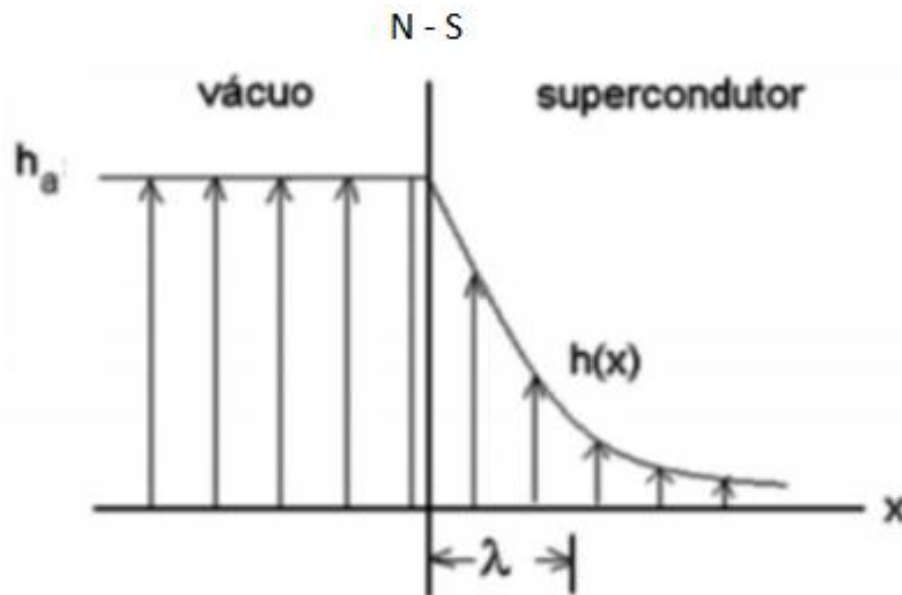


Figura 1.4: Representação esquemática da penetração do campo magnético  $h(x)$ , para uma superfície plana e infinita de um supercondutor, em termos de  $\lambda$ . Na figura  $h_a$  é o valor do campo magnético externo aplicado.

A definição para  $\lambda$  é oriunda da eletrodinâmica de London, <sup>[16]</sup> a qual propõe que:

$$\lambda = \left( \frac{m^*}{n_s \mu_0 e^*} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.1)$$

Na equação anterior,  $\mu_0$  é a permissividade magnética do vácuo,  $m^*$  e  $e^*$  representam a massa e carga das superpartículas, respectivamente, e  $n_s$  a sua densidade (pares de Cooper) através do supercondutor quando  $T \leq T_C$ .

A teoria de Ginzburg-Landau, ou teoria G-L, a qual será discutida na sessão 2.4, é fundamentada no conceito do parâmetro de ordem supercondutor  $\Psi$ .<sup>[16]</sup> De acordo com a teoria G-L,  $\Psi$  é interpretado fisicamente como uma função de onda complexa, conforme definido na equação 1.2. Além disso,  $\Psi$  se relaciona com  $n_s$  através da seguinte igualdade:<sup>[16]</sup>

$$|\Psi(\mathbf{r})|^2 = n_s(\mathbf{r}) \quad (1.2)$$

Uma representação esquemática da variação espacial de  $\Psi$ , através da interface N-S, é representada na figura 1.5. O parâmetro que quantifica essa variação espacial de  $\Psi(x)$ , é o comprimento de coerência,  $\xi$ .<sup>[16]</sup> Na figura,  $\Psi_0$  representa o valor máximo de  $\Psi(x)$  através do material.

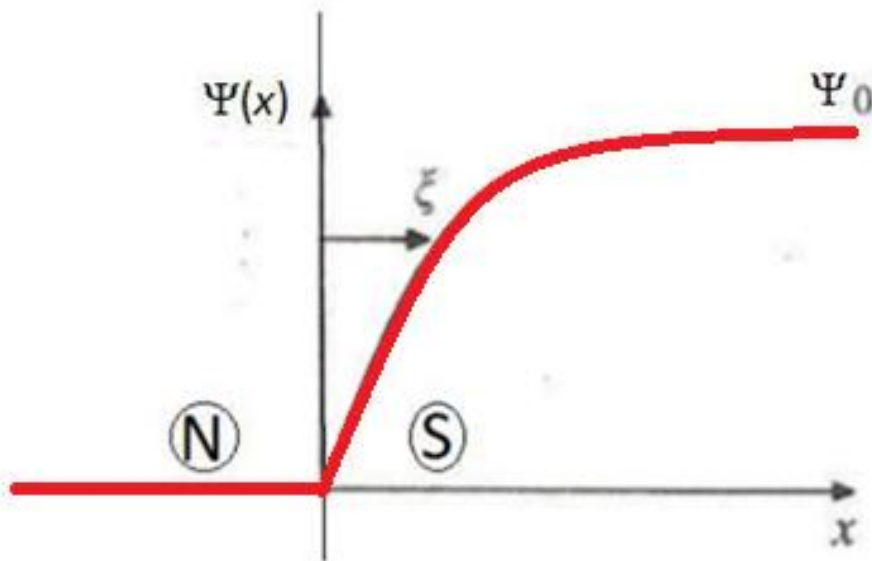


Figura 1.5: Representação esquemática do comportamento de  $\Psi(x)$ , através de uma interface N-S hipotética. Na figura,  $\xi$  é o comprimento de coerência (adaptado do original).<sup>[16]</sup>

A figura 1.5 destaca que  $\Psi$  aumenta o valor de sua magnitude em função de  $x$  desde  $\Psi = 0$  ( $x = 0$ ) até um valor máximo, dado por  $\Psi_0$ . A quantização da variação da amplitude de  $\Psi(x)$  ao longo de  $x$  é dada por  $\xi$ , conforme destaca a figura.

A teoria G-L ressalva que  $\zeta$  não é somente função de  $x$ , mas também de  $T$ , sendo esta funcionalidade expressa pela equação 1.3. <sup>[16]</sup>

$$\xi(T) = \xi_0 t^{-\frac{1}{2}} \quad (1.3)$$

Na eq. 1.3,  $t = (T_C - T)/T_C$  é a temperatura reduzida e  $\xi_0$  é o valor de  $\xi$  quando  $T = 0$ . <sup>[16]</sup>

A dependência térmica de  $\zeta$  implica em uma dependência térmica por parte de  $\Psi$ , e conseqüentemente, de  $n_s$ . Levando em consideração que  $n_s = n_s(T)$ , a equação 1.1 pode ser expressa da seguinte maneira:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{2}} t^{-\frac{1}{2}} \quad (1.4)$$

Onde  $\lambda_0$  é o comprimento de penetração em  $T = 0$ , e  $t$  a temperatura reduzida.

A razão entre os comprimentos de penetração e coerência recebe a denominação de parâmetro de Ginzburg-Landau,  $\kappa$ , ou seja:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.5)$$

Destaca-se que na equação 1.5,  $\kappa$  é fracamente depende da temperatura. <sup>[16]</sup>

O parâmetro  $\kappa$  classifica os supercondutores em dois tipos, de modo que supercondutores que apresentam  $\kappa < 0,71$  são do tipo I, enquanto aqueles que apresentam  $\kappa > 0,71$  são do tipo II.

## 1.2 Supercondutores do tipo II

Os supercondutores do tipo I ( $\kappa < 0,71$ ) são conhecidos por apresentarem baixo valor de temperatura crítica ( $T_C < 10\text{K}$ ), <sup>[15]</sup> baixos valores de campo crítico ( $H_C < 10\text{kOe}$ ), <sup>[15]</sup> sendo que a supercondutividade é destruída quando valores iguais ou superiores a  $H_C$  são aplicados. O diagrama  $H$  versus  $T$  dos supercondutores do tipo I (figura 1.6.a) é caracterizado pela presença de dois estados distintos bem definidos: o normal e o supercondutor, no qual os fenômenos de resistividade nula e efeito Meissner são características. Em geral, os metais são exemplos de supercondutores do tipo I.

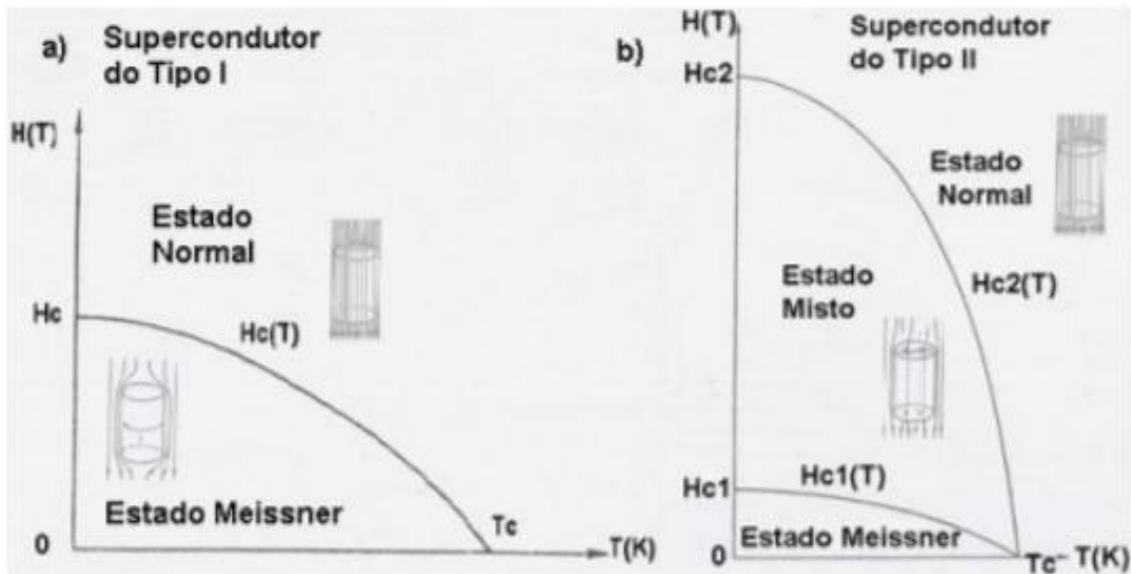


Figura 1.6: Diagrama  $H$  versus  $T$  para supercondutores do tipo I (a), e do tipo II (b).<sup>[17]</sup>

Os supercondutores do tipo II são materiais caracterizados por apresentarem valores  $T_C$  e  $H_C$  muito maiores que os supercondutores do tipo I ( $T_C \sim 100K$  e  $\mu_0 H_{C2} \sim 100T$ ),<sup>[15,18]</sup> peculiaridades que os tornam viáveis para aplicações tecnológicas.<sup>[15,18]</sup>

Os supercondutores do tipo II possuem um diagrama de  $H$  versus  $T$  (figura 1.6.b) constituído por três estados distintos, ou seja, além dos estados normal e Meissner, ele conta com o estado misto, o qual encontra-se localizado entre  $H_{C1}(T)$  e  $H_{C2}(T)$ .

No estado Meissner, a indução magnética no interior do supercondutor é nula ( $B = 0$ ).  $H_{C1}$  recebe a denominação de campo crítico inferior, e corresponde ao valor de  $H$  no qual ocorre a penetração da primeira linha do fluxo magnético no interior do material ( $H \geq H_{C1}$ ). O estado misto situa-se entre  $H_{C1} \leq H \leq H_{C2}$ , onde  $H_{C2}$  representa o campo crítico superior, o qual corresponde ao valor de  $H$  aplicado que resulta na penetração total do material pelo fluxo magnético, culminando na transição S-N para o material e o estabelecimento do estado normal (não-supercondutor) para  $H > H_{C2}$ . Na fase mista o material encontra-se no estado supercondutor, entretanto, sendo parcialmente penetrado pelas linhas de indução de campo magnético.

Na figura 1.6 encontra-se destacado, por meio de representação esquemática, a disposição da forma assumida pelas linhas de indução magnética para cada um dos estados do diagrama  $H$  versus  $T$  da figura 1.6.

Em particular, chama-se a atenção para o estado misto, onde a indução magnética se estabelece no interior do supercondutor através da forma geométrica de vórtices. Estes são blindados por supercorrentes ( $J_s$ ) as quais, individualmente, confinam no interior do vórtice, precisamente, um quantum de fluxo magnético,  $\Phi_0 = 2,06783383 \times 10^{-15}$  webers.<sup>[15]</sup>



A figura 1.7 destaca de forma ampliada a caracterização para dois vórtices no estado misto.

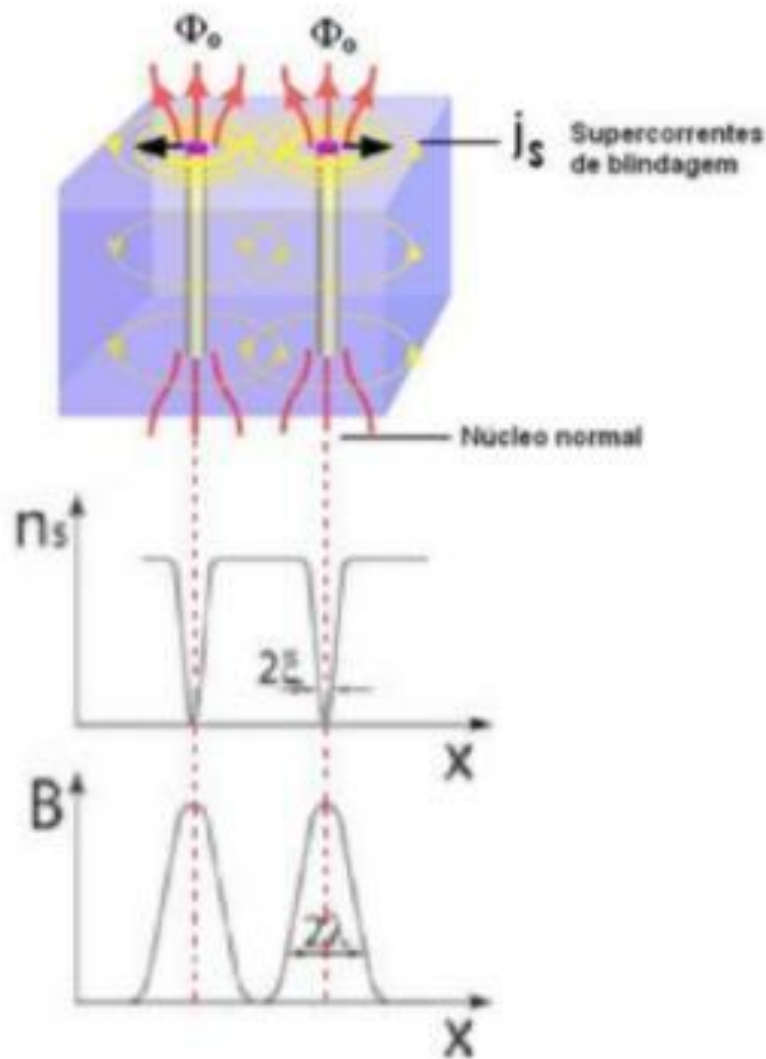


Figura 1.7: Estrutura idealizada dos vórtices de supercorrentes no estado misto. Na figura também são destacados os comportamentos de  $n_s$  e  $B$  em função dos parâmetros  $\zeta$ ,  $\lambda$  ao longo ( $x$ ) da estrutura do vórtice. <sup>[17]</sup>

Na figura 1.7,  $\Phi_0$  representa o quantum de fluxo magnético,  $J_S$  as supercorrentes de blindagem, originadas por pares de Cooper, enquanto  $\zeta$  e  $\lambda$  são os comprimentos de coerência e penetração, respectivamente, abordados na sessão 1.1.

De acordo como esquematiza a figura 1.7, os vórtices idealizados assumem, no interior do supercondutor, a forma geométrica de um cilindro, cuja superfície é percorrida por  $J_S$  e no seu interior encontra-se confinada a indução magnética ( $B$ ), a qual apresenta valor mínimo na superfície e máximo no centro do vórtice, conforme discriminado na figura 1.7 no gráfico  $B$  versus  $x$ . Por outro lado,  $n_s$  comporta-se de maneira oposta à indução magnética ( $B$ ), ou seja, apresentando seu valor mínimo no centro do vórtice e valor máximo nas proximidades de  $J_S$ , conforme mostra o gráfico de  $n_s$  versus  $x$ .

É possível observar que o raio do vórtice corresponde à distância a qual o valor de  $(x)$  varia de zero até um valor máximo, sendo a extensão desta variação quantificada fisicamente em termos da grandeza  $\xi$ . Por outro lado, a indução magnética varia de seu valor máximo, no centro do vórtice, até o seu valor mínimo, junto as supercorrentes de blindagem, percorrendo uma distância correspondente, fisicamente, ao comprimento de penetração  $\lambda$ .

### **1.3 A Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM).**

Conforme dito anteriormente, o estado misto de um supercondutor do tipo II é caracterizado pela presença de vórtices, cuja densidade, na fase mista, aumenta em função de  $H$ . A interação entre os vórtices é de origem Coulombiana repulsiva, o que resulta num arranjo geométrico para os vórtices o qual se assemelha ao de uma rede triangular ou hexagonal, quando tratar-se de um supercondutor homogêneo.<sup>[15]</sup> Desta forma, o aprisionamento de alguns dos vórtices integrantes dessa rede seria o suficiente para aprisionar todos os demais.<sup>[15]</sup> Falhas estruturais na rede cristalina podem inibir a supercondutividade localmente, produzindo centros de aprisionamento, ou “pinning”. Os centros de “pinning” podem aprisionar vórtices bloqueando parcial ou totalmente a mobilidade da rede de vórtices. Um exemplo de um arranjo triangular verificado experimentalmente para a rede de vórtices está apresentado na figura 1.8:

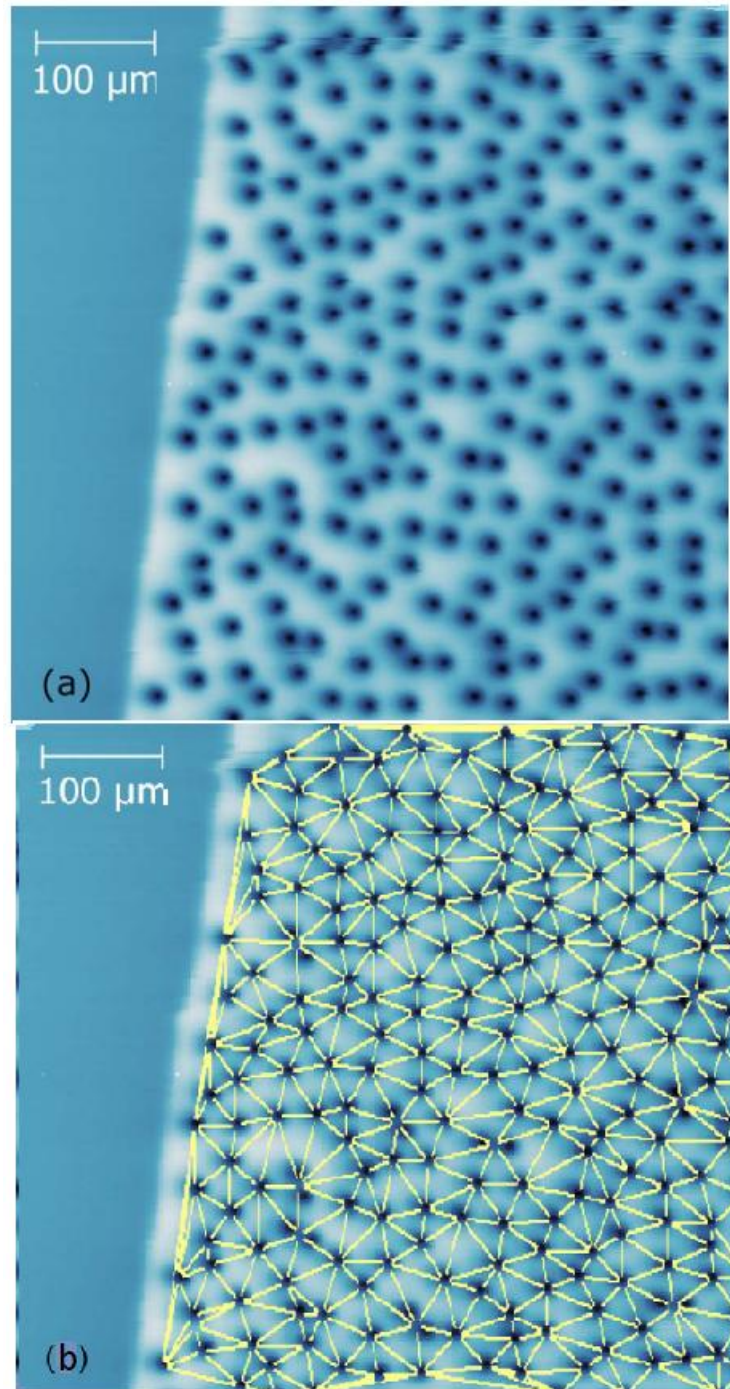


Figura 1.8: Rede de vórtices em um filme fino de Y123, obtida a partir da técnica de “*Scanning SQUID Microscopy*” (a), e a triangulação de Delaunay aplicada nesta mesma rede (b). <sup>[19]</sup>

No diagrama  $H$  versus  $T$  da figura 1.9 o estado misto é classificado em líquido e sólido de vórtices, a partir do campo de irreversibilidade magnética [ $H_{IRR}(T)$ ]. Desta forma, o potencial de “pinning” encontra-se ativo para toda a região delimitada entre  $H_{C1}(T)$  e  $H_{IRR}(T)$ . Por outro lado, na região localizada entre  $H_{IRR}(T)$  e  $H_{C2}(T)$  o potencial de “pinning” é superado pelo potencial Coulombiano repulsivo, oriundo da interação entre vórtice, o que permite que a movimentação destes ocorra livre do potencial de “pinning” através do supercondutor nesta fase.

É importante ressaltar que a linha sólida identifica a disposição dos dados de  $H_{IRR}(T)$ , bem como os de  $T_{IRR}(H)$ , na fase mista de um supercondutor do tipo II. Ela recebe a denominação de linha de irreversibilidade magnética, LIM. <sup>[15,18]</sup>

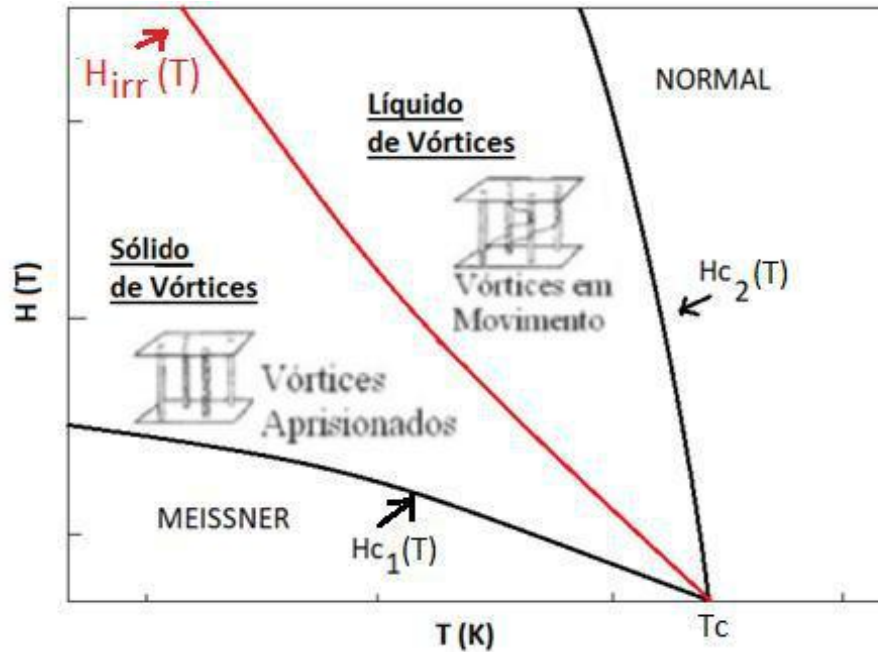


Figura 1.9: Diagrama  $H$  versus  $T$  para um supercondutor do tipo II. Em destaque, a linha de irreversibilidade magnética (LIM), constituída pelo conjunto de pontos  $H_{IRR}(T)$ , ou  $T_{IRR}(H)$ . A LIM divide o estado misto em líquido e sólido de vórtices.

Na figura 1.9, é possível observar que a LIM divide o estado misto em duas regiões distintas: líquido de vórtices e sólido de vórtices. A região líquido de vórtices é caracterizada pela baixa densidade e livre movimentação dos vórtices através do material. Além disso, a magnetização do material comporta-se reversivelmente, ou seja, não depende da história termomagnética a qual o material foi submetido. Por outro lado, na região denominada de sólido de vórtices o potencial de “pinning” torna-se relevante e o aprisionamento dos vórtices proporciona o congelamento da rede de vórtices como um todo, fato que torna a magnetização do material irreversível, do ponto de vista termodinâmico e, portanto, dependente da história termomagnética a qual o material foi submetido.

Uma das formas de se apontar os valores de  $T_{IRR}(H)$ , os quais formam a LIM é justapor medidas de magnetização DC realizadas pelos protocolos ZFC ( $M_{ZFC}$ ) e FCC ( $M_{FCC}$ ). A figura 1.10 exemplifica esta questão.

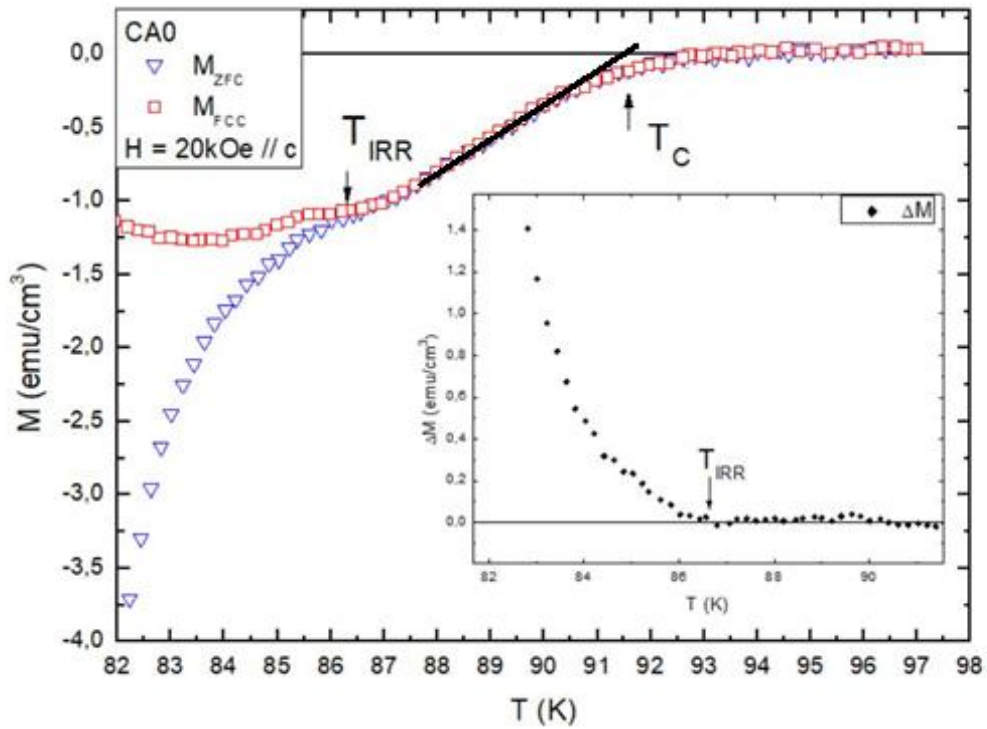


Figura 1.10: Medidas de  $M_{ZFC}$  e  $M_{FCC}$  em função de  $T$  para a amostra CA0 deste trabalho quando  $H = 20\text{kOe}$  é aplicado ao longo da direção  $c$ . No inset, o comportamento de  $\Delta M$  ( $\Delta M = M_{FCC} - M_{ZFC}$ ), em função de  $T$ , onde  $T_C(H)$   $T_{IRR}(H)$  encontram-se em destaque.

A figura 1.10 fornece os comportamentos das magnetizações  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$  para a amostra CA0, quando o campo  $H = 20\text{kOe}$  é aplicado ao longo da direção  $c$ . Em medidas de  $M(T)$  nas quais o campo aplicado é de alta intensidade ( $H \geq 10\text{kOe}$ ), como as da figura 1.10, efeitos de flutuações termodinâmicas mascaram a localização de  $T_C(H)$  e  $T_{IRR}(H)$ .<sup>[20]</sup> Nesses casos, um critério prático é empregado na determinação de  $T_C(H)$ . De acordo com este critério,  $T_C(H)$  é determinado conforme destacado na figura 1.10, ou seja, a partir da interseção dos comportamentos lineares destacados pela figura.

A obtenção de  $T_{IRR}(H)$  ocorre com a aplicação de um método prático similar ao empregado na determinação de  $T_C(H)$ , porém a análise é feita adotando-se a curva de  $\Delta M(T)$ , sendo  $\Delta M = M_{FCC} - M_{ZFC}$ , conforme destaca o “inset” da figura 1.10.

A obtenção da LIM se faz necessária pois o teorema virial da supercondutividade, o qual fornece  $E_K(T,H)$ , só possui validade quando a magnetização analisada provém de um processo reversível.<sup>[21]</sup> Nesse trabalho, o valor de  $T_{IRR}(H)$  para as amostras pesquisadas foi obtido por meio de medidas de magnetização ZFC e FCC, as quais estão apresentadas e descritas no capítulo 3.

## 1.4 A Teoria de Ginzburg-Landau

Transições de fase de segunda ordem são caracterizadas pela ausência de calor latente e pela continuidade na primeira derivada da energia livre de Helmholtz.<sup>[15,18]</sup> Por exemplo, a transição do estado ferromagnético para o paramagnético é caracterizado por ser uma transição de segunda ordem. Esta transição é descrita através de uma expansão da densidade de energia livre de Helmholtz  $[F(T,M)]$  escrita em termos uma série de potências da magnetização( $M$ ), a qual assume a seguinte forma:<sup>[15,18]</sup>

$$F(T, M) = F(T, 0) + a(T - T_C)^2 + bM^4 + c|\nabla M|^2 \quad (1.6)$$

Onde  $a$ ,  $b$  e  $c$  são parâmetros fenomenológicos e  $T_C$  é a temperatura de Curie.<sup>[15,16]</sup> Landau formulou uma teoria em que qualquer transição de fase de segunda ordem de uma grandeza, como por exemplo  $M$ , pode ser descrita de forma análoga, em termos da aplicação do conceito do parâmetro de ordem. De acordo com esse conceito, o parâmetro de ordem apresenta valor nulo para  $T_C \leq T$  e não-nulo para  $T < T_C$ , sendo  $T_C$  a temperatura crítica de transição.<sup>[15,18]</sup>

Supercondutores do tipo II são sistemas cuja transição para o estado normal (não supercondutor) é de segunda ordem.<sup>[15,16,18]</sup> Fundamentados nessa realidade, Ginzburg e Landau formularam, em 1950, uma teoria fenomenológica para explicar a natureza da transição supercondutora, baseados nas concepções de Landau dispostas na sua teoria para transições de segunda ordem. Desta forma, o parâmetro de ordem utilizado na descrição fenomenológica da transição N-S assume a forma de uma função de onda complexa  $\Psi$ , especificada na equação 1.7:

$$\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi_0(\mathbf{r})|e^{i\phi(\mathbf{r})} \quad (1.7)$$

Na equação anterior,  $\Psi_0(\mathbf{r})$  representa a amplitude da função de onda e  $\phi(\mathbf{r})$  representa a fase da mesma, sendo  $\mathbf{r}$  a posição espacial.

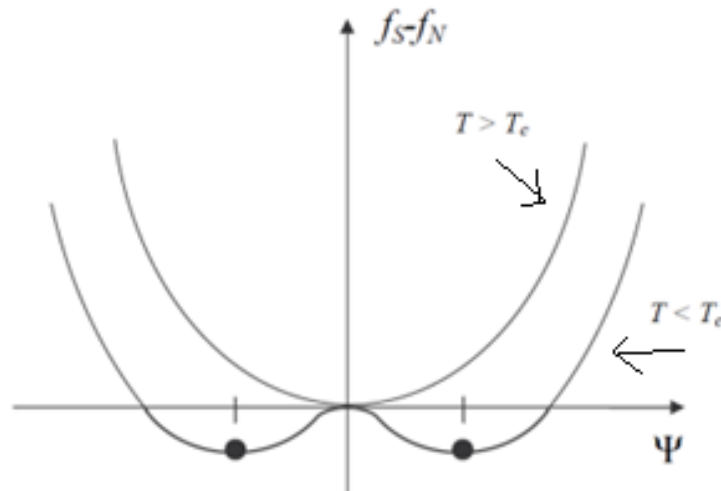
Conforme discutido na sessão 1.1, equação 1.2, o módulo quadrado da função de onda  $\Psi(\mathbf{r})$  pode ser relacionado a densidade local de pares de Cooper, ou seja,  $|\Psi(\mathbf{r})|^2 = n_s(\mathbf{r})$ .

A expansão da energia livre de Helmholtz em potências de  $\Psi$ , descartando termos de ordem superior e termos ímpares, os quais impossibilitam a obtenção de um estado de equilíbrio termodinâmico,<sup>[15,16,18]</sup> leva a seguinte equação:

$$F_s(x, T) = F_n(x, T) + \alpha |\Psi(x)|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(x)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar \nabla}{i} - \frac{2eA}{c} \right) \Psi(x) \right|^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi} \quad (1.8)$$

Na equação anterior, os subíndices  $s$  e  $n$  indicam, respectivamente, o estado supercondutor e normal,  $m^* = 2m$  (sendo  $m$  a massa do elétron livre) corresponde a massa das superpartículas,  $\hbar$  é o campo local e  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros dependentes da temperatura.

.O comportamento da diferença da densidade de energia entre os estados normal e supercondutor ( $f_s - f_n$ ) em função do parâmetro de ordem  $\Psi$ , na ausência de campo magnético aplicado, é representada na figura 1.11.



.Figura 1.11: O comportamento da diferença de densidade de energia livre,  $f_s - f_n$ , em função de  $\Psi$ , para  $T > T_c$  e  $T < T_c$ . Adaptado do original.<sup>[22]</sup>

A minimalização do valor de  $f_s - f_n$ , a campo magnético aplicado nulo, ocorre para  $|\Psi|^2 = 0$ , quando  $T > T_c$ , e para  $|\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$  quando  $T < T_c$ .<sup>[15,18]</sup> Tais valores indicam mínimos de energia tanto na fase normal ( $T \geq T_c$ ) quanto para a fase supercondutora ( $T < T_c$ ).

Quando se considera a presença de campo magnético, a minimização da equação 1.8 em relação aos parâmetros  $\Psi$  ( $\frac{dF_s}{d\Psi} = 0$ ), como mostra a equação 1.9, e em relação ao potencial vetor magnético,  $A$  ( $\frac{dF_s}{dA} = 0$ ), como mostra a equação 1.10, fornece as equações de Ginzburg-Landau:<sup>[15,18]</sup>

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left( \nabla - \frac{2eiA}{\hbar} \right)^2 \Psi(r) + (\alpha + \beta|\Psi|^2)\Psi(r) = 0 \quad (1.9)$$

$$\mathbf{J}_s = e^* \frac{\hbar}{2m^*i} (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) - \frac{(e^*)^2}{m^*} |\Psi|^2 \mathbf{A} \quad (1.10)$$

A equação 1.9 descreve o comportamento de  $\Psi$  através do material supercondutor uma vez conhecido o comportamento de  $A$ , ao passo que a equação 1.10 descreve o comportamento das correntes supercondutoras ( $J_s$ ) frente à aplicação de um campo magnético.

## 1.5 O Gap Supercondutor e o Pseudogap

A energia dos elétrons pareados como superpartículas apresenta um valor menor do que a soma da energia que esses apresentariam no estado normal, conforme discutido na sessão 1.4.

A formação de um par de Cooper deve-se, essencialmente, ao estabelecimento de uma interação atrativa entre os elétrons que constituem o par. Estes elétrons, envolvidos no processo de pareamento, apresentam energias próximas a do nível de Fermi, tornando assim a distribuição de Fermi-Dirac instável.<sup>[15,18,21]</sup>

Desta maneira, os elétrons localizados próximos ao nível de Fermi tendem a condensar-se em superpartículas à medida que  $T$  se aproxima de  $T_C$ . O equilíbrio energético neste processo é verificado uma vez que a redução no montante da energia potencial do sistema, devido à condensação das superpartículas, é compensada por um aumento de mesma magnitude por parte da energia cinética das superpartículas.

O processo de pareamento dos superelétrons, nas proximidades do nível de energia de Fermi,  $E_F$ , resulta em um gap ( $\Delta$ ) nos estados disponíveis de energia para os elétrons em supercondutores nessa região.<sup>[23]</sup> Tal gap é representado esquematicamente na figura 1.12:



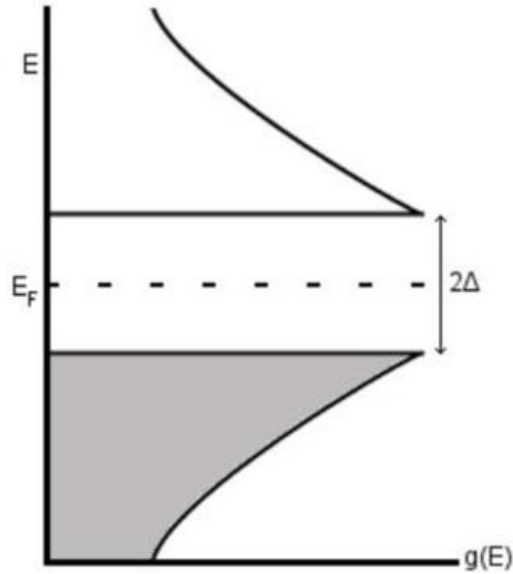


Figura 1.12: O comportamento da densidade de estados eletrônicos,  $g(E)$  de um supercondutor a temperatura  $T=0$ . A figura evidência o gap supercondutor nas proximidades de  $E_F$ . A área sombreada representa os estados ocupados. <sup>[24]</sup>

O valor previsto pela teoria BCS para o gap apresentado na figura 1.12 é fornecido pela equação 1.11: <sup>[23,24]</sup>

$$\Delta \approx 2\hbar\omega_c e^{-1/N(0)V} \quad (1.11)$$

Onde  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $\omega_c$  é a energia de corte do potencial atrativo BCS,  $N(0)$  é a densidade de estados no nível de Fermi, e  $V$  representa uma constante adimensional positiva. Em geral, o termo  $N(0)V$  assume valores menores que 0,3. <sup>[23]</sup>

A energia de condensação dos pares de Cooper em  $T=0$ , definida como sendo a diferença entre a energia interna dos estados supercondutor ( $U_S$ ) e normal ( $U_N$ ), é apresentada na equação 1.12: <sup>[23]</sup>

$$U_S - U_N = \frac{1}{2}N(0)\Delta^2(0) = E_K \quad (1.12)$$

Na equação anterior,  $\Delta(0)$  representa a energia do gap supercondutor para  $T=0$ .

O valor estimado para  $E_K$  em HTSC é da ordem de  $10^{-3} - 10^{-2}$  eV/átomo, enquanto que para supercondutores de baixa temperatura crítica tal valor é da ordem de  $10^{-8} - 10^{-6}$ . <sup>[25]</sup>

A figura 1.13 apresenta medidas de ARPES (“angle-resolved photoemission spectroscopy”) realizadas em uma amostra monocristalina de Bi-2212 no regime subdopado de  $p$  ( $p < 0,16$ ), para distintas regiões da zona de Brillouin [(a), (b) e (c)]. O resultado dessas medidas evidencia a existência de um gap supercondutor para  $T < T_C$  ( $T_C \sim 85\text{K}$ ), caracterizado pela diminuição abrupta da intensidade medida pelo equipamento nas proximidades da energia de Fermi, devido a diminuição dos estados de energia disponíveis. A largura do gap supercondutor é representada pelas setas, que contrastam o comportamento do material supercondutor (linhas escuras) com o da platina no estado normal (linhas claras).

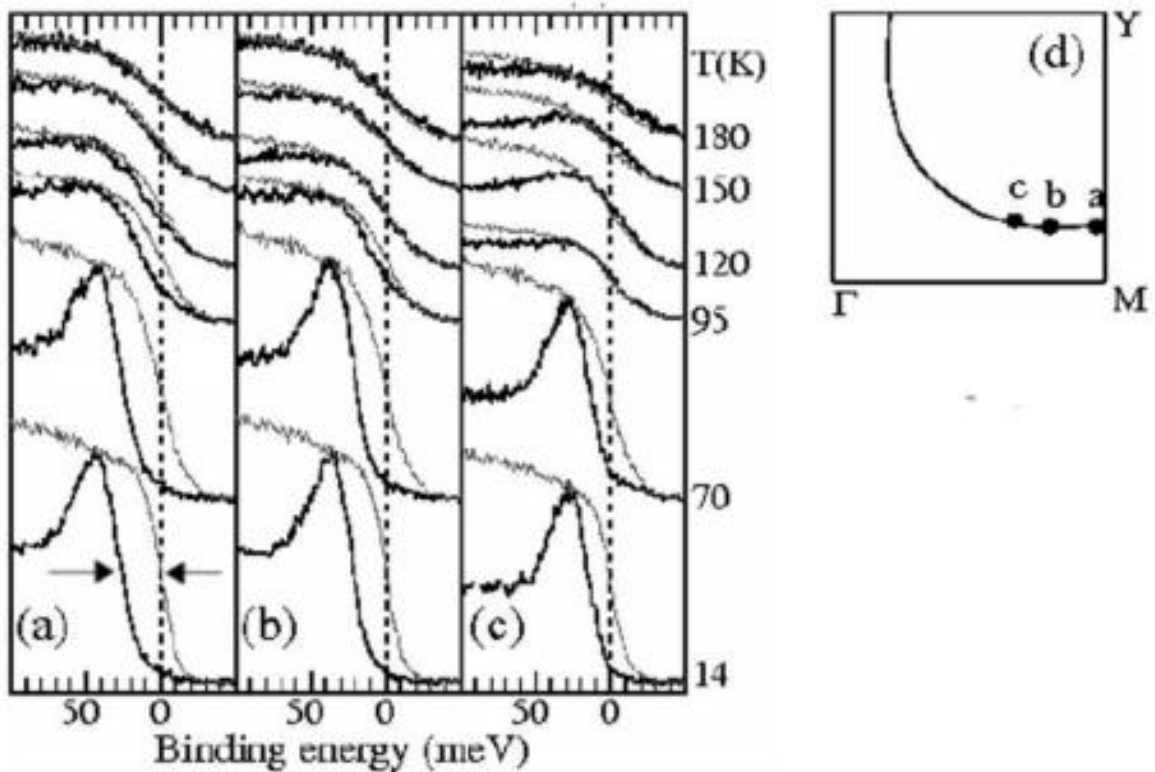


Figura 1.13: Espectros de energia obtidos para a região antinodal da zona de Brillouin[(a), (b) e (c)] para uma amostra de Bi-2212 subdopada em  $p$ . As posições das medidas na zona de Brillouin são apresentadas no painel (d). Adaptado do original. [4, 8]

Além da presença do gap supercondutor caracterizado pelas medidas de ARPES realizadas abaixo de  $T_C$ , é possível observar a presença do pseudogap, para  $T > T_C \sim 85\text{K}$ . Este pseudogap não é caracterizado como o gap supercondutor, uma vez que ele é caracterizado pela diminuição parcial dos níveis de energia disponíveis quando contrastado com o comportamento da medida ARPES da platina para  $T > T_C$ . A existência do pseudogap estende-se até aproximadamente 150K para o painel (a), e 120K para o painel (b), e sua dependência com a região da zona de Brillouin analisada fica evidente uma vez que este não é observado para a posição do painel (c).

A existência desse pseudogap também pode ser observada a partir da construção da superfície de Fermi, através de medidas de ARPES nesta amostra de Bi-2212, conforme representado na figura 1.14:

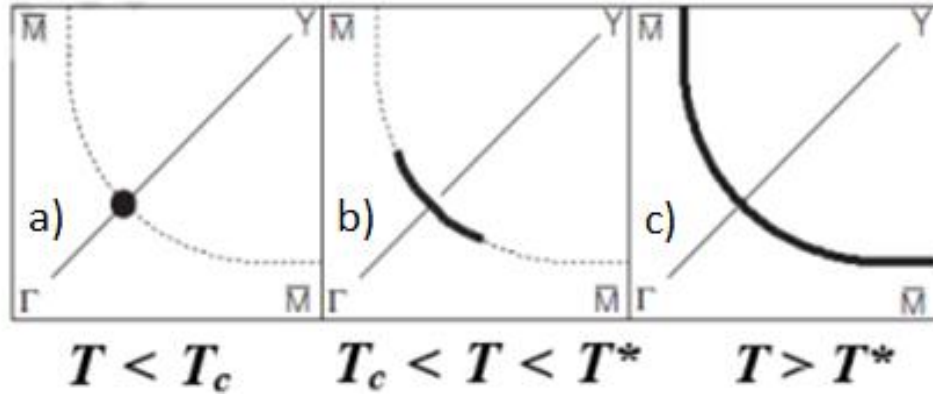


Figura 1.14: A evolução da superfície de Fermi em função da temperatura de uma amostra de Bi-2212 subdopada em  $p$ . Adaptado do original. <sup>[4]</sup>

Para  $T < T_c$  (a), se observa a ocorrência de um ponto na superfície de Fermi na região nodal da zona de Brillouin, o que é característico para o gap supercondutor. Para  $T > T_c$  (b), se esperava que a superfície de Fermi ocupasse toda a extensão da zona de Brillouin, devido ao fechamento completo do gap supercondutor, uma vez que o material se encontra no estado normal (não supercondutor). Entretanto, tal comportamento ocorre somente para  $T > T^*$  (c), sendo  $T^* > T_c$ , enquanto que para  $T_c < T < T^*$  (b), a superfície de Fermi expande-se formando um arco, indicando a presença de um pseudogap, o qual é completamente fechado em  $T = T^*$ .

Os distintos comportamentos do gap e pseudogap com relação a região do espectro onde se realiza a medida foram observados por medidas de ARPES em função da concentração de portadores para amostras de Bi-2212. Na figura 1.15, são apresentados os comportamentos para o espectro de energia em função da temperatura [(a) e (b)] e da concentração portadores de carga [(c) e (d)] para a região nodal e antinodal da zona de Brillouin. A nomenclatura UD representa as amostras subdopadas, enquanto que OD representa as amostras sobredopadas em oxigênio. <sup>[3]</sup>

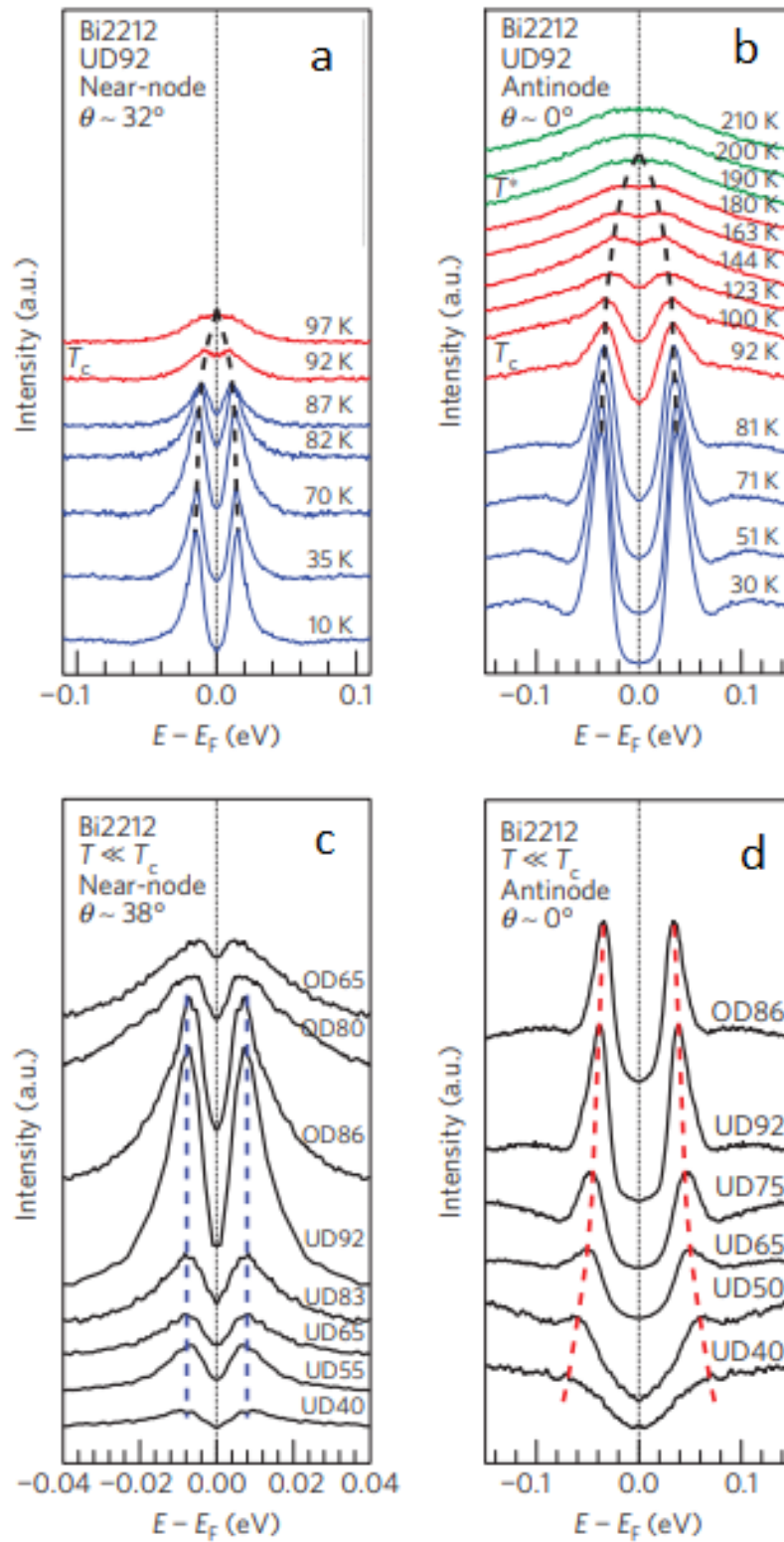


Figura 1.15: Dependência do gap de amostras de Bi-2212 com: a temperatura na região nodal (a) e antinodal (b), e com a concentração de portadores de carga na região nodal (c) e antinodal (d). Nas figuras (c) e (d) esta destacado o nível de oxigenação de cada amostra ao lado das curvas de intensidade.<sup>[3]</sup>

Na figura 1.15, a temperatura de fechamento do gap da amostra subdopada UD92 depende da região da zona de Brillouin onde se realizam as medidas: para a região nodal (a), esta temperatura é aproximadamente igual a  $T_c$  ( $T_c \sim 92$  K), enquanto que para a região antinodal (b) o fechamento ocorre a uma temperatura muito maior que  $T_c$ . Em relação a concentração de portadores de carga, para  $T \ll T_c$ , a largura do gap é aproximadamente constante para a região

nodal (c), enquanto que passa a diminuir a medida em que  $p$  é aumentado para a região antinodal (d). Tal comportamento inversamente proporcional a  $p$  para a largura do gap na região antinodal é coincidente ao comportamento apresentado pelo pseudogap em relação ao acréscimo de  $p$ , que é menos intenso em HTSC sobredopados. [3]

A figura 1.16 mostra através de medidas de ARPES que o comportamento do gap de uma amostra de Y-123 subdopado também mostrou-se dependente da região de análise da zona de Brillouin. [26] A parábola destacada na figura representa a posição dos máximos de intensidade em função do momento, enquanto que a linha reta representa o nível de energia de Fermi.

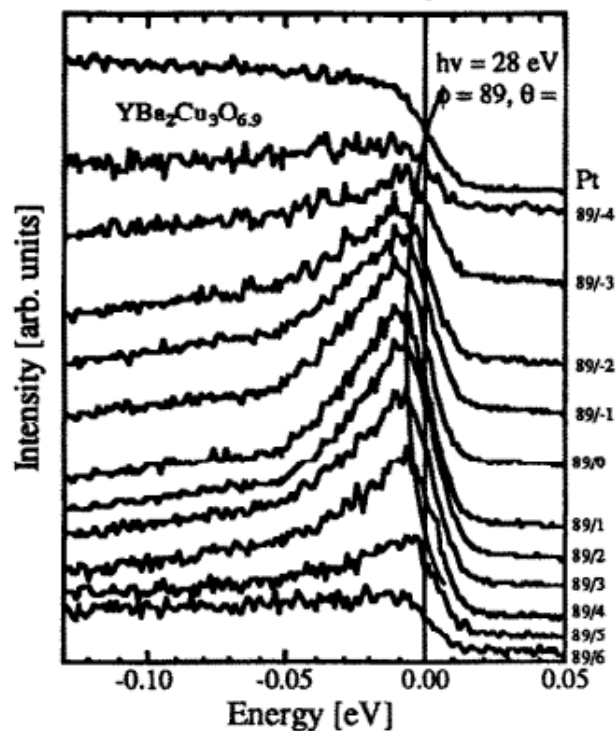


Figura 1.16: Curvas de dispersão de energia (EDC) de uma amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$  ao longo da linha de simetria Y-S da zona de Brillouin ( $\phi = 89^\circ$ ,  $-4^\circ \leq \theta \leq 6^\circ$ ). [26]

Comportamento similar também foi obtido para uma amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ , quando se analisa as curvas de distribuição de energia nas simetrias  $\Gamma$ -Y e Y-S, conforme mostra a figura 1.17. [26,27]

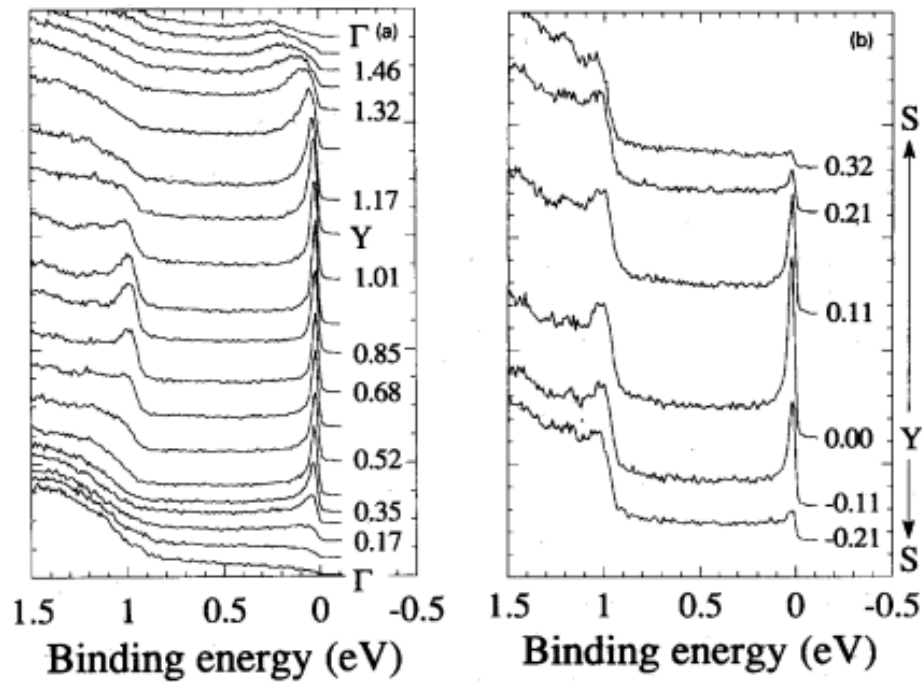


Figura 1.17: Curvas de distribuição de energia (EDC) ao longo da linha de simetria  $\Gamma$ -Y (a) e Y-S (b) para uma amostra de Y124. O respectivo valor de momento de cada curva é apresentado ao lado dela. <sup>[27]</sup>

A partir das posições dos picos de intensidade nas EDC's apresentadas na figura 1.17, os autores construíram as curvas de estrutura de banda em função do momento, resultado que é apresentado na figura 1.18.

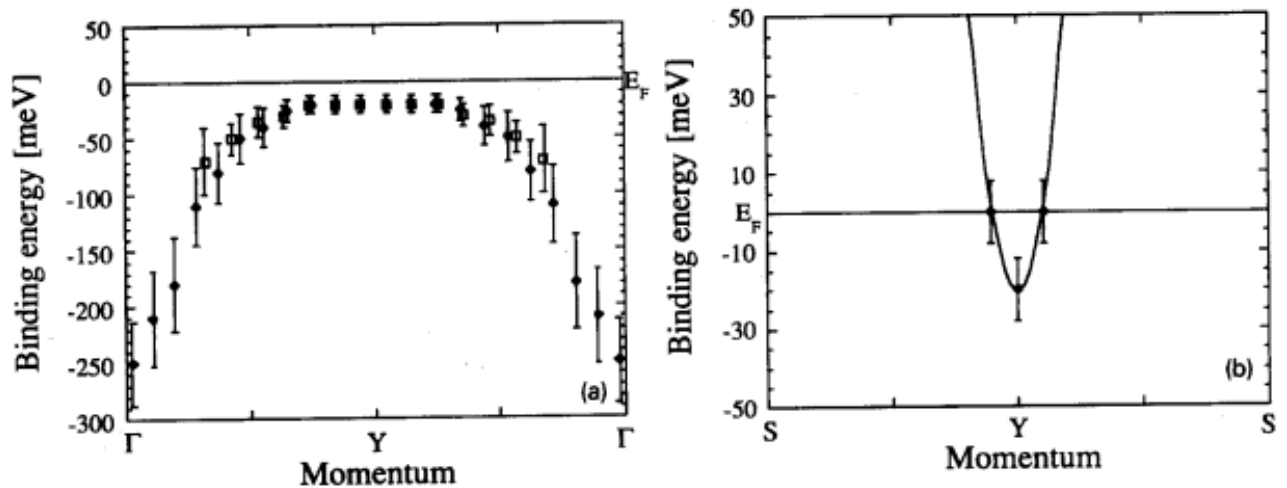


Figura 1.18: Estrutura da banda de energia ao longo das simetrias  $\Gamma$ -Y (a) e Y-S (b) para a amostra de Y124. <sup>[27]</sup>

Ao longo da direção  $\Gamma$ -Y (a), percebe-se que a banda apresenta um máximo estendido, enquanto que ao longo da direção Y-S, a banda apresenta um mínimo. A combinação destes comportamentos resulta na ocorrência de um ponto de sela ("saddle-point") na estrutura de banda da amostra, com uma energia de ligação menor que 30 meV.

O ponto de sela descrito no parágrafo anterior representa uma singularidade de van-Hove (VHS). Por definição, VHS são mudanças na topologia das bandas de energia. As mais simples

mudanças estão associadas com a abertura ou fechamento de novos níveis de bandas de energia. Entretanto, VHS's adicionais interiores a banda de energia produzem picos na densidade de estados, exercendo um importante papel nas propriedades elétricas dos materiais. VHS do tipo "saddle point", ocorrem para materiais cuja dimensionalidade é 2d, como é o caso do Y123 e Y124, e o ponto no qual ocorre a VHS é caracterizado por uma coexistência entre a condução elétrica exercida por elétrons e a exercida por lacunas. <sup>[28]</sup>

## 1.6 A densidade de Energia Cinética de Condensação Supercondutora e o Teorema do Virial

O estudo do comportamento da densidade de energia cinética,  $E_K(T,H)$ , dos pares de Cooper nos HTSC vem sendo empregada como uma eficiente ferramenta no que tange a compreensão da dinâmica da transição N-S destes. Por exemplo, quando o material é submetido à presença de campo magnético, o estudo do comportamento de  $E_K(T,H)$  é capaz de fornecer informações sobre parâmetros físicos responsáveis pela caracterização do estado supercondutor, tais como  $\Psi$ ,  $\kappa$  e  $H_{C2}$ , dentre outros. <sup>[29]</sup>

A determinação da diferença entre a energia cinética dos elétrons nos estados normal e supercondutor, comumente é realizada via resultados experimentais provenientes de medidas de refletividade óptica. <sup>[21]</sup> A aplicação desta técnica torna-se inconveniente quando ela é empregada para analisar o comportamento dessa grandeza no estado misto dos supercondutores, uma vez que os resultados obtidos com o emprego desta técnica são dependentes da homogeneidade apresentada pela superfície do material, a qual torna-se inhomogênea com a presença dos vórtices no estado misto.

O teorema do virial da supercondutividade (TVS) foi proposto em 1989 por Dória, Gubernantis e Rainier <sup>[26]</sup> e, assim como o teorema do virial da mecânica clássica, relaciona a energia total do sistema com a energia cinética, e esta, por sua vez, com o teorema de equipartição da energia, onde o TVS é concebido como sendo consequência de uma invariância na transformação de escala da energia de Ginzburg-Landau (Eq. 1.8). <sup>[30]</sup>

A vantagem da determinação de  $E_K$  a partir do emprego do TVS em relação às medidas de refletividade óptica, é que o TVS permite obter  $E_K$  a partir de medidas de magnetização DC, nas proximidades de  $H_{C2}$ , sem precisar levar em consideração a qualidade da superfície do material. O emprego do TVS para a obtenção de  $E_K(T,H)$  induzida pela aplicação de campo magnético, no estado misto reversível de um supercondutor com  $\kappa > 3$  <sup>[30]</sup> encontra-se detalhada no apêndice A deste trabalho.

Nos próximos parágrafos será abordada de maneira resumida a aplicação do TVS para a obtenção de  $E_K(T, H)$ , a começar pela equação 1.13, a qual representa analiticamente o cálculo de  $E_K$  a partir do TVS.

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} = 4\pi(E_k + 2E_f) \quad (1.13)$$

Na equação anterior  $\mathbf{H}$  é o campo magnético aplicado,  $\mathbf{B}$  é o vetor indução magnética,  $E_K$  é a densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper e  $E_f$  é o termo de energia relativo ao campo (“field”) magnético.

A densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper,  $E_K$ , expressa a partir do parâmetro de ordem  $\Psi_\lambda$  e do potencial vetor  $A_\lambda$ , assume a seguinte forma:<sup>[30]</sup>

$$E_k = \frac{1}{2m^*\lambda^2} \left| \left( \frac{\hbar\nabla'}{i} - \frac{2e^*A_\lambda}{c} \right) \Psi_\lambda(x') \right|^2 \quad (1.14)$$

Na equação anterior,  $\hbar$  é a constante de Plank reduzida,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo,  $A_\lambda$  é o potencial vetor,  $\Psi_\lambda$  é o parâmetro de ordem supercondutor e  $x'$  representa a posição espacial. Os termos  $A_\lambda$ ,  $\Psi_\lambda$  e  $x'$  são obtidos após a transformação de calibre, sendo os detalhes desta apresentados no apêndice A. O termo  $E_K$  corresponde a contabilização sobre a contribuição média proveniente dos elétrons pareados do condensado supercondutor.

$E_f$  por sua vez é expresso em função do campo magnético local,  $\mathbf{h}$ , conforme define a equação 1.15.

$$E_f = \left\langle \frac{\mathbf{h}^2}{8\pi} \right\rangle \quad (1.15)$$

Considerando que  $\mathbf{B} = 4\pi\mathbf{M} + \mathbf{H}$ ,<sup>[30]</sup> onde  $\mathbf{M}$  representa a magnetização do material, pode-se reescrever a eq. 1.13 como:

$$-\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = E_k + 2 \left\langle \frac{(\mathbf{h} - \mathbf{B})^2}{8\pi} \right\rangle \quad (1.16)$$

Por definição,  $B = \langle \mathbf{h} \rangle$ .<sup>[30]</sup> Considerando a definição anterior e a aproximação de que o campo local,  $\mathbf{h}$ , não apresente variações significativas frente a seu valor médio,  $\langle \mathbf{h} \rangle$ , então pode-se assumir que  $\mathbf{h} \approx \langle \mathbf{h} \rangle$ . Aplicando a consideração anterior no desenvolvimento analítico da equação 1.16, se obtêm:



$$- \mathbf{M} \cdot \mathbf{B} = E_K \quad (1.17)$$

A análise de  $E_K$ , apresentada na equação 1.17, é restrita a magnetização de equilíbrio (reversível), já que sua fundamentação provem da teoria de Ginzburg-Landau.<sup>[21,30]</sup> Na fase mista, do diagrama  $H$  versus  $T$  da figura 1.9, a magnetização de equilíbrio situa-se na região líquido de vórtices, onde  $T_{IRR}(H) < T < T_C(H)$ .

O produto da equação 1.17 se anula especificamente em dois pontos da fase mista do diagrama  $H$  versus  $T$  da figura 1.9. O primeiro, em  $H = H_{C1}$ , valor limite entre as fases mista e Meissner, onde  $B = 0$ . O segundo, em  $H = H_{C2}$ , valor limite entre as fases mista e normal, onde  $M = 0$ . Desta forma, como estes pontos caracterizam-se como mínimos para  $E_K$ , ao longo do diagrama  $H$  versus  $T$  de um supercondutor do tipo II, é natural a observação de um máximo absoluto entre tais limites.

A figura 1.19 apresenta resultados de  $E_K$ , a partir do emprego da equação 1.17, obtido a partir do comportamento reversível de  $M(T)$ , nos campos magnéticos indicados, para amostras monocristalinas de Y123 exibindo diferentes conteúdos de oxigênio ( $7-\delta$ ): a) 6.90, b) 6.85, c) 6.78 e d) 6.72.<sup>[31]</sup>

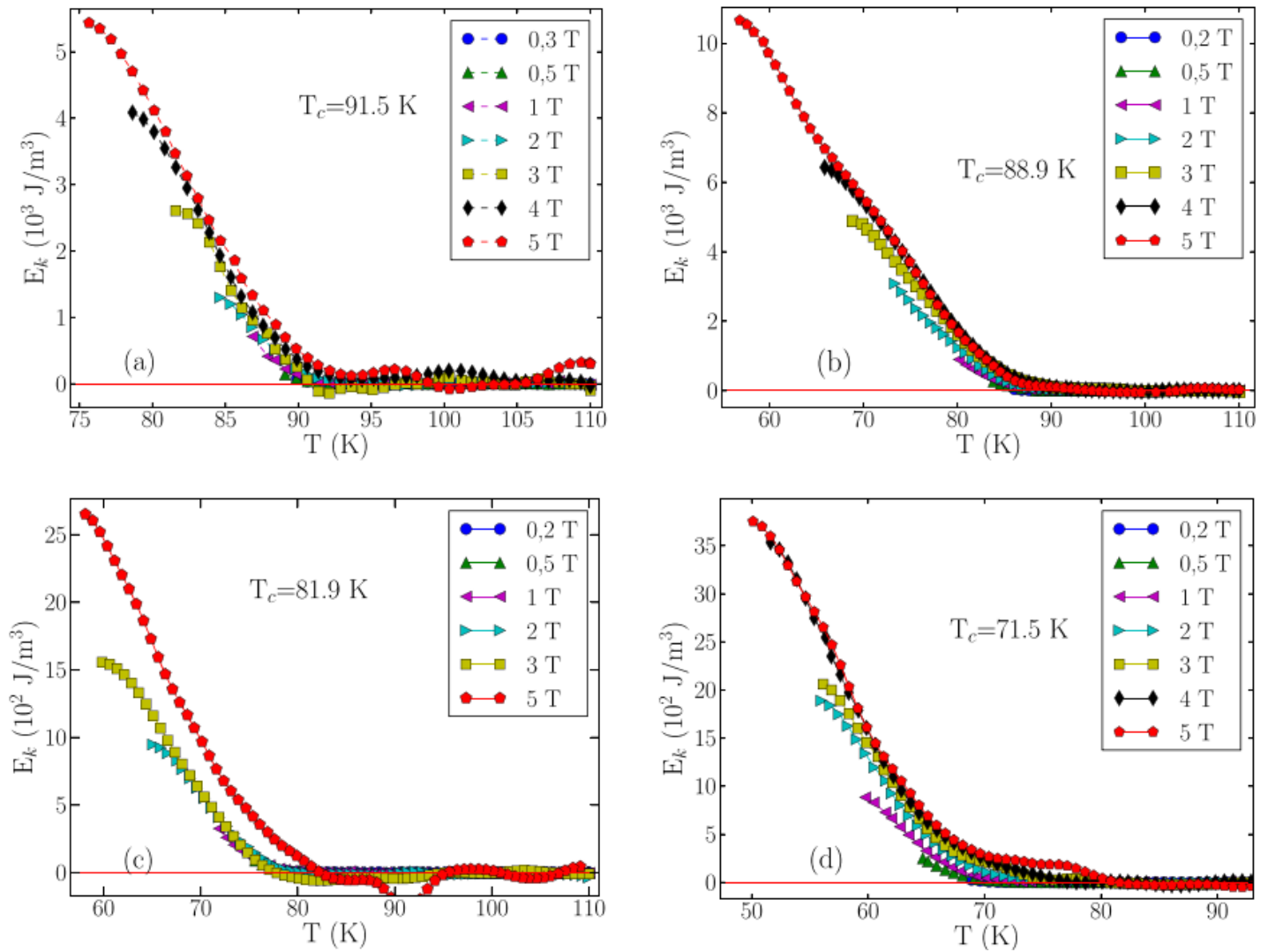


Figura 1.19: Densidade de energia cinética de condensação,  $E_K(T, B)$  para amostras monocristalinas de YBCO onde a concentração de oxigênio varia entre  $6.72 \leq 7-\delta \leq 6.90$ .<sup>[31]</sup>

Na figura 1.20 encontra-se destacado os resultados de  $E_K(T)$  para os campos magnéticos indicados, obtido para monocristais de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (Bi-2212), os quais apresentam diferente concentração de lacunas (portadores,  $p$ ), ou seja,  $0,115 \leq p \leq 0,194$ .<sup>[8]</sup>

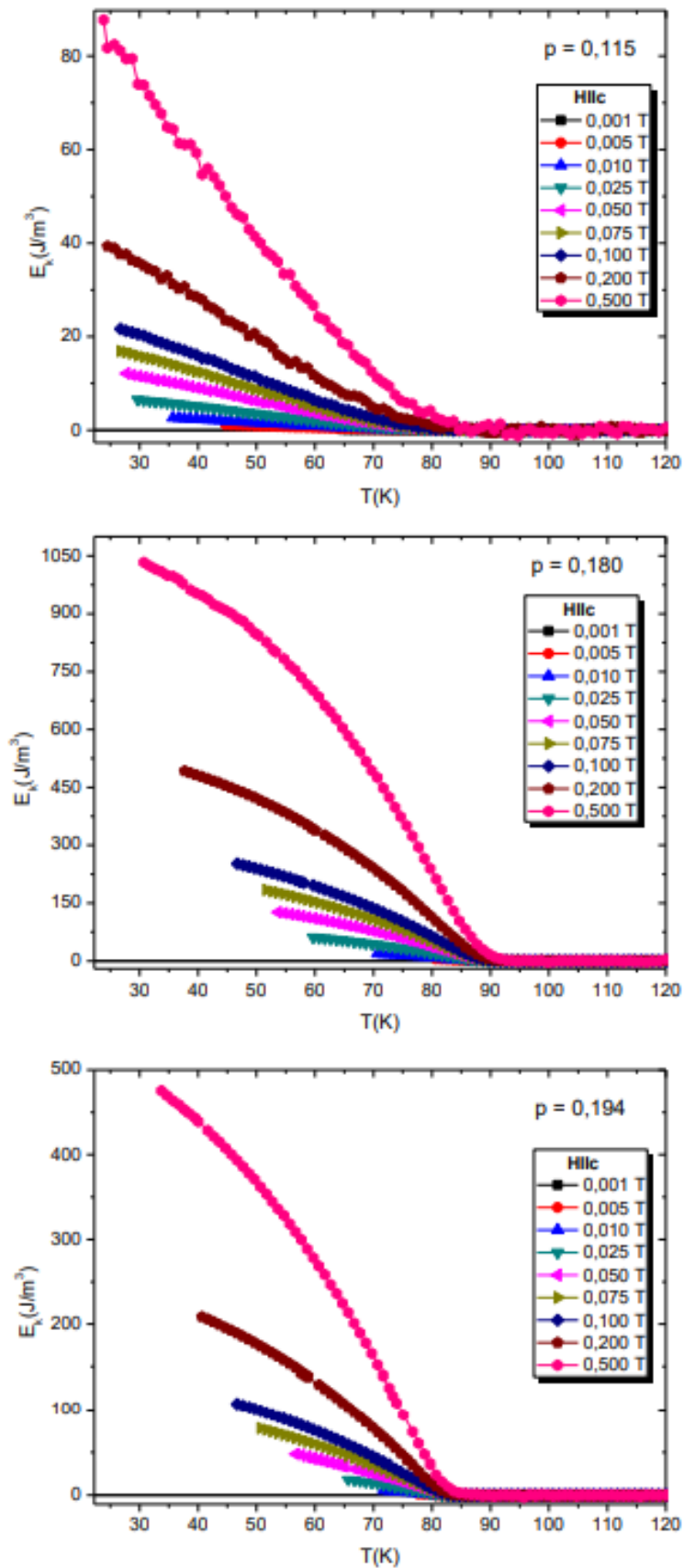


Figura 1.20: Densidade de energia cinética de condensação,  $E_K(T,B)$  para amostras monocristalinas de Bi-2212 onde a concentração de portadores de carga varia entre  $0,115 \leq p \leq 0,194$ .<sup>[8]</sup>

Analisando os resultados reportados nas figuras 1.19 e 1.20 verifica-se que as amostras pesquisadas apresentam comportamento comum quando se trata do perfil dos dados de  $E_K$  versus  $T$ , ou seja, a intensidade de  $E_K$  aumenta na razão inversa a temperatura para  $T < T_C$ , sendo sua intensidade intensificada em função do campo magnético aplicado. Por outro lado, a magnitude de  $E_K$  é nula para  $T \geq T_C$ , independentemente do valor de campo magnético aplicado em ambos os sistemas pesquisados. Esta intensificação ocorre de maneira mais acentuada para os monocristais de Bi-2212 do que os de Y123. Por outro lado, quando a intensidade de  $E_K$  versus  $T$  é analisada em termos da concentração de portadores,  $(7-\delta)$  para o Y123 e  $p$  para o Bi-2212, verifica-se que a amplitude de  $E_K$  versus  $T$  não comporta-se diretamente proporcional a concentração de portadores.

## 1.7 O Comportamento da Densidade de Energia Cinética de Condensação na Aproximação de Abrikosov

O tratamento dado por Abrikosov a teoria de Ginzburg-Landau resulta na obtenção de uma relação para a energia cinética de condensação, apresentada na equação 1.17, a qual pode ser empregada na interpretação do comportamento de  $E_K$  versus  $T$ . Essa relação assume a forma expressa na equação 1.18:<sup>[32]</sup>

$$E_{kA} = \frac{p^2}{2m} \langle |\Psi|^2 \rangle = \frac{H[H_{C2} - H]}{8\pi k^2 \beta_A} \quad (1.18)$$

Na equação anterior,  $E_{kA}$  representa a densidade de energia cinética obtida pelo formalismo de Abrikosov, onde  $p$  e  $m$  são respectivamente o momento e a massa das superpartículas do condensado,  $\beta_A$  é a constante da rede de vórtices,<sup>[32]</sup>  $\kappa$  é o parâmetro de Ginzburg-Landau,  $|\Psi|^2 = n_s$  é a densidade de superpartículas,  $H$  é o campo magnético aplicado e  $H_{C2}$  é o campo crítico superior. O momento linear do condensado supercondutor é dado pela equação 1.19:

$$p = \hbar \sqrt{\frac{2\pi H}{\Phi_0}} \quad (1.19)$$

Onde  $\hbar$  é a constante reduzida de Plank e  $\Phi_0$  é o quantum de fluxo magnético.

O campo crítico superior  $H_{C2}(T)$ , no formalismo de Abrikosov,<sup>[8,29,32]</sup> é dado pela equação 1.20, a seguir:

$$H_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi(T)^2} \quad (1.20)$$

A partir das considerações expressas nas equações 1.19 e 1.20, pode-se reescrever a equação 1.18 da seguinte forma:

$$E_{kA} = \frac{\mu_0}{2k^2-1} (H_{C2} - H) \left( H - \frac{H_{C2}-H}{(2k^2-1)\beta_A} \right) \quad (1.21)$$

A equação anterior é empregada no estudo do comportamento de  $E_{kA}$  no limite em que  $H$  tende à  $H_{C2}$  para um supercondutor do tipo II. De acordo com esse cenário, tem-se que  $\kappa \gg 1$  e considerando que o arranjo entre vórtices seja do tipo triangular ( $\beta_A \approx 1$ ),<sup>[8,29]</sup> então a equação 1.21 pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_{kA} = \frac{\mu_0}{2k^2} H (H_{C2} - H) \quad (1.22)$$

A aproximação de Abrikosov, expressa como na equação 1.22, em conjunto com os valores calculados para  $E_K$  (equação 1.17), é utilizada na determinação do comportamento de diversos parâmetros supercondutores.<sup>[33]</sup> Neste contexto, a equação 1.22 prevê que  $E_K/\mu_0 H$  apresente um comportamento linear em função de  $\mu_0 H$ , conforme destaca a figura 1.21 para amostras monocristalinas de Y123 puro (McY) e dopadas com Sr (YBa<sub>1.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  - McSr) e Ca (Y<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  - McCa).<sup>[29]</sup>

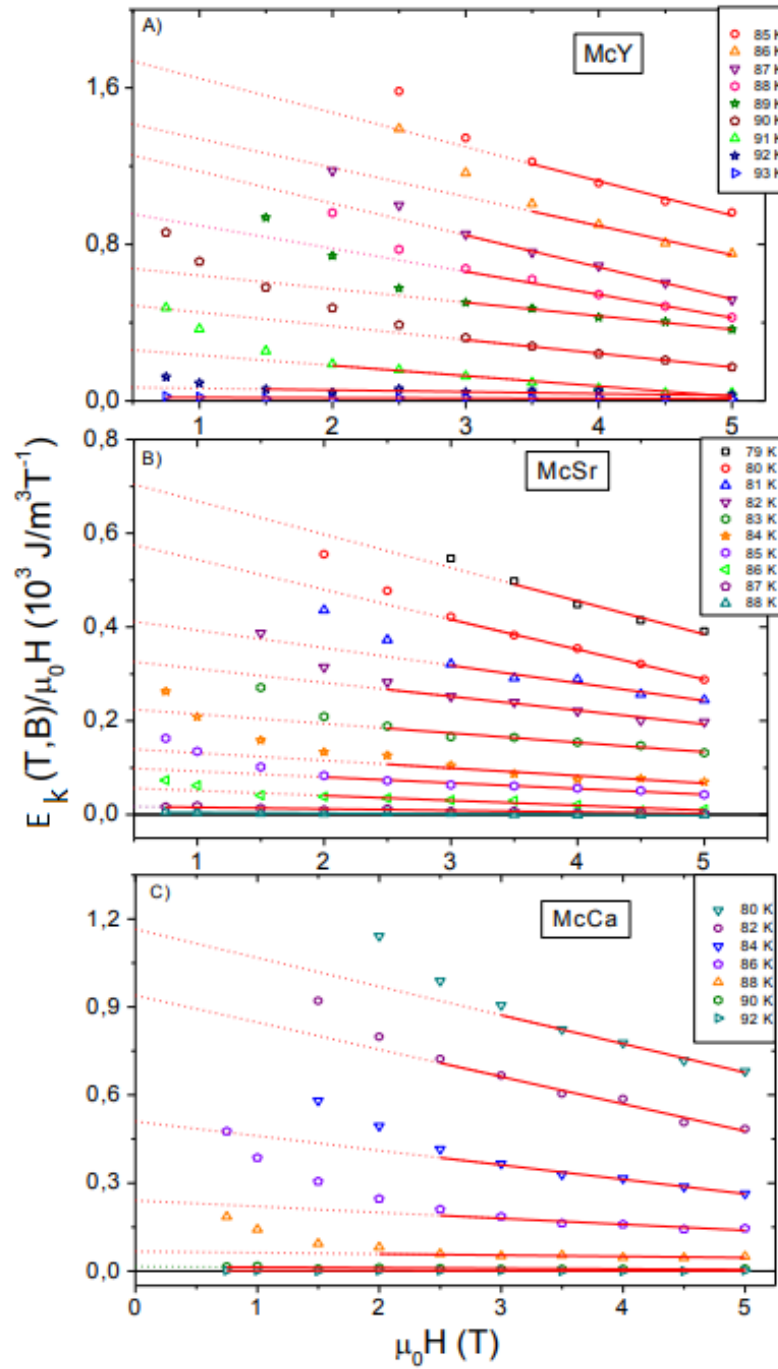


Figura 1.21: O comportamento de  $E_k/\mu_0H$  versus  $\mu_0H$  para monocristais de Y123 puro (A), e dopados com Sr (B) e Ca(C). Os símbolos representam os dados experimentais, enquanto que linhas representam um guia para os olhos.<sup>[25]</sup>

A região de comportamento linear destas amostras se estende de 1T a 5T nas proximidades de  $H_{C2}(T)$ , diminuindo a sua extensão a medida em que se reduz a temperatura, conforme indicado na legenda.

A extrapolação linear dos dados apresentados na figura 1.15 para  $\mu_0H = 0$  fornece os valores de  $H_{C2}/2k^2$ , apresentados na figura 1.22.

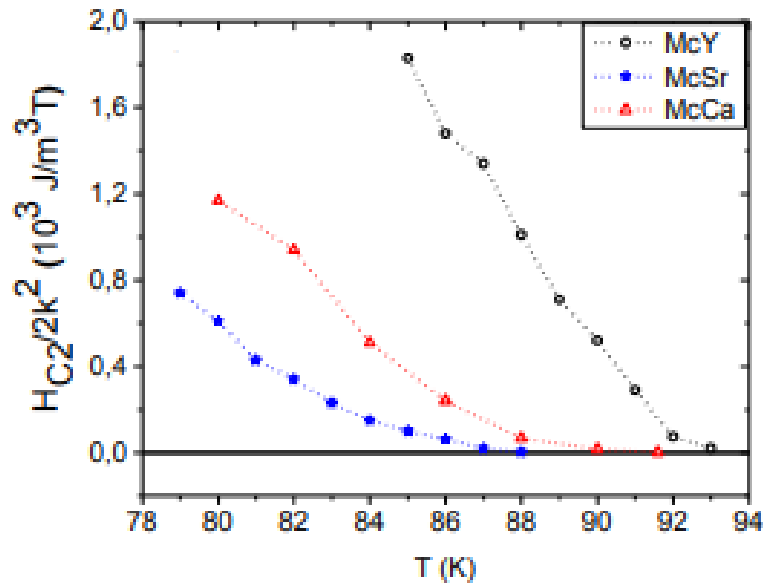


Figura 1.22: O comportamento de  $H_{C2}/2k^2$  versus  $T$  para as amostras monocristalinas de Y123 puro, e dopadas com Sr e Ca.<sup>[29]</sup>

Observa-se o que os resultados de  $H_{C2}/2k^2$  obtidos pela autora apresentam dependência praticamente linear em relação as temperaturas selecionadas. Da literatura, tem-se que a taxa de variação de  $H_{C2}(T)$  para monocristais de Y123 decresce linearmente em função da temperatura, conforme ilustra a figura 1.23.<sup>[34]</sup>

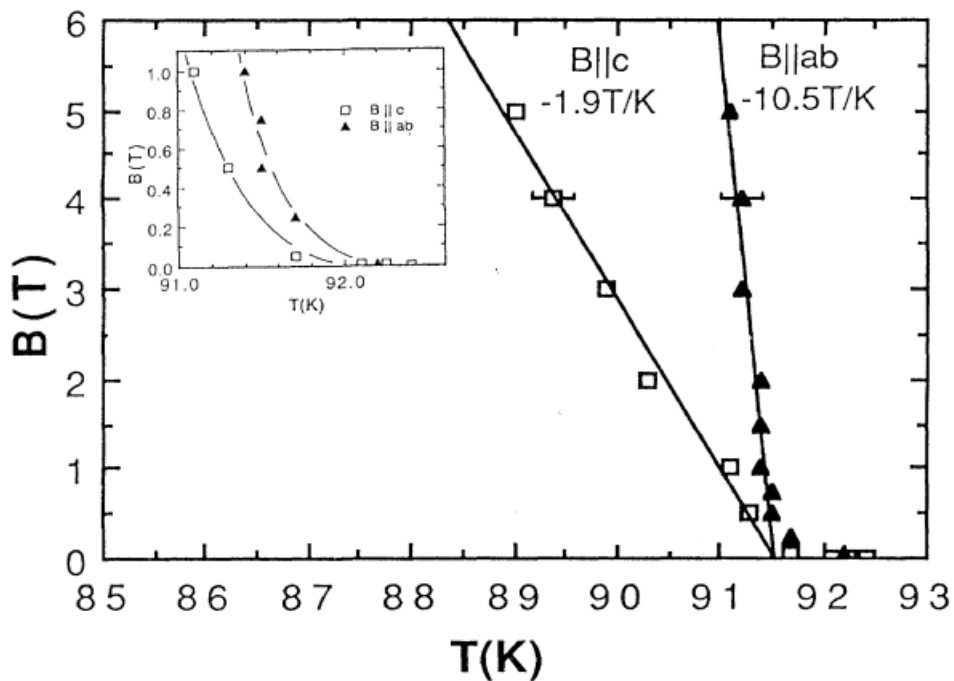


Figura 1.23: O comportamento do campo crítico superior,  $B_{C2} (\mu_0 H_{C2})$  versus  $T$  para um monocristal de Y123 quando o campo é aplicado paralelamente ao plano  $ab$  (triângulos), e ao eixo  $c$  (quadrados). As taxas de variação das extrapolações lineares estão indicadas na imagem. No inset são apresentados os dados para campos de baixa intensidade.<sup>[34]</sup>

Em virtude dos comportamentos de ambos versus  $T$  serem semelhantes, foi possível a determinação do valor de  $k$  para as amostras citadas pela autora. Os valores obtidos para  $k$  foram 81,9 para McY, 187,9 para McCa e 136,7 para McSr. Estes valores encontram-se de acordo com o listado na literatura, através do emprego de outras técnicas experimentais para tais estruturas.<sup>[16,29]</sup>

## 1.8 O Comportamento da Densidade de Energia Cinética de Condensação na Aproximação de London

Enquanto que a aproximação de Abrikosov para o comportamento de  $E_K(T,H)$  permite analisar  $E_K$  nas proximidades da transição N-S, ou seja, considerando uma alta densidade de vórtices no interior do material, o tratamento dado por London considera a análise do comportamento de  $E_K(T,H)$  para uma densidade de vórtices menor, ou seja, quando campos magnéticos menos intensos ( $H \leq 10\text{kOe}$  em média) são aplicados.<sup>[8,35]</sup> Nesse cenário, o arranjo estabelecido entre vórtices não apresenta sobreposição, como o que ocorre para  $H$  tendendo a  $H_{C2}$ .

A magnetização na aproximação de London assume a forma expressa na equação 1.23:<sup>[8,35]</sup>

$$M(H) = -\frac{\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\beta_L H_{C2}}{H}\right) \quad (1.23)$$

Na equação 1.21,  $\phi_0$  é o quantum de fluxo magnético,  $\beta_L$  é um parâmetro de ordem unitária,  $\lambda$  é o comprimento de penetração de London,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo e  $H_{C2}$  é o campo crítico superior. De acordo com esse cenário, a equação para a densidade de energia cinética, proposta por Dória e colaboradores, pode ser reescrita na forma da equação 1.22, uma vez que  $B = \mu_0(H + M)$ , ou seja:

$$E_{kL} = -M \cdot B = -M[\mu_0(H + M)] = -\mu_0 MH - \mu_0 M^2 \quad (1.24)$$

Onde  $E_{kL}$  representa a energia cinética de condensação dos pares de Cooper na aproximação de London.



Substituindo então a equação 1.23 na equação 1.24, tem-se:

$$\frac{E_{KL}(\mu_0 H)}{\mu_0 H} = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2\mu_0} \ln\left(\frac{\beta_L\mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H}\right) - \left(\frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2}\right)^2 \frac{1}{\mu_0^2 H} \left(\ln\frac{\beta_L\mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H}\right)^2 \quad (1.25)$$

A equação 1.25 relaciona o comportamento de  $E_{KL}/\mu_0 H$  com o campo crítico superior,  $H_{C2}$ , e com o comprimento de penetração de London,  $\lambda$ . Tais parâmetros supercondutores podem ser obtidos a partir do ajuste da equação 1.25 ao perfil da disposição dos dados experimentais de  $E_{KL}/\mu_0 H$ . Tal ajuste está ilustrado na figura 1.24, onde a autora da referência <sup>[8]</sup> empregou a aproximação de London para a análise de dados experimentais de  $E_{KL}/\mu_0 H$  obtidos para amostras monocristalinas de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga,  $p$ . <sup>[8]</sup>

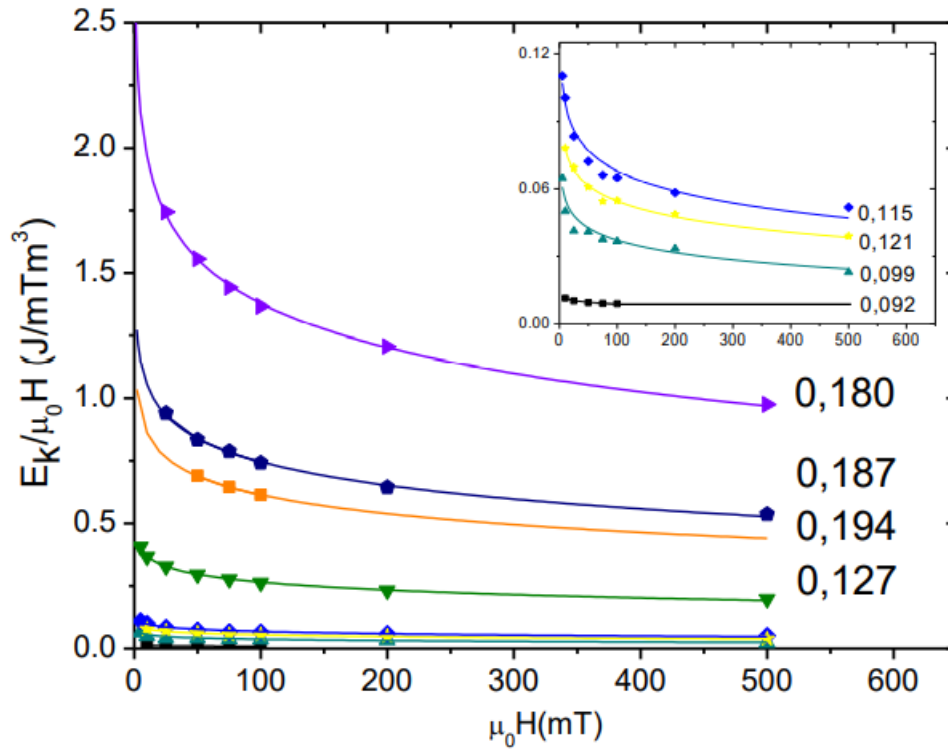


Figura 1.24: O comportamento de  $E_K/\mu_0 H$  versus  $\mu_0 H$  para amostras monocristalinas de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga,  $p$ , cujos valores estão apresentados ao lado das curvas. Os símbolos representam dados experimentais de  $E_K/\mu_0 H$ , enquanto que as curvas representam o ajuste realizado através da equação 1.25. Para todas as curvas a temperatura adotada foi  $T/T_C = 0,8$ . <sup>[8]</sup>

A partir do ajuste da equação 1.25 apresentado na figura 1.24, a autora obteve o comportamento do comprimento de penetração de London,  $\lambda$ , em função da concentração de portadores de carga,  $p$ , para o sistema Bi-2212. Além disso, através do uso da equação 1.26, a autora também calculou a densidade do superflúido,  $\rho_s$ .

$$\rho_s = \frac{m}{2\mu_0 e^2} \frac{1}{\lambda^2} \quad (1.26)$$

Na equação anterior,  $m$  representa a massa do elétron e  $e$  sua carga.

Os resultados obtidos pela autora para  $\rho_s$  versus  $p$ , a partir da utilização da equação 1.24, são apresentados na figura 1.25.

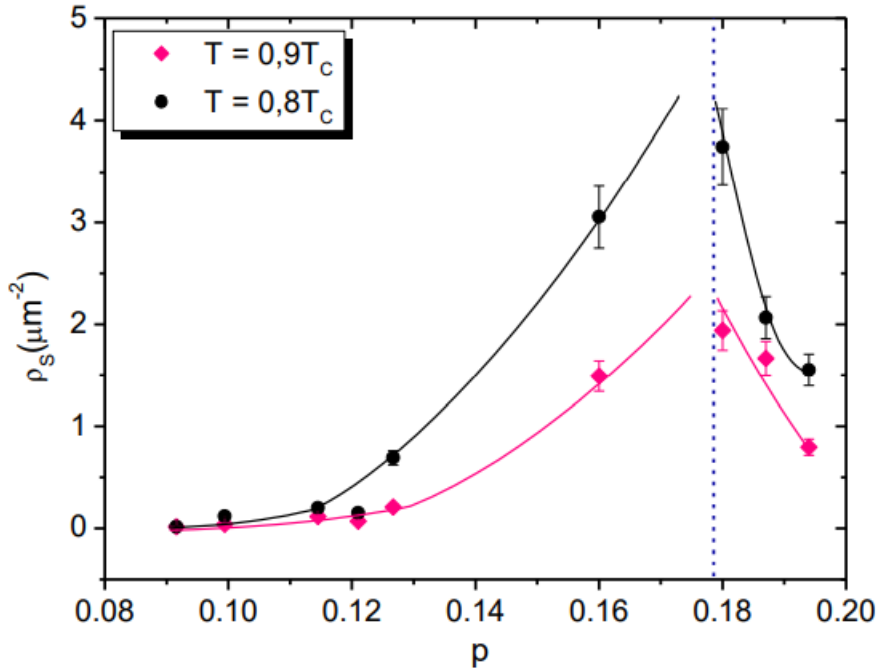


Figura 1.25: O comportamento da densidade de superfluido,  $\rho_s$ , em função da concentração de portadores de carga,  $p$ , para temperaturas normalizadas  $T/T_c = 0,8$  e  $0,9$  para um monocristal de Bi-2212. A linha contínua é um guia para os olhos, enquanto que a linha pontilhada representa aproximadamente a posição do máximo valor de  $\rho_s$ , que se encontra em  $p \sim 0,18$ . Para o cálculo de  $\rho_s$  se supôs que  $m/(2\mu_0 e^2) = 1$ .<sup>[8]</sup>

Nela, é possível observar que os valores calculados indicam um valor máximo de  $\rho_s$  para a concentração de  $p \sim 0,18$ , ou seja, superior ao valor de  $p \sim 0,16$ , o qual coincide com o máximo valor de  $T_c$  obtido para o Bi-2212 em termos de  $p$ . A autora ainda argumenta que tal comportamento está condizente com o observado em medidas de ARPES presentes na literatura.<sup>[8,36]</sup>

## Capítulo 2

### O Composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Neste capítulo será apresentado um breve panorama de propriedades estruturais e supercondutoras do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) tidas como essenciais para a compreensão deste sistema, bem como alguns efeitos decorrentes da dopagem química via substituição parcial de átomos de ítrio por cálcio sobre essas propriedades.

#### 2.1 Propriedades Estruturais

O sistema  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (Y123) apresenta na fase supercondutora uma estrutura ortorrômbica, lamelar, cujos parâmetros de rede característicos apresentam os seguintes valores em torno de  $a \approx 3,82\text{Å}$ ,  $b \approx 3,89\text{Å}$  e  $c \approx 11,69\text{Å}$ .<sup>[37]</sup> O parâmetro  $\delta$  representa o desvio da estequiometria ideal para o oxigênio e seu controle é essencial uma vez que para  $\delta > 0,65$  a estrutura cristalina assume simetria tetragonal não supercondutora.<sup>[38]</sup> A disposição esquemática da célula unitária supercondutora é esquematizada na figura 2.1.

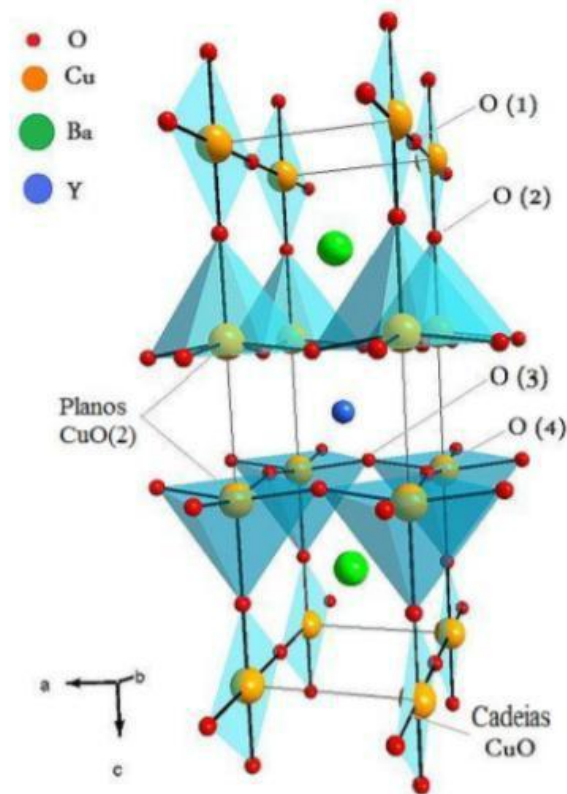


Figura 2.1: Esquemática da estrutura cristalina da fase ortorrômbica do Y123 (adaptado do original).<sup>[20]</sup>

De acordo com o ilustrado pela figura anterior, a estrutura cristalina do Y123, ao longo da direção cristalográfica  $c$ , é constituída de dois planos de  $\text{CuO}(2)$ , paralelos ao plano formado pelos eixos cristalográficos  $a$  e  $b$ , separados por um átomo de ítrio por célula unitária. Estes estão conectados sequencialmente por átomos de Ba e cadeias lineares de  $\text{CuO}$ , as quais interagem com os planos de  $\text{CuO}(2)$  através dos átomos de oxigênio  $[\text{O}(2)]$ .

A configuração estrutural ao longo da direção  $c$  é:  $\text{CuO} - \text{BaO} - \text{CuO}(2) - \text{Y} - \text{CuO}(2) - \text{BaO} - \text{CuO}$ . A combinação dos planos  $\text{CuO}(2) - \text{Y} - \text{CuO}(2)$  é chamada de camada de condução, enquanto que a estrutura  $\text{BaO} - \text{CuO} - \text{BaO}$  é denominada de reservatório de carga.<sup>[20]</sup> A distância de separação entre os planos  $\text{CuO}(2)$  é da ordem de  $3,4\text{\AA}$  ao passo que a distância entre planos  $\text{CuO}(2)$ , subsequentes, é da ordem de  $8\text{\AA}$ .<sup>[39]</sup>

Estudos de espectroscopia Raman e difração de raios-X,<sup>[40]</sup> assim como difração de nêutrons,<sup>[41]</sup> indicam que substituição parcial do Y por Ca em monocristais de Y123 resulta em uma substituição direta dos átomos trivalentes do ítrio pelos divalentes do cálcio, quando até o montante de 15% é empregado.<sup>[42]</sup> Nesta condição, o número de coordenação assumido pelo

cálcio é o seis, enquanto que o do ítrio é oito.<sup>[43]</sup> Os raios iônicos dos átomos de cálcio e do ítrio apresentam valor aproximadamente de mesma magnitude, ou seja, 1,00 Å para o cálcio e 1,02 Å para o ítrio.<sup>[43]</sup>

Segundo Chen,<sup>[42]</sup> o limite de solubilidade, citado anteriormente, advém de que apenas uma pequena porção do montante de cálcio utilizado na estequiometria inicial é incorporado a estrutura do Y123 nos monocristais. A figura 2.2 apresenta a relação obtida por Chen entre a quantidade inicial de Ca empregado na estequiometria e quantidade de Ca final incorporada na estrutura dos monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

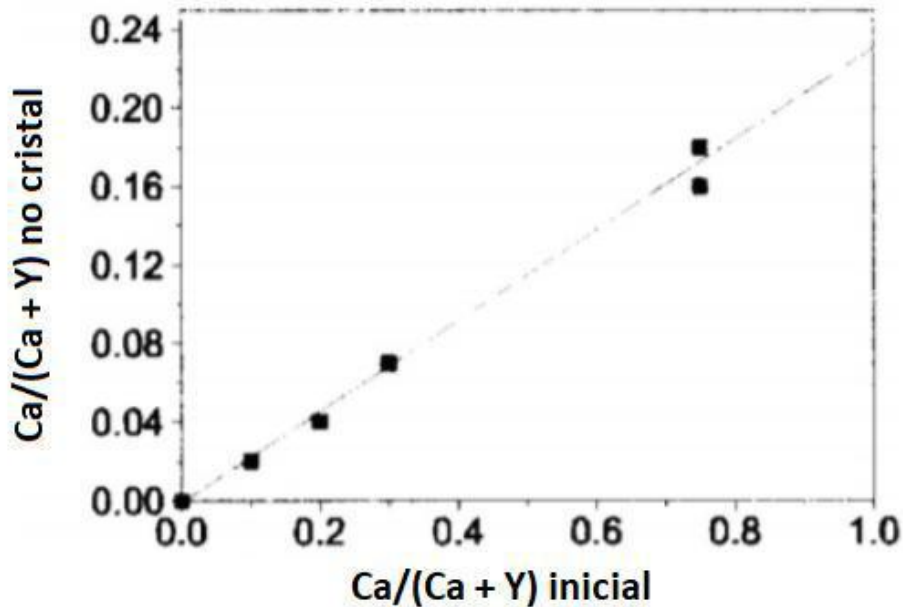


Figura 2.2: Fração de Ca incorporada na estrutura dos monocristais em função da fração de Ca utilizada na estequiometria inicial.<sup>[42]</sup>

Os valores apresentados na tabela 2.1 indicam que a substituição parcial de Y por Ca ( $x \leq 0.22$ ) gera variações suaves nos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$ , e  $c$ , bem como na ortorrombicidade  $[(b - a)/(b + a)]$  da célula unitária dos monocristais de  $Y_{1-x}Ba_2Ca_xCu_3O_{7-\delta}$ , entretanto, afetando mais fortemente o valor de  $T_C$  em função de  $x$ .

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 <sup>-3</sup> )	8.09	8.51	8.31	7.44	7.59	7.93
T <sub>C</sub> (K)	93.2	91.0	89.0	88.3	81.1	75.7

Tabela 2.1: O comportamento dos parâmetros de rede a, b e c, da ortorrombicidade (b-a)/(b+a) e da temperatura crítica  $T_C$  para amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , onde Ca/(Ca +Y) representa a proporção de Ca adotado na estequiometria inicial. <sup>[42]</sup>

## 2.2 O comportamento da Temperatura Crítica de Transição, $T_C$

A supercondutividade no sistema Y123, bem como em supercondutores de alta temperatura crítica, em geral, está intimamente relacionada aos processos de dopagem de portadores nos planos de condução, sendo esses responsáveis pela dinâmica do mecanismo eletrônico responsável pela supercondutividade desse sistema. A variação da concentração dos portadores de cargas junto aos planos de CuO(2), pode ser manipulada tanto pelo controle de oxigênio,<sup>[15]</sup> quanto pela substituição parcial de átomos da estrutura.<sup>[38,44]</sup>

A figura 2.3 destaca a dependência entre a temperatura crítica,  $T_C$ , e a quantidade de oxigênio na célula unitária do Y123 monocristalino.

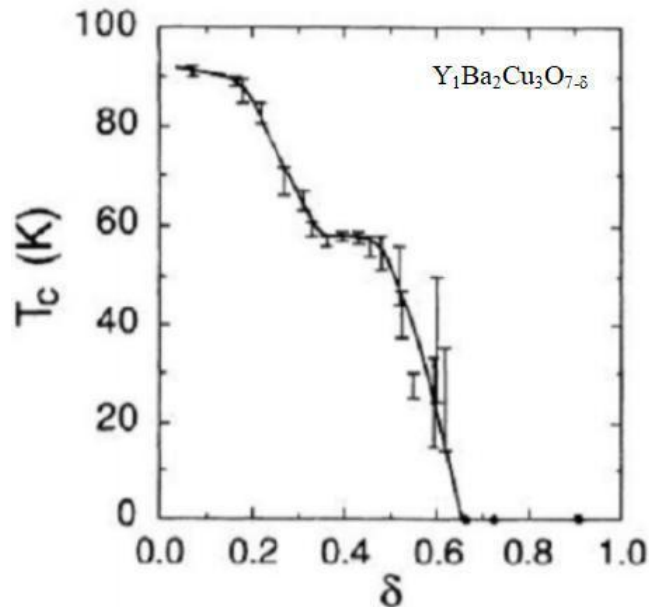


Figura 2.3: O comportamento de  $T_C$  em função de  $\delta$  no Y123 monocristalino. <sup>[42]</sup>

É possível observar na figura anterior que existe uma forte dependência do valor de  $T_C$  em função de  $\delta$ . Além disso, são observados dois platôs, um compreendido entre  $0 < \delta < 0,2$ , onde a temperatura crítica ( $T_C \approx 92\text{K}$ ) varia sutilmente em função de  $\delta$ , e outro compreendido entre  $0,3 < \delta < 0,5$ , onde  $T_C \approx 60\text{K}$  permanece constante. Destaca-se que para concentrações  $\delta > 0,65$ , a temperatura crítica assume valor nulo e o sistema experimenta mudança estrutural de ortorrômbica (supercondutora) para a tetragonal (isolante). Este comportamento apresentado por  $T_C(\delta)$  no sistema Y123 pode ser compreendido em termos do modelo de transferência de cargas.<sup>[39,42]</sup>

A substituição parcial de Y por Ca leva a alteração na densidade de portadores de carga no Y123. Conforme abordado anteriormente, a diferença entre os números de coordenação desses átomos cria vacâncias de oxigênio nos planos de  $\text{CuO}(2)$ , o que acarreta na diminuição do conteúdo de oxigênio necessário para a otimização do valor de  $T_C$ , conforme destaca a figura 2.4.<sup>[45]</sup>

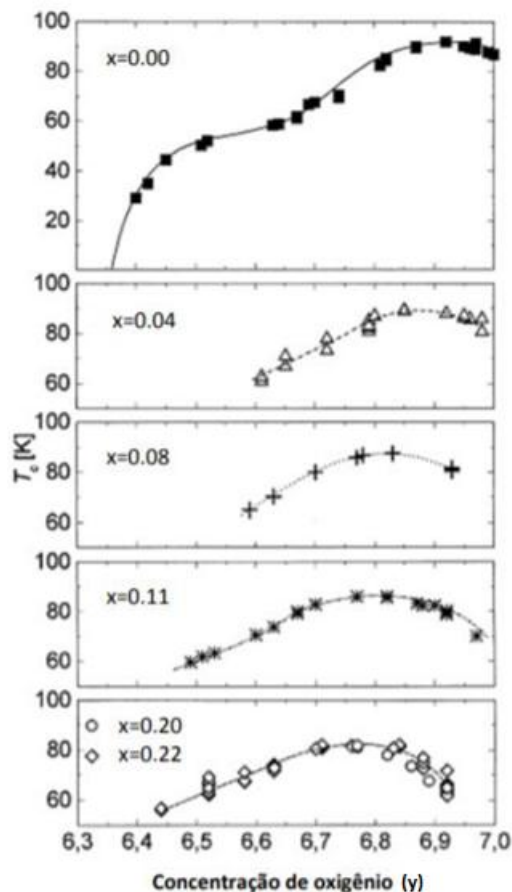


Figura 2.4: O comportamento de  $T_c(y)$  para compostos de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  com diferentes concentrações de Ca,  $x$ , sendo  $y$  o conteúdo de oxigênio (adaptado do original).<sup>[45]</sup>

Os resultados apresentados nessa figura mostram o comportamento de  $T_C(x, y)$ , em função da concentração de Ca ( $x \leq 0,22$ ), e de  $y$  para o composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_y$  monocristalino.

De acordo com o destacado na figura anterior, à medida que a quantidade de Y substituída por Ca aumenta, o valor máximo para  $T_C$  diminui, e isso em concentrações de oxigênio ( $y$ ) menores do que observado para o valor de  $y$  responsável pela otimização de  $T_C$  no sistema Y123 ( $7 - \delta \sim 6,95$ ). Comportamento semelhante também foi observado por Tallon e colaboradores em amostras policristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  estudadas em função de  $x$  quando  $\delta = 0$  e  $\delta = 1$ .<sup>[46]</sup> Os valores de  $T_C(x, \delta)$  obtidos pelos autores deste estudo, são apresentados na figura 2.5.

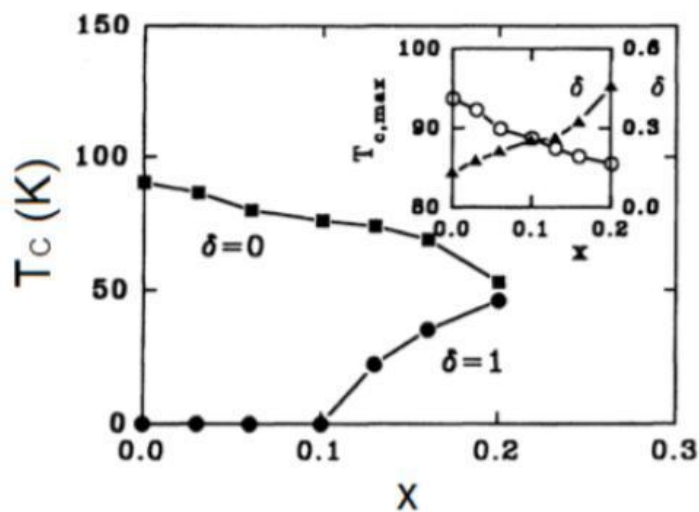


Figura 2.5: O comportamento de  $T_C(x, \delta)$  para compostos  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sobredopados, com  $\delta = 0$ , e subdopados, com  $\delta = 1$ , em oxigênio. No inset, são apresentados os valores máximos de  $T_C$  ( $T_{C,MAX}$ ) obtidos em função de  $x$  e  $\delta$ .<sup>[46]</sup>

A figura 2.5 demonstra a clara dependência que  $T_C(x)$  apresenta em relação ao conteúdo de Ca no sítio de Y. Nota-se que existe diferença no comportamento dessa dependência para as amostras, uma vez que para a amostra subdopada,  $T_C$  aumenta em função de  $x$ , enquanto que para a amostra sobredopada,  $T_C$  diminui em função de  $x$ . O comportamento de  $T_{C,MAX}$ , apresentado no inset da figura 2.5 está de acordo com os resultados apresentados na figura 2.4.

O comportamento de  $T_{C,MAX}$ , em função da concentração de Ca, extraído dos resultados apresentados na figura 2.4 está representado na figura 2.6, juntamente com outros resultados de  $T_C(x)$  obtidos outros autores listados na literatura para o  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .<sup>[45]</sup>



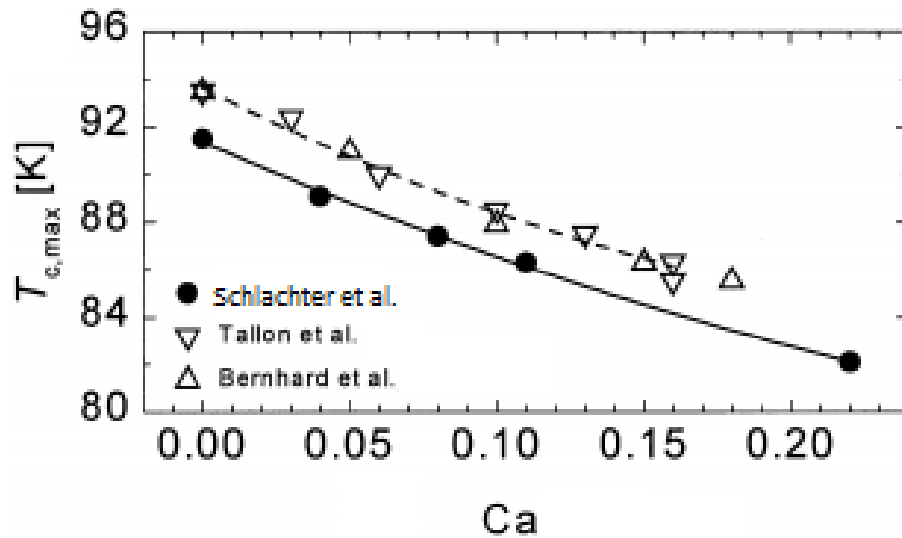


Fig. 2.6: Valores de  $T_{C,MAX}$  em função da concentração de Ca para monocristais (símbolos fechados) e policristais (símbolos abertos) do composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  listados na literatura. <sup>[45,46]</sup>

A figura 2.6 mostra que a variação de  $T_{C,MAX}$  em função de Ca, no sistema Y123, ocorre de maneira semelhante para monocristais e policristais.

De acordo com o enfatizado nas figuras 2.4, 2.5 e 2.6, pode-se verificar a forte dependência de  $T_C$  em função da concentração de portadores no composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

A diferença de valência entre os átomos de Y(+3) e Ca(+2) provoca a transferência de lacunas para os planos de condução [CuO(2)] com o objetivo de balancear a carga total junto aos átomos de Y/Ca. Estabelecendo uma comparação com o comportamento de  $T_C$  em função de  $\delta$  no Y123, a supressão da supercondutividade no  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ocorre em virtude da variação do conteúdo de oxigênio ( $7-\delta$ ), em virtude dessa variação alterar a concentração de lacunas junto aos planos de condução.

O comportamento de  $T_C$  em função da concentração de portadores ( $p$ ) para os supercondutores Y123,  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ ,  $La_{2-x}Ca_xCu_2O_6$  e  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  é descrito por meio de um comportamento comum, conforme destaca a figura 2.7.

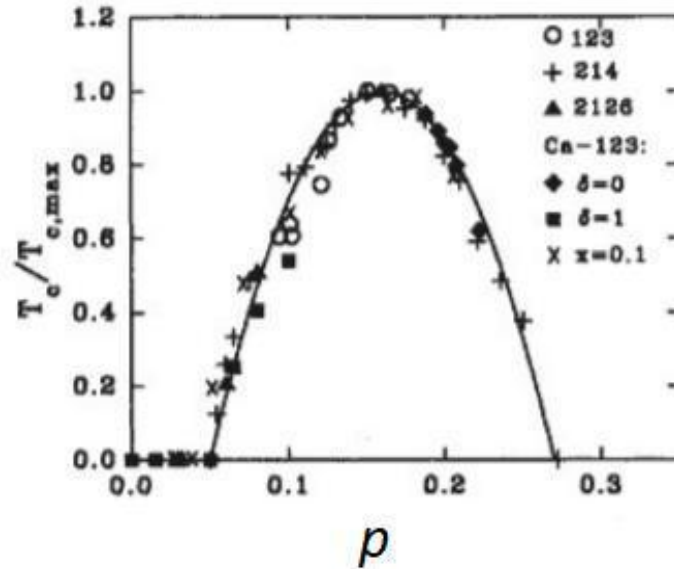


Figura 2.7: Valores de  $T_C(p)$ , normalizados a partir de  $T_{C,MAX}$ , para os supercondutores de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (123),  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (214),  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_6$  (2126) e  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Ca-123). Adaptada do original.<sup>[46]</sup>

A figura 2.7 indica que se observa um comportamento parabólico para  $T_C(p)$  nos diversos compostos supercondutores listados. Este comportamento foi obtido a partir da aplicação da seguinte equação.<sup>[47]</sup>

$$\frac{T_C}{T_{C,MAX}} = 1 - 82,6(p - 0,16)^2 \quad (2.1)$$

Conforme mostra a figura 2.7,  $T_C(p) = T_{C,MAX}$  quando  $p = 0,16$ , valor que classifica o comportamento de  $T_C$  em termos do subdopagem ( $p < 0,16$ ), sobredopagem ( $p > 0,16$ ) e ótimo ( $p = 0,16$ ) para concentração de portadores.

### 2.3 O Cálculo da Concentração de Portadores ( $p$ ) em Função da Substituição Parcial de Y por Ca no Y123

A relação entre  $p$  e o conteúdo de Ca ( $x$ ) no sistema Y123 foi pesquisada por Obertelli e colaboradores<sup>[48]</sup> em amostras policristalinas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para diferentes valores de  $x$ , com  $\delta \sim 0,98$ . Eles realizaram medidas de poder termoelétrico, em temperatura ambiente,  $S(290)$  em função de  $p$  e observaram que através do emprego da relação  $p = x/2$ , o comportamento de  $S(290)$  versus  $p$  obtido para as amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com diferentes valores de  $x$ , reproduzia o comportamento apresentado pelo resultado de  $S(290)$  versus  $p$  para a amostra policristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , conforme mostra a figura 2.8.<sup>[48]</sup>

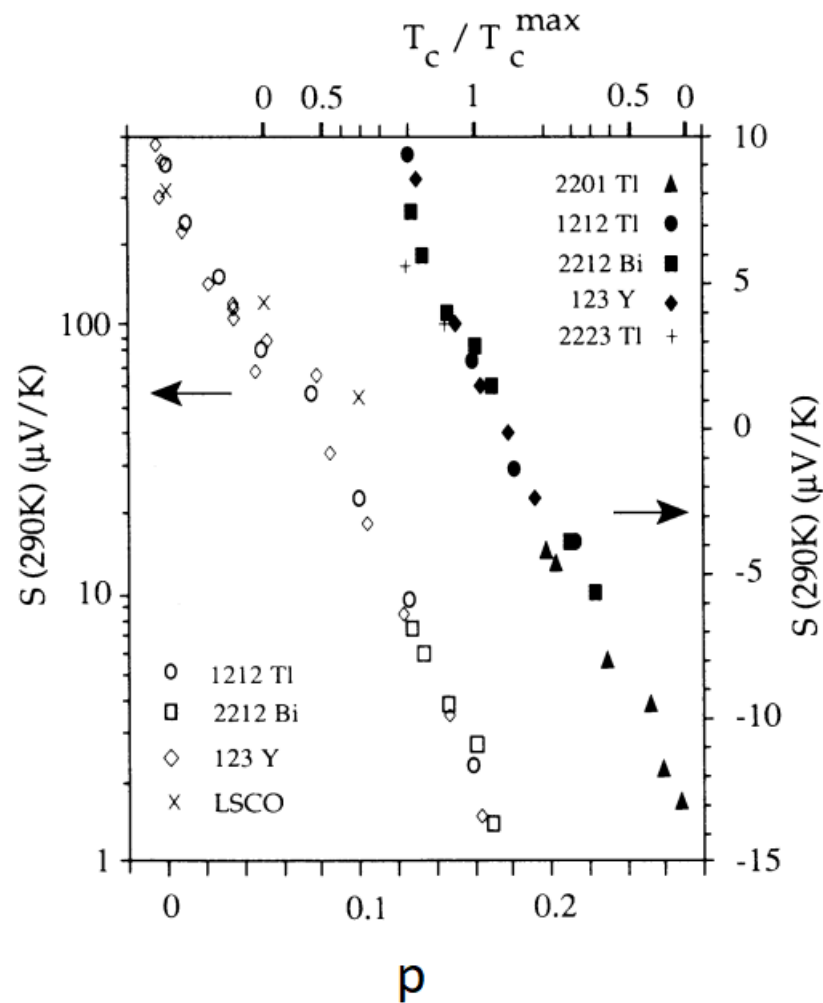


Figura 2.8: Poder termoelétrico a temperatura ambiente  $S(290)$  versus  $p$  ( e  $T_C/T_{C,MAX}$ ) para diversos HTSC nas regiões de subdopagem (na escala logarítmica) e sobredopagem (na escala linear).<sup>[48]</sup>

Cientes dessa realidade, Tallon e colaboradores<sup>[46]</sup> empregaram esta relação para determinar  $p$  nas amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  e expressar os resultados de  $T_C/T_{C,MAX}$  versus  $p$  ilustrados na figura 2.7 para as amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  listadas. Por outro lado, Chen e colaboradores,<sup>[42]</sup> levando em consideração que a não isovalência entre átomos de Y e Ca distorce os planos de condução, propiciando a criação de vacâncias de oxigênio junto aos planos de  $CuO(2)$ , os autores desse trabalho propõe uma nova formulação para o cálculo de  $p$  no composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  para  $x \leq 0,13$  e  $\delta \leq 0,55$ . Dentro desse objetivo eles empregaram o resultado obtido por Tallon e colaboradores<sup>[46]</sup> para o comportamento de “band valence sum” (BVS),  $V$ , versus  $p$  de uma amostra de  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  quando  $\delta \leq 0,5$ , o qual esta ilustrado na figura 2.9.<sup>[46]</sup>

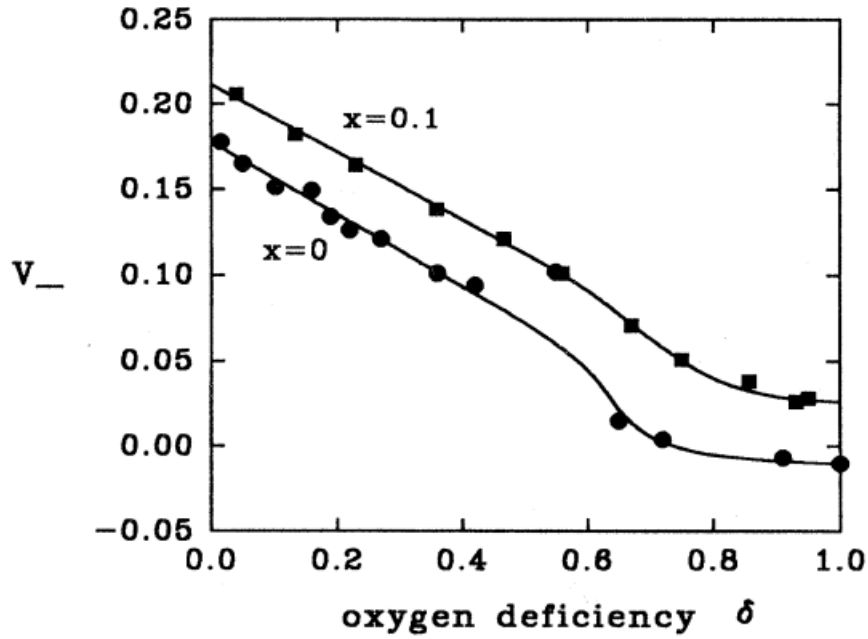


Figura 2.9: O parâmetro de “band valence sum” ( $V_-$ ) versus  $\delta$  de uma amostra de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  quando  $x = 0$  e  $x = 0.1$ .<sup>[46]</sup>

Além disso, Chen e colaboradores levaram em consideração o diferente número de coordenação dos átomos de Ca ( $N_{CA}$ ) e Y ( $N_Y$ ) através da equação 2.2, quando  $x \leq 0,10$ :

$$p = \left( \frac{N_{CA}}{N_Y} \right) \frac{x}{2} \quad (2.2)$$

A criação de vacâncias de oxigênio junto aos planos de  $CuO(2)$  foi contabilizada por eles através da aplicação da seguinte expressão:

$$\delta = \delta_0 + \frac{x}{2} \quad (2.3)$$

Onde  $\delta_0$  é identificado como o valor de  $\delta$  o qual otimiza o valor de  $T_C$  do sistema Y123.

Levando em consideração o resultado de  $V_-$  versus  $\delta$  ( $\delta \leq 0,55$ ) para o composto  $Y_{0,9}Ca_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (figura 2.9), e as considerações representadas pelas equações 2.2 e 2.3, Chen e colaboradores propuseram a seguinte expressão para o cálculo de  $p$  no composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .<sup>[42]</sup>

$$p = 0,173 + 0,375x - 0,21\left(\delta_0 + \frac{x}{2}\right) \quad (2.4)$$

Onde  $x$  é a quantidade nominal de Y substituída por Ca no composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,13$ ),  $\delta_0$  representa o valor de  $\delta$  o qual otimiza o valor de  $T_{C,MAX}$  para o  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta_0 = 0,06$ ). Quando se emprega os valores de  $x = 0$  e  $\delta_0 = 0,06$  na equação 2.4, verifica-se a reprodução de  $p = 0,16$ , valor que marca a otimização de  $T_C$  para o Y123.

Chen e colaboradores aplicaram a expressão 2.4 para a determinação do comportamento de  $T_C / T_{C,MAX}$  versus  $p$  para monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . O resultado obtido encontra-se expresso na figura 2.10,<sup>[42]</sup> e este reproduz o comportamento parabólico previsto pela equação 2.1.

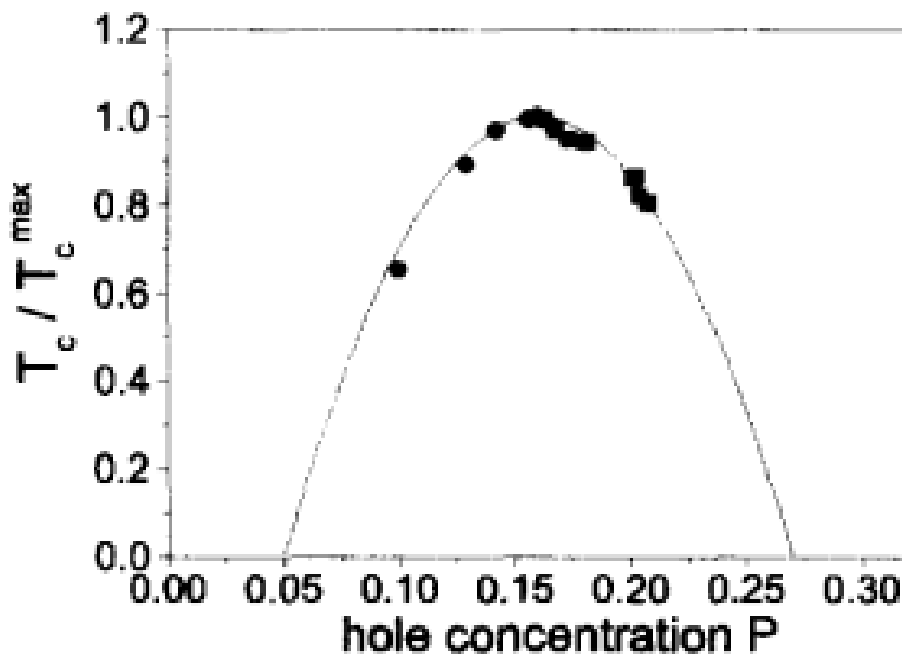


Figura 2.10: O comportamento de  $T_C / T_{C,MAX}$  versus  $p$  apresentado por monocristais de Y123 subdopados ( $p < 0,16$ ) e monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sobredopados ( $p > 0,16$ ).<sup>[42]</sup>

## 2.4 O Comportamento da Energia de Condensação do Estado Supercondutor em Função da Concentração de Lacunas

A figura 2.11 ilustra o comportamento da fase supercondutora (SC) nos HTSC em função da concentração de lacunas (portadores) através de um diagrama de fases detalhado em função da análise do comportamento da temperatura ( $T$ ) versus concentração de lacunas ( $p$ ).<sup>[49]</sup>

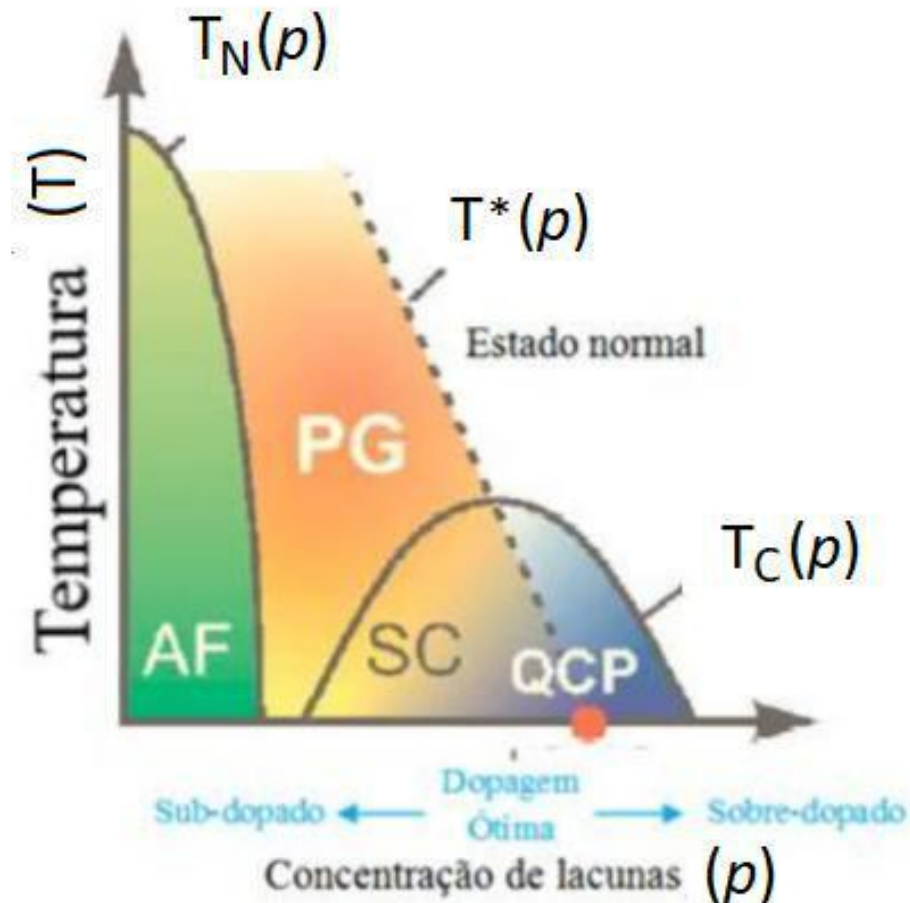


Figura 2.11: Diagrama de fases esquemático para HTSC representado através do comportamento da temperatura ( $T$ ) versus concentração de lacunas ( $p$ ).<sup>[49]</sup>

A figura 2.11 demonstra a relevância da densidade de portadores de carga,  $p$ , nas diversas fases dos HTSC. Para baixos níveis de dopagem de  $p$ , os materiais assumem um comportamento antiferromagnético (AF). A temperatura que delimita essa região é chamada de temperatura de Neel,  $T_N$ , a qual decai rapidamente com o aumento de  $p$ . A região supercondutora (SC), delimitada pelo comportamento de  $T_C(p)$ , assume a forma de um domo parabólico no diagrama de  $T_C$  versus  $p$ . O valor de  $p$  que corresponde à  $T_{C,MÁX}$  é denominado de dopagem ótima,  $p_{opt}$ . Ele divide o domo supercondutor em dois regimes: sub-dopado,  $p < p_{opt}$ , e sobre-dopado,  $p > p_{opt}$ .

A fase SC é delimitada pelos estados de pseudogap (PG) e normal (N), ao longo do diagrama  $T$  versus  $p$ . A delimitação em relação ao estado PG é dado pela temperatura de pseudogap,  $T^*(p)$ , assim como entre os estados PG e N. No que tange ao estado normal (N) esta delimitação se dá em termos de  $T_C(p)$  para  $p > p_{opt}$ .

A região normal do diagrama da figura 2.11 é caracterizada pela alta densidade de portadores, que no caso dos HTSC são lacunas, cujo comportamento se assemelha a de um material metálico.<sup>[50]</sup>

A região caracterizada por PG é caracterizada pela ocorrência de uma depressão dos estados eletrônicos nas vizinhanças do nível de Fermi.<sup>[3,4,8,28]</sup> Como ilustra a figura, é possível verificar a coexistência entre as fases PG e SC ao longo do diagrama  $T$  versus  $p$ . O ponto crítico quântico (QCP) corresponde ao valor de  $p$  no qual  $T^*(p) = 0$ . Chama a atenção o fato de que para  $T^*(p) = 0$  ocorra para  $p > p_{opt}$ .<sup>[49,50]</sup>

É importante destacar a coexistência entre PG e SC ao longo do diagrama  $T$  versus  $p$  da figura 2.11. De acordo com a dinâmica apresentada por  $T^*(p)$ , ela parte de um valor máximo, no regime subdopado em portadores ( $p < p_{opt}$ ), passando a diminuir gradativamente a medida que  $p$  aumenta, até que em  $T^* \sim T_{C,MAX}$  ( $p = p_{opt}$ ) o estado PG intercepta a fase SC passando a coexistir com esta para  $T \leq T_{C,MAX}$ , já no regime sobredopado de portadores ( $p > p_{opt}$ ) até que o estado PG deixe de existir no diagrama  $T$  versus  $p$ , ou seja, quando a temperatura  $T^*(p) = 0$  for atingida. O valor de  $p$  correspondente a  $T^*(p) = 0$  marca a existência de um “quantum critical point” (QCP).<sup>[49,50]</sup> O valor de  $p$  correspondente ao QCP para supercondutores como o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  ocorre para  $0,18 < p < 0,19$ .<sup>[8,49,50,51]</sup>

As figuras 2.12, 2.13 e 2.14 ilustram o comportamento do diagrama de  $T$  versus  $p$  para diferentes supercondutores policristalinos [ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123) e  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (La124)],<sup>[52]</sup> monocristalinos [ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (SC e MYOD),  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para  $x \leq 0,10$  (MCA1, MCA5 e MCA10) e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ]<sup>[8,51]</sup> e filmes finos [TFY].

Nesses trabalhos o comportamento de inter-relacionamento do estado PG e a fase SC foi pesquisado ao longo do diagrama  $T$  versus  $p$  através de medidas de susceptibilidade magnética e efeito Hall magnético,<sup>[8,51]</sup> onde a variação do montante de  $p$  foi promovida por meio da manipulação do conteúdo de oxigênio ou do dopante empregado na substituição química.

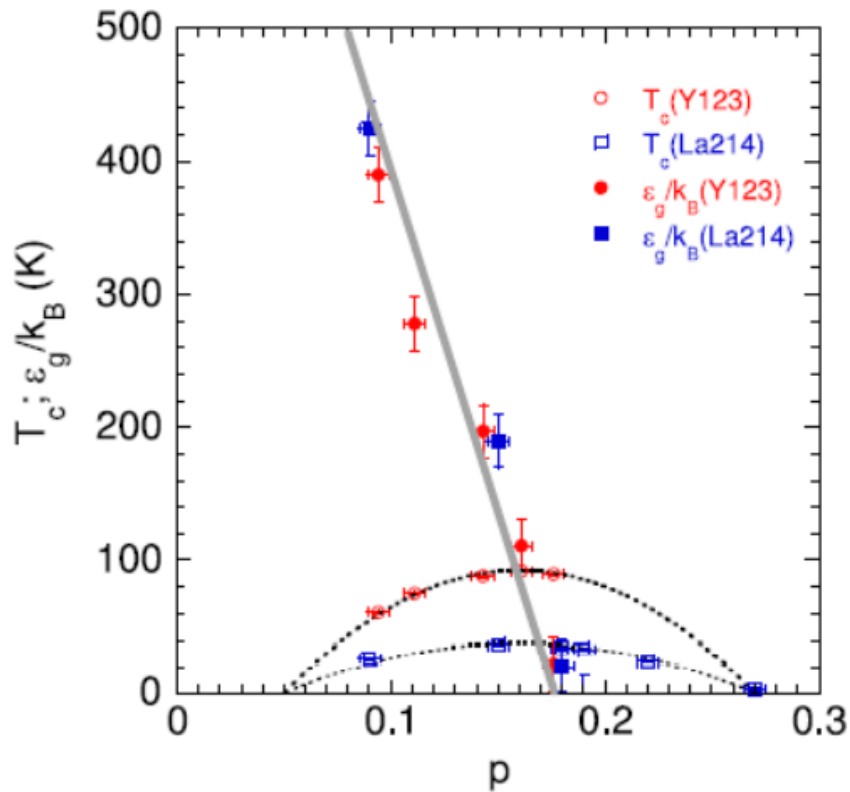


Figura 2.12:  $T_c(p)$  e  $E_g(p)/k_b$  para amostras de Y123 e La214. As linhas tracejadas representam os domos supercondutores para cada uma das amostras, enquanto que a linha cinza é apenas um guia para os olhos. <sup>[52]</sup>

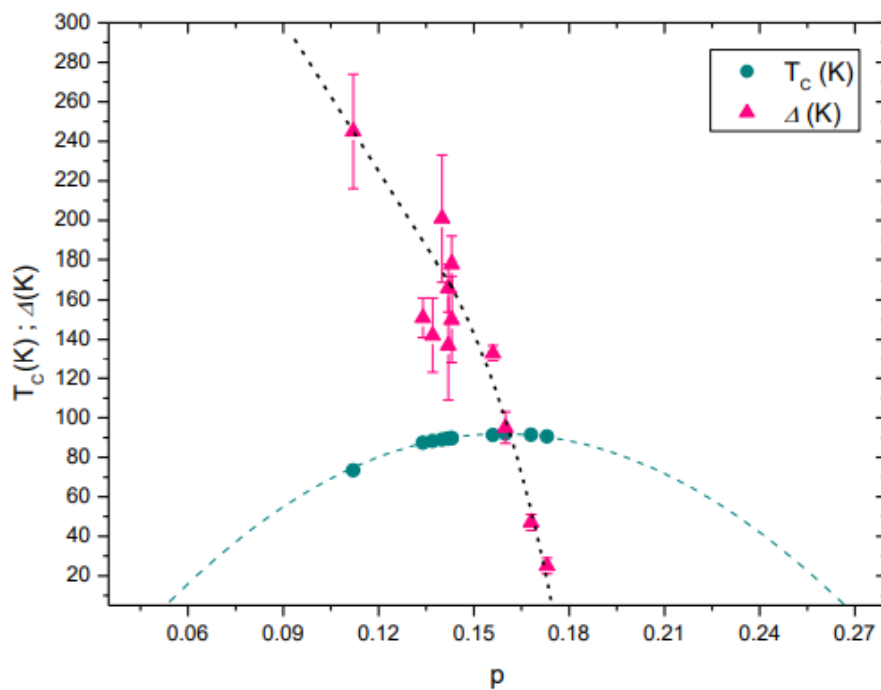


Figura 2.13: Parâmetro  $\Delta$  em função da densidade de portadores,  $p$ , para diferentes monocristais de Bi-2212. A linha pontilhada nos pontos experimentais de  $\Delta$  é um guia para os olhos, enquanto que a linha pontilhada nos pontos experimentais de  $T_c$  representa o domo supercondutor do diagrama  $T$  versus  $p$ . <sup>[8]</sup>



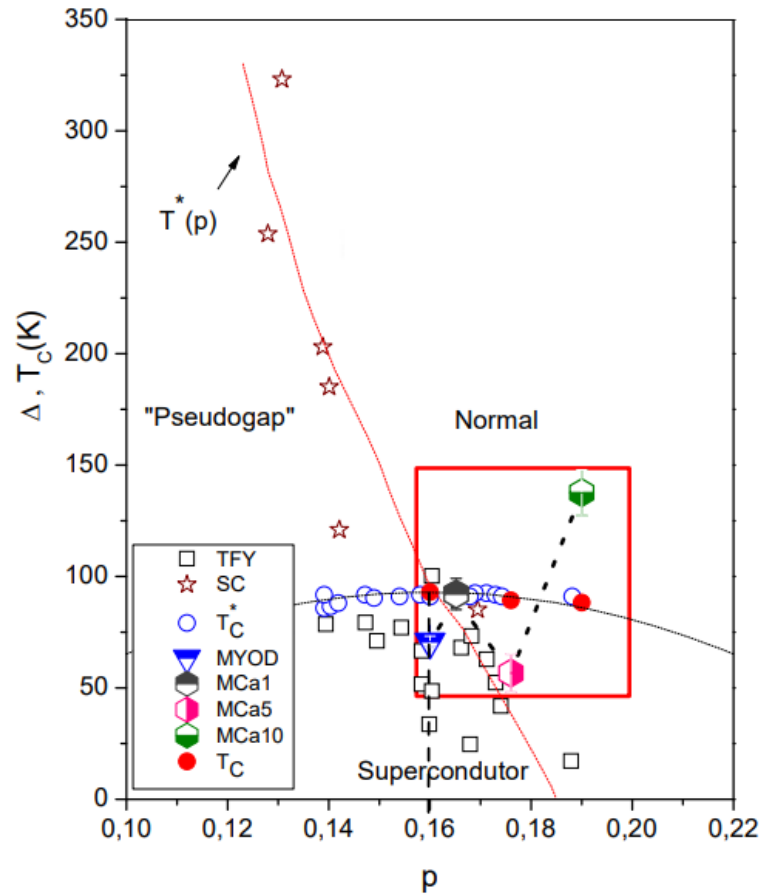


Figura 2.14: O comportamento de  $\Delta$  e  $T_c^*$  versus  $p$  para filmes finos (TFY) e monocristais (SC) de Y123,<sup>[53,54]</sup> bem como para amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ), cujos resultados são destacados pelo quadro vermelho, onde o comportamento de  $\Delta$  é representado na figura por MYOD, MCA1, MCA5 e MCA10 e a temperatura crítica é representada por  $T_c$ . Adaptado do original.<sup>[51]</sup>

Na figura 2.12,  $T^* = E_g/k_b$ <sup>[52]</sup> representa a escala de energia do pseudogap e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Nas figuras 2.13 e 2.14  $\Delta$  assume o papel de um parâmetro fenomenológico característico o qual essencialmente é empregado na medida do decréscimo do coeficiente Hall com o aumento da temperatura nos HTSC.<sup>[8,51,55]</sup>

A comparação da disposição dos dados de  $E_g/k_b$  versus  $p$ , figura 2.12, e de  $\Delta$  versus  $p$ , nas figuras 2.13 e 2.14, com o comportamento genérico de  $T^*(p)$  destacado no diagrama da figura 2.11 sugere fortemente que o fenômeno de pseudogap coexista com a fase supercondutora nos HTSC adentrando esta fase quando  $p \sim 0,16$  e se extinguindo ( $T^* \sim 0$ ) para valores de  $p$  situados entre  $0,17 < p < 0,19$ , sinalizando a possibilidade de ocorrência de um ponto crítico quântico (QCP) para estes valores de  $p$ .

Os resultados colocados em destaque nas figuras 2.12, 2.13 e 2.14, empregando medidas de cunho magnético, somados a resultados obtidos nesse tema a partir da aplicação de resultados provenientes de medidas de espalhamento Raman<sup>[56]</sup>, resistividade elétrica<sup>[56]</sup>, “gap”

supercondutor <sup>[57]</sup> e energia de condensação normalizada <sup>[57]</sup>, destacam a relevância do “pseudogap” para o estabelecimento da fase SC nos HTSC, influenciando, portanto, diretamente no seu estabelecimento e estabilidade, discordando fortemente da linha de pensamento <sup>[58,59,60]</sup> de que a fase SC e o estado de pseudogap se arranjariam de maneira independente no diagrama  $T$  versus  $p$ .

## 2.5 O comportamento das densidades de energia de condensação e superflúido em função da concentração de portadores nos HTSC

A partir do descobrimento da supercondutividade nos HTSC, a magnitude de  $T_C$  tem sido adotada como um dos parâmetros para o estudo da origem da supercondutividade ou aplicabilidade comercial desses materiais.<sup>[61]</sup> Entretanto, os comportamentos da densidade de superfluidos,  $\rho_S$ , e da energia de condensação,  $U_0$ , ambos em função de  $p$  são parâmetros os quais também devem ser levados em consideração para a determinação da origem e da robustez do estado supercondutor nesses materiais.<sup>[9,62]</sup>

De acordo com o cenário idealizado no parágrafo anterior, o comportamento de  $\rho_S$  representaria uma medida da robustez da função de onda supercondutora, responsável pela supercondutividade nesses sistemas ao passo que o comportamento de  $U_0$  versus  $p$  seria responsável pelo controle do potencial de “pinning” (aprisionamento dos vórtices) e consequentemente da densidade de corrente crítica transportada pelo material.

Em termos do comportamento de  $\rho_S$  versus  $p$  têm-se observado na literatura <sup>[63,64,65]</sup> que o comportamento gráfico de  $T_C$  versus  $\rho_S$  para vários HTSC, é reproduzido por uma função de escala linear para concentrações subdopadas de  $p < 0,16$ . Esta função de escala recebe a denominação de relação de Uemura <sup>[66]</sup> e sua aplicação identifica o estabelecimento da coerência por parte da fase supercondutora nos HTSC. A figura 2.15 destaca esse comportamento a partir da análise do perfil apresentado pelos dados de  $\sigma$  ( $T \sim 0$ ) versus  $T_C$  para diversos supercondutores policristalinos como  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (214) (para  $0,08 \leq x \leq 0,21$ ) com  $T_C^{\text{máx}} \sim 38\text{K}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (123) com  $T_C^{\text{máx}} \sim 90\text{K}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (2212) com  $T_C^{\text{máx}} \sim 90\text{K}$ ,  $\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$  (2212) com  $T_C^{\text{máx}} \sim 90\text{K}$ ,  $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  (2223) com  $T_C^{\text{máx}} \sim 110\text{K}$  e  $\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (2223) com  $T_C^{\text{máx}} \sim 125\text{K}$ .<sup>[66]</sup>

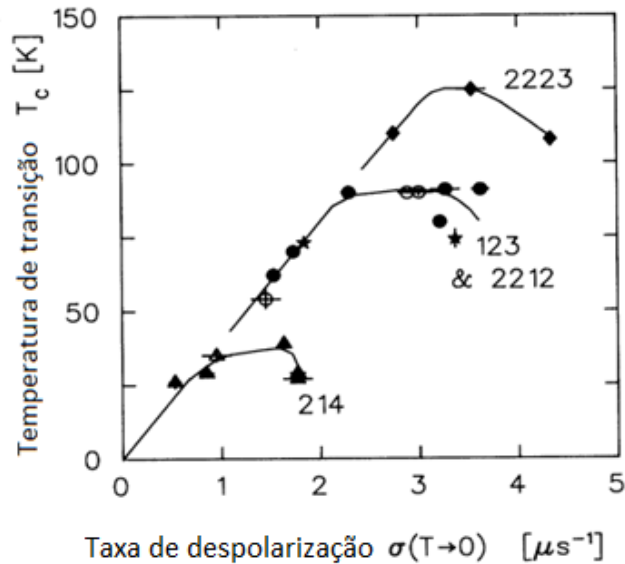


Figura 2.15: A temperatura de transição,  $T_C$ , em função da taxa de despolarização de muon-spin,  $\sigma$ , para diversos supercondutores policristalinos. Adaptado do original.<sup>[66]</sup>

A grandeza  $\sigma$  representa a taxa de despolarização de muon-spin, provenientes de medidas de rotação muon-spin, a qual se relaciona com  $\lambda$  (eq. 1.1) e  $\rho_S$  (eq.1.26) a partir da seguinte relação:<sup>[66]</sup>

$$\sigma \propto \lambda^{-2} = \frac{\mu_0 n_s e^*}{m^*} \propto \rho_S \quad (2.5)$$

Na equação anterior  $e^* = 2e$ .

Conforme mostra a figura 2.15, para o regime de  $p$  subdopado a disposição dos dados de  $T_C$  versus  $\sigma$  apresentam um comportamento comum. Entretanto, para concentrações de  $p$  próximas do nível ótimo, esse comportamento deixa de ser comum, passando a apresentar uma tendência a saturação quando  $T \sim T_C^{máx}$ , passando a declinar a medida em que a razão  $n_s/m^*$  aumenta.

De acordo com J.L Tallon e colaboradores<sup>[64,65]</sup> a observação do decréscimo de  $T_C$  à medida que a razão  $n_s/m^*$  aumenta no regime sobredopado de  $p$  está relacionado ao fato de que nos supercondutores cuja a estrutura for constituída por planos e cadeias de Cu-O, as cadeias tornam-se supercondutoras por efeito de proximidade ao plano de Cu-O<sub>2</sub>, e desta maneira, promovem o aumento da concentração de superpartículas junto aos planos supercondutores. Esta conclusão foi fortalecida pelo comportamento de  $T_C$  versus  $\sigma$  ( $T \sim 0$ ) apresentado pelo supercondutor Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub> (Tl-2201) quando sobredopado de portadores,  $p$ , cuja estrutura é constituída de cadeias de Cu-O, destacada no quadro (a) da figura 2.16.<sup>[65]</sup>

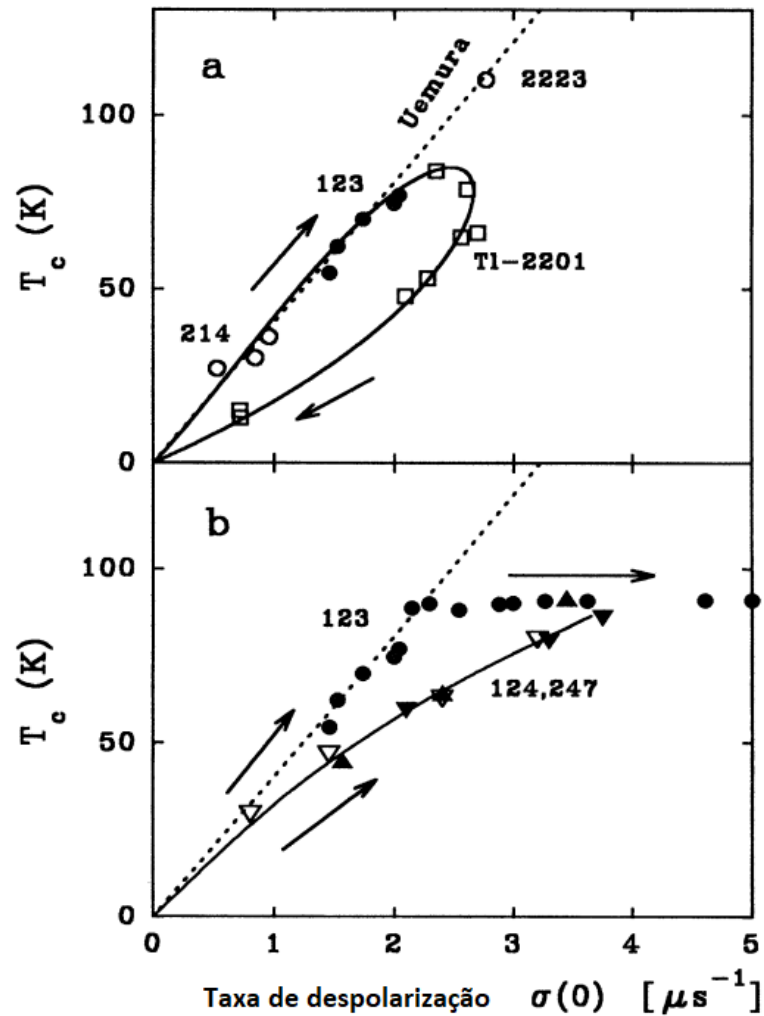


Figura 2.16: Valores de  $T_c$  versus  $\sigma$  ( $T \sim 0$ ) para amostras subdopadas de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ , juntamente com amostras sobredopadas de  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ , em (a). Enquanto que em (b), é apresentando os valores de  $T_c$  versus  $\sigma$  ( $T \sim 0$ ) para a completude dos dados do Y123 (123), para  $\delta \sim 0$ , bem como para as amostras de  $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{O}_8$  e  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15,8}$ . As setas indicam o aumento de  $p$ . Mais informações estão apresentadas no texto. Adaptado do original. <sup>[65]</sup>

Nos quadros (a) e (b) da figura anterior, chama-se a atenção de que as setas indicam o sentido em relação ao comportamento de  $T_c$  versus  $\sigma$  ( $T \sim 0$ ), no qual a concentração de portadores ( $p$ ) junto aos átomos de Cu-O está aumentando. Em relação ao quadro (a) destaca-se o “reflex loop” esperado para o comportamento de  $T_c$  versus  $\sigma$  ( $T \sim 0$ ) para o Ti-2201 (quadrados abertos), o qual apresenta sua estrutura constituída somente por planos de Cu-O<sub>2</sub>. Por outro lado, o comportamento de  $T_c$  versus  $\sigma$  ( $T \sim 0$ ) ilustrado no quadro (b) da mesma figura para supercondutores de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (123) (círculos sólidos),  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15,8}$  (247) (triângulos sólidos voltados para cima),  $\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{O}_8$  (124) (triângulos sólidos voltados para baixo),  $\text{YBa}_2\text{-}_x\text{La}_x\text{Cu}_4\text{O}_8$  (124) para  $x = 0$  e  $x = 0.15$  (triângulos sólidos voltados para baixo), e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{4-x}\text{Zn}_x\text{O}_8$  (124) para  $x = 0, 0.025, 0.05$  e  $0.075$  (triângulos abertos), os quais apresentam sua estrutura

constituída por planos de Cu-O<sub>2</sub> e cadeias de Cu-O, sendo que para os supercondutores 124 e 247 estas estruturas encontram-se, no mínimo, duplicadas.

Realizando o contraste entre os resultados ilustrados na figura anterior, verifica-se que o “reflex loop” observado para supercondutores com estrutura formada por planos de Cu-O<sub>2</sub>, quadro (a), dá lugar a um platô bem definido quando  $\sigma (T \sim 0)$  nos supercondutores da família 123, o que está de acordo com a premissa na qual a condensação de superpartículas provenientes das cadeias de Cu-O soma-se ao montante existente nos planos de Cu-O<sub>2</sub>, especialmente a medida em que  $p \sim 0$ , quando o efeito de desordem dá lugar a uma estrutura ordenada no que se refere a interação entre os átomos de oxigênio e as valências nas cadeias de Cu-O.<sup>[63,65]</sup>

Esta interpretação é reforçada quando verifica-se a resposta obtida por  $T$  versus  $\sigma (T \sim 0)$  para os supercondutores das famílias 247 e 124 onde a  $\sigma (T \sim 0)$  (densidade de superfluido) excede a relação de Uemura já no regime subdopado de  $p$  ( $p < 0.16$ ), em virtude da estrutura de cadeias de Cu-O nesses materiais serem livres do efeito de desordem anteriormente mencionado.

O aumento da dopagem com lacunas introduzido pelas substituições químicas nas amostras de YBa<sub>1,85</sub>La<sub>0,15</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> e Y<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> resulta no aumento gradual da intensidade de  $\sigma (T \sim 0)$ , uma vez que estas mostram a estrutura das cadeias de Cu-O livres de desordem ( $\delta = 0$ ).

De acordo com os resultados obtidos nos estudos realizados nas referências <sup>[63,64,65]</sup> é possível concluir que o comportamento de  $\sigma (T \sim 0)$ , e conseqüentemente  $\rho_S$ , mostra-se fortemente dependente do estado de dopagem junto aos planos de Cu-O<sub>2</sub> somando a contribuição em relação a condensação de superpartículas proveniente das cadeias de Cu-O. Em particular, na região optimamente dopada e sobredopada em termos de  $p$ , o comportamento de  $T_C$  versus  $\sigma (T \sim 0)$  está relacionado ao estabelecimento da quebra de pares de superpartículas o qual afeta de maneiras distintas os comportamentos de  $\sigma (T \sim 0)$ , densidade de superfluido e  $T_C$ , <sup>[63,64,65]</sup> uma vez que o decréscimo observado para  $T_C$  ( $p > 0.16$ ) não coincide com o decréscimo de  $\sigma (T \sim 0)$  e conseqüentemente  $\rho_S$ , especialmente para os supercondutores das famílias YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  e Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Outro aspecto que chama a atenção e ainda não se encontra compreendido em amostras de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  quanto de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> refere-se ao comportamento de  $\rho_S$  e  $U_0$  versus  $p$ . Alguns resultados experimentais listados na literatura <sup>[61,67]</sup> identificam claramente que os valores de máximos de  $\rho_S$  e  $U_0$  ocorrem para valores de  $p$ , os quais recebem a denominação de críticos ( $p_C$ ), superiores a  $p = 0.16$ , considerado o valor no qual  $T_C$  exhibe o valor optimizado ( $p_{opt}$ ). Em particular, o valor no qual  $\rho_S$  e  $U_0$  são maximizados ocorre no intervalo de  $0,17 \leq p_C \leq 0,19$ .

A figura 2.17 destaca este fenômeno a partir da análise do comportamento de  $\sigma_0$ , ou  $\sigma (T \sim 0)$ , em termos de  $p$ , para amostras de Y<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (quadrados fechados), Y<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2,94</sub>Zn<sub>0,06</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (triângulos fechados para cima) e Y<sub>0,8</sub>Ca<sub>0,2</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>2,88</sub>Zn<sub>0,12</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>

(triângulos fechados para baixo) quando contrastados ao comportamento de  $T_C(p)$  obtido para as mesmas.

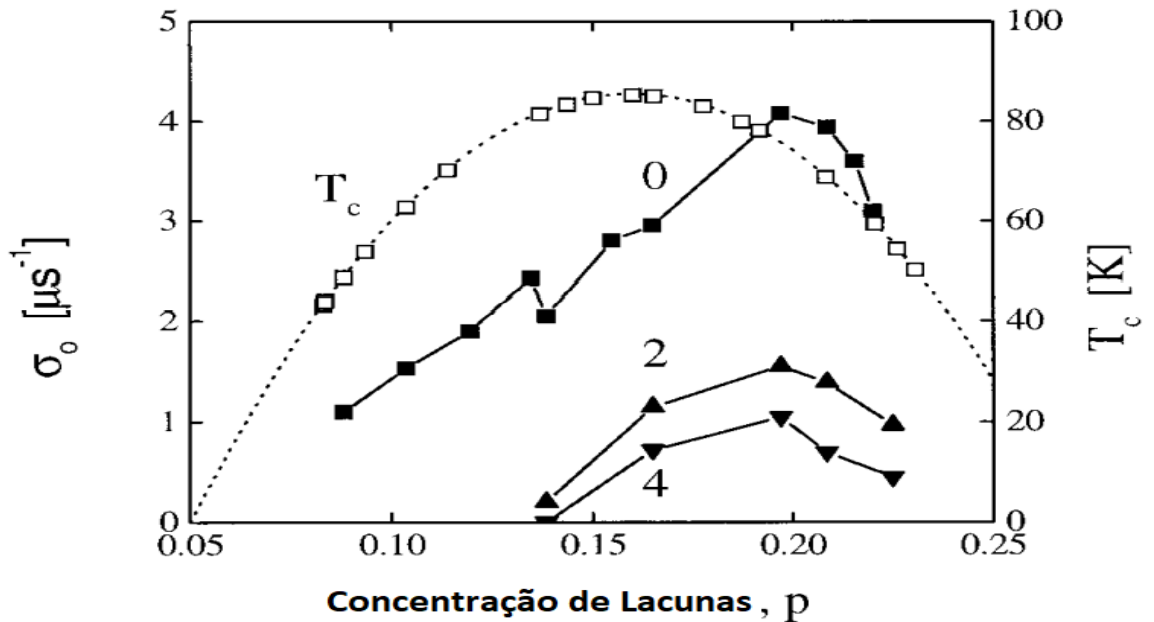


Figura 2.17: A dependência de  $\sigma_0$  em relação à  $p$ , para amostras de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  com substituição parcial de átomos de Cu por átomos de Zn na proporção de 0, 2 e 4%. Adaptado do original.<sup>[61]</sup>

O regime sobredopado em termos de  $p$  ( $p > 0,16$ ) se dá em virtude da substituição parcial do ítrio por cálcio, nominalmente, em até 20%.

É possível verificar que a substituição parcial de Cu por Zn, a qual ocorre junto aos planos de Cu-O<sub>2</sub>, reduz significativamente os valores correspondentes a  $\rho_S$ , entretanto, sem alterar o valor de  $p$  no qual se dê a sua maximização. Este valor, de acordo com a precisão experimental apresentada pelos resultados, está compreendido para  $p \sim 0,19$ , portanto, superior ao  $p_{opt}$ . Este comportamento, apresentado pelos dados de  $\sigma_0$  versus  $p$ , está de acordo com a proposta de que no regime sobredopado de  $p$ , a intensificação de  $\rho_S$  deve-se a contribuição proveniente da condensação de superpartículas provenientes das cadeias de Cu-O.

A figura 2.18 destaca o comportamento da energia de condensação supercondutora,  $U_0$ , energia de pseudopag,  $E_g$ , e  $T_C$  todos em função de  $p$  para uma amostra de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ <sup>[61,68]</sup> onde o regime sobredopado de  $p$  deve-se a substituição parcial de 20% de Y por Ca e variação de  $p$  ocorre em função de  $S$ .

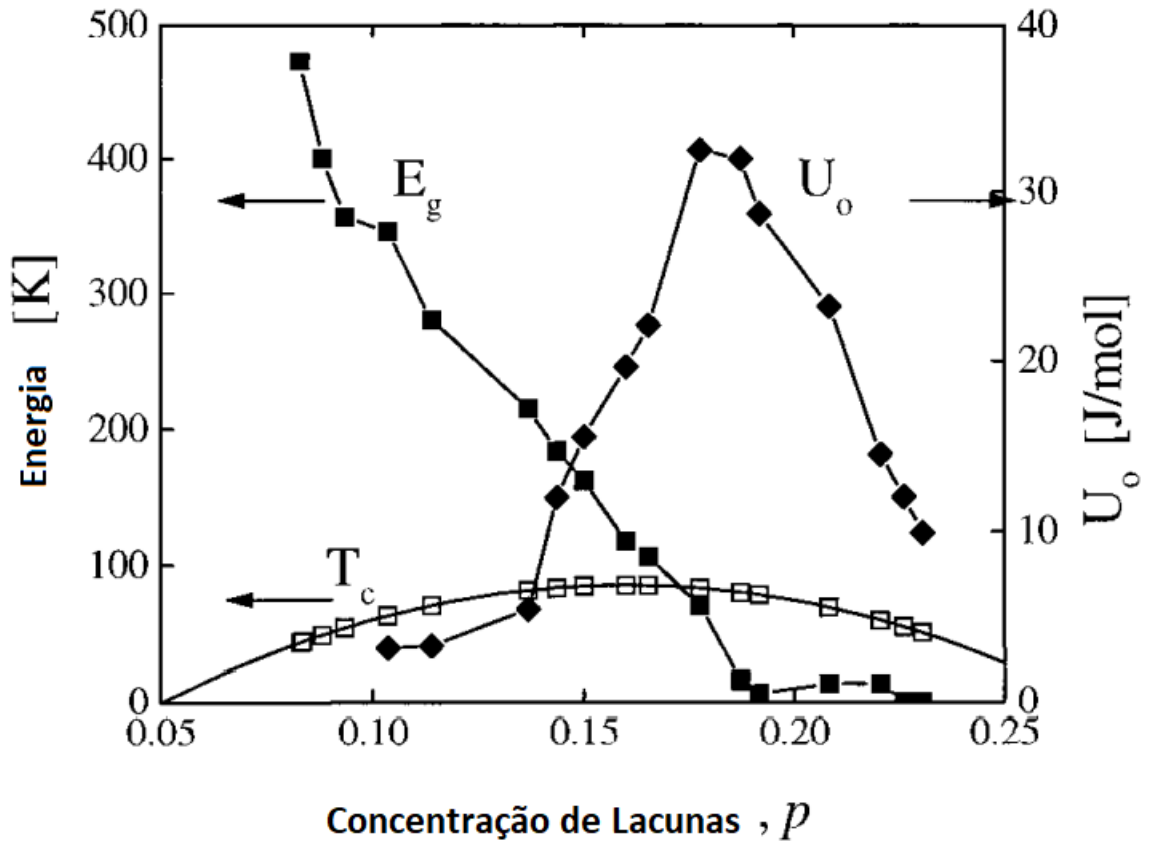


Figura 2.18: Valores de  $E_g$ ,  $T_c$  e  $U_0$  determinadas a partir de medidas de capacidade térmica em uma amostra de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Adaptado do original. <sup>[61,68]</sup>

A determinação de  $U_0$  se dá a partir da aplicação da seguinte definição:

$$U_0 = \int_{T_c}^0 (S_{SC} - S_{NS}) dT \quad (2.6)$$

Na equação anterior  $S_{SC}$  e  $S_{NS}$  representam a entropia nos estados supercondutor e normal respectivamente, onde  $S(T)$  pode ser determinada a partir do comportamento do coeficiente de calor específico eletrônico,  $\gamma(T)$ . <sup>[61,67]</sup>

O comportamento de  $S_{SC}$  pode ser determinado a partir da modelação de  $S_{NS}$  <sup>[69]</sup> ou escalonamento de  $S(T)$  no estado normal como uma função de  $E_g$ . <sup>[62]</sup> Os valores determinados para  $U_0$  são extrapolados para  $T = 0$ , refletindo, portanto, as mudanças que se dão na fase NS para o supercondutor.

Os valores correspondentes a  $E_g$  foram obtidos a partir de medidas de NS “Knight Shift”  $K_N(T)$  <sup>[61]</sup> na amostra de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  anteriormente citada. Os valores de  $E_g$  são obtidos a partir do escalonamento do comportamento dos dados de  $K_N$  versus  $T/E_g$  correspondentes ao regime subdopado de  $p$  para a amostra de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Na figura 2.18 é possível verificar que  $U_0$  aumenta abruptamente para valores de  $p > 0,14$  até que um valor máximo seja atingido, em torno de  $p \sim 0,18$ , passando a diminuir significativamente para  $p > 0,18$ .

Assim como observado para o comportamento de  $\rho_s$  versus  $p$ ,  $U_0$  atinge seu valor máximo em valores de  $p > p_{opt}$ , ou seja, superiores ao valor de  $p = 0,16$  no qual ocorre a maximização de  $T_C$  na amostra pesquisada. É importante destacar que o valor de  $p \sim 0,19$ , além de marcar o valor máximo de  $U_0$ , se aproxima do valor de  $p$  no qual a energia de pseudogap se anula ( $E_g = 0$ ), assim como observado nas figuras 2.12 e 2.14 para supercondutores de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Os autores do estudo do comportamento de  $U_0$  versus  $p$ , figura anterior, identificam o valor de  $p \sim 0,19$  como um possível ponto crítico no diagrama de  $T$  versus  $p$  devido ao estabelecimento de um notável inter-relacionamento entre as propriedades do estado normal e da fase supercondutora, o que vai de encontro ao resultado apresentado pelas figuras 2.12 a 2.14, a partir do emprego de medidas de susceptibilidade magnética e efeito Hall magnético em amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  e  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ .

O comportamento de  $U_0$  versus  $p$  explicitado pela figura 2.18 não condiz com a interpretação de pré-formação de pares de Cooper na fase normal, uma vez que na região do diagrama Energia versus  $p$ , na qual  $E_g$  é preponderante, as propriedades supercondutoras encontram-se suprimidas. Entretanto, ao adentrar o domo supercondutor,  $E_g$  diminui consideravelmente ao passo que  $U_0$  exibe sua amplitude máxima em virtude da fase supercondutora preponderar nesta faixa do diagrama.

O comportamento verificado tanto por  $\rho_s$  quanto por  $U_0$  no regime sobredopado de  $p$ , a partir das técnicas experimentais destacadas nos parágrafos anteriores, também é igualmente verificado a partir do emprego de medidas de magnetização DC, através da análise do comportamento da densidade de corrente crítica ( $J_C$ ) e da temperatura de ( $T_{IRR}$ ), ou do campo magnético ( $H_{IRR}$ ) de irreversibilidade magnética, ambas em função da concentração de  $p$ .

A figura 2.19 ilustra o resultado obtido para os comportamentos de  $T_C$ ,  $J_C$  e  $T_{IRR}$  para uma amostra policristalina de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ <sup>[61]</sup> com os grãos embebidos em epoxy, alinhados magneticamente por meio da aplicação de um campo magnético de 11,74T, ao longo da direção cristalográfica  $c$ .



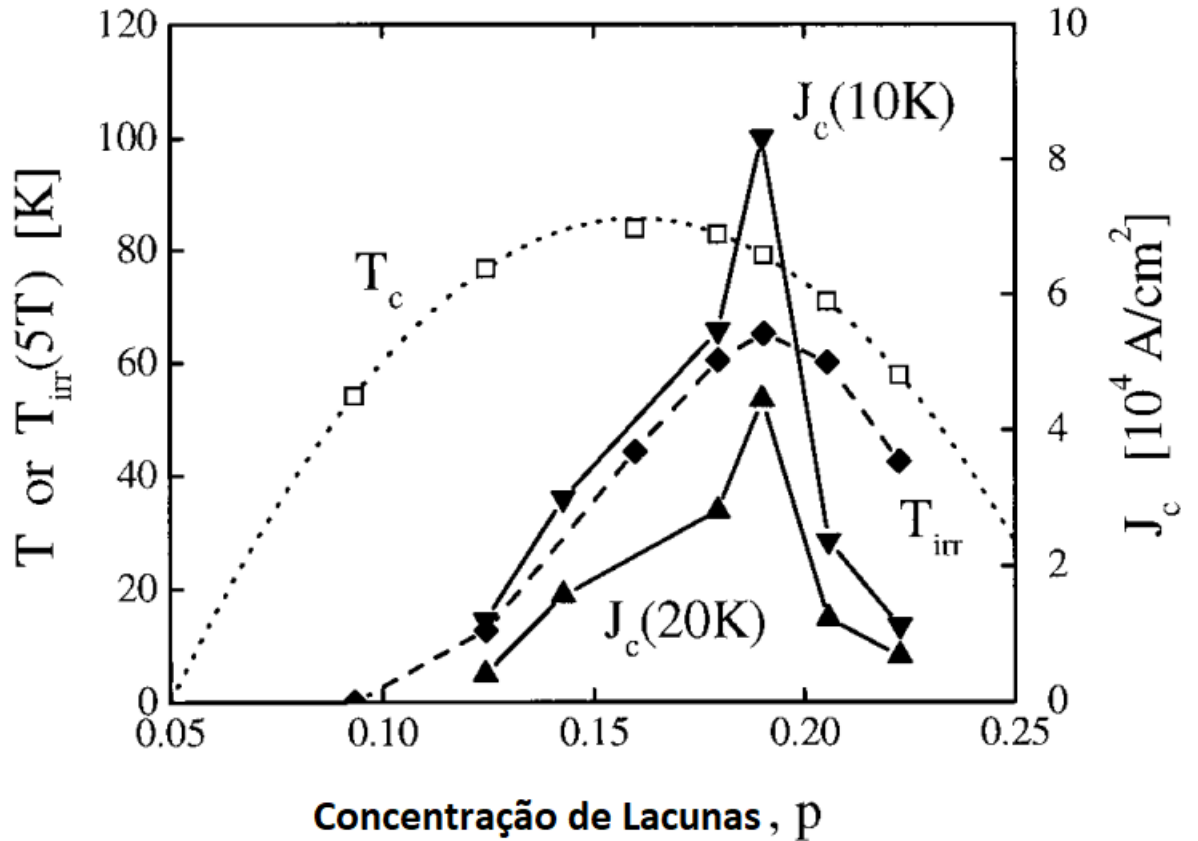


Figura 2.19: A dependência em relação à  $p$  da temperatura crítica,  $T_c$  (quadrados abertos), da corrente crítica ( $J_c$ ) quando o campo magnético aplicado é de 2T, para 10 e 20K (triângulos) e da temperatura de irreversibilidade para um campo de 5T,  $T_{IRR}$  (diamantes) para amostras policristalinas de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Adaptado do original. [61]

É possível verificar que tanto  $J_c$  quanto  $T_{IRR}$  apresentam um valor máximo para valores de  $p \sim 0.19$ , portanto, superior ao valor de  $p \sim 0.16$  para  $T_c$  assim como observado para  $\rho_S$  e  $U_0$  nas duas figuras anteriores.

A conexão entre  $J_c$  e  $U_0$  em termos da dependência de  $p$  é dada pela relação: [61]

$$J_c = U_0 \xi_{ab} \quad (2.7)$$

Onde  $\xi_{ab}$  é o comprimento de coerência, apresentado na eq.1.3, sendo que o comportamento de  $J_c$  versus  $p$  reproduz o observado para  $U_0$  versus  $p$ .

O inter-relacionamento entre os comportamentos de  $T_{IRR}$  e  $\rho_S$  em função da concentração de  $p$  é obtido a partir do fato de que, de acordo com o previsto por alguns modelos teóricos [70,71] empregados na interpretação do comportamento da irreversibilidade magnética dos supercondutores  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ou  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ , o campo de irreversibilidade magnética  $\mu_0 H_{IRR}$  pode ser expresso ao longo do diagrama  $H$  versus  $T$ , a partir da seguinte expressão: [70]

$$\mu_0 H_{IRR}(T) = \mu_0 H_0 \left( \frac{T_C}{T} - 1 \right)^n \quad (2.8)$$

Na equação anterior,  $n$  é uma constante com valores entre 1.5 e 2, e:

$$\mu_0 H_0 = \frac{\phi_0^5 C_L^4}{16\pi^3 \lambda_{ab}^4(0) \gamma^2 (k_B T_C)^2} \quad (2.9)$$

Onde  $\phi_0$  é o quantum de fluxo magnético,  $C_L$  é o número de Lindermann ( $0,16 \leq C_L \leq 0,28$ )<sup>[70]</sup>,  $\gamma$  é o fator de anisotropia planar ( $\gamma = \lambda_c / \lambda_{ab}$ )<sup>[70,71]</sup> e  $k_B$  é a constante de Boltzman.

A partir da análise da equação 2.9, é possível perceber que:<sup>[61,71]</sup>

$$H_{IRR}(T) \propto \lambda_{ab}^{-2} \lambda_c^{-2} \quad (2.10)$$

Onde  $\lambda_c$  representa o comprimento de penetração de London ao longo do eixo cristalográfico  $c$ , o qual apresenta uma intensificação significativa no regime sobredopado de  $p$  até a concentração de  $p \sim 0,19$ .<sup>[61]</sup>

Agora, estabelecendo a comparação entre a equação anterior com a equação 2.5, a qual define que  $\rho_S \propto \lambda^{-2}$ , é possível compreender-se que o aumento da intensidade de  $T_{IRR}$ , observado no intervalo de  $0,16 \leq p \leq 0,19$ , reproduz o perfil do comportamento apresentado por  $\rho_S$  versus  $p$  destacado na figura 2.17.

É importante destacar que o comportamento da irreversibilidade magnética ao longo do diagrama  $H$  versus  $T$ , veja a figura 1.9, pode ser representado em termos de  $H_{IRR}$  ou  $T_{IRR}$ , dependendo da técnica experimental empregada. Os autores do estudo cujos resultados estão representados na figura 2.19 optaram pela determinação da amplitude de  $T_{IRR}$  quando um campo magnético  $\mu_0 H = 5T$  foi aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico  $c$  da amostra de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .<sup>[61]</sup>

## Capítulo 3

### Técnicas e Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão descritos a logística, os procedimentos e as técnicas experimentais utilizados para a produção e nas caracterizações microestrutural e magnética das amostras monocristalinas, e dos equipamentos utilizados neste estudo. A caracterização microestrutural das amostras foi realizada via difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (SEM), enquanto a caracterização magnética das amostras monocristalinas foi realizada via medidas de magnetização DC, obtidas a partir da utilização de um magnetômetro SQUID (“Superconductor Quantum Interference Device”).

#### 3.1 - Produção das amostras

A produção dos monocristais foi realizada no laboratório de materiais supercondutores (LMS) da UFPEL. O LMS possui em suas dependências a estrutura física, aparato experimental e reagentes químicos de alta pureza necessários para proporcionar o crescimento de amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0,00; 0,0025; 0,01; 0,02; 0,05$  e  $0,10$ ).

O método utilizado no crescimento das amostras foi o de auto-fluxo<sup>[20]</sup>: Neste método a nucleação dos monocristais ocorre em temperaturas abaixo da fase líquida dos reagentes precursores. Para tal, alguns dos elementos precursores são acrescentados em excesso na estequiometria desejada, atuando desta forma como aditivo para o crescimento dos cristais, ou seja, criando um fluxo excedente na mistura que atuará como meio líquido aonde se dará as nucleações dos futuros cristais durante o processo de crescimento desses.

As amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  produzidas tiveram o ítrio (Y) nominalmente substituído por cálcio (Ca) nas concentrações  $x=0; 0,0025; 0,01; 0,02; 0,05$  e  $0,10$ . Os reagentes químicos utilizados foram os carbonatos e óxidos de  $BaCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $Y_2O_3$  e  $CuO$ , todos com pureza maior que 99,99%. Os reagentes utilizados em excesso foram o carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e óxido de cobre ( $CuO$ ), uma vez que estes possuem temperatura de fusão

menor que a da fase Y123.<sup>[20,51]</sup> A estequiometria inicial utilizada foi a 1(YCa): 4(Ba): 10(Cu), com a proporção inicial (Y/Ca) dimensionada de acordo com as quantidades desejadas.

Depois de realizado o cálculo estequiométrico, os reagentes a serem utilizados no processo de crescimento passaram por um processo de desumidificação, no qual foram submetidos a uma temperatura de 150°C por uma hora. Na sequência, com o auxílio de uma balança de precisão, os reagentes precursores foram pesados em quantidades previstas pelo cálculo estequiométrico, até que a soma de suas massas atinja um total de cinco gramas.

A mistura anterior é depositada no interior de um amofariz de ágata e é macerada até que apresente uma coloração homogênea. Após a maceração, a mistura obtida foi colocada sob uma das laterais de um cadinho retangular de zircônio, o qual foi posicionado com uma inclinação de até 20° em relação à superfície inferior no interior do forno tipo mufla. Após o fechamento do forno, o arranjo no seu interior foi ao tratamento térmico esquematizado na Figura 3.1.

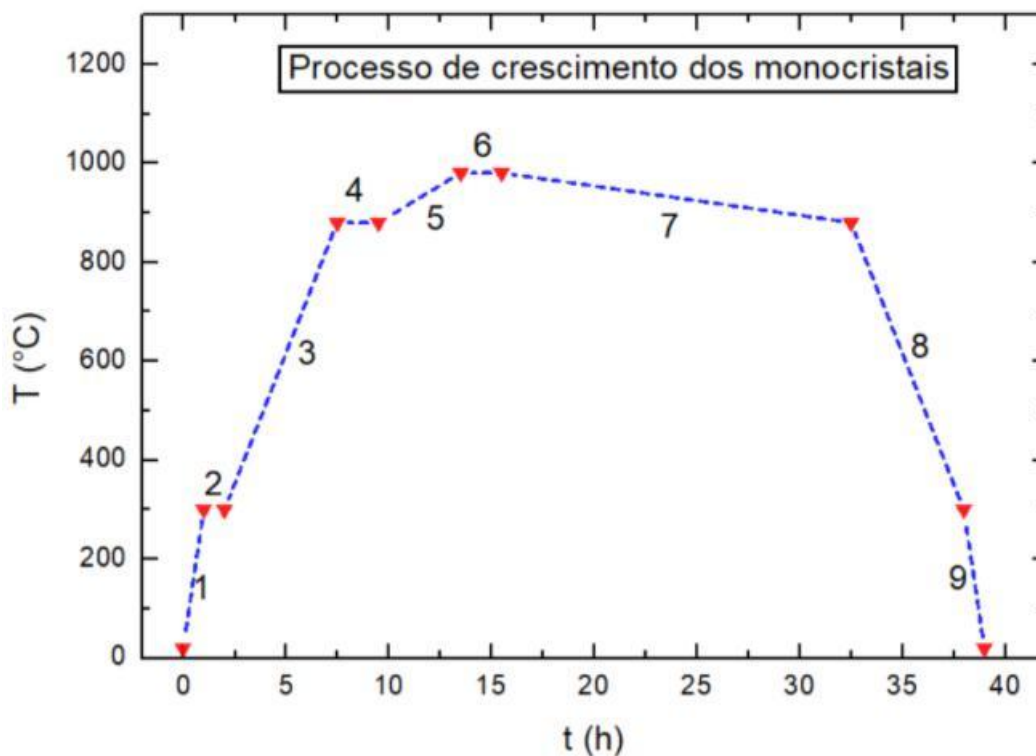


Figura 3.1: As etapas do tratamento térmico utilizado no crescimento dos monocristais, onde o tempo,  $t$ , é dado em horas, h e a temperatura,  $T$ , em °C.

As etapas numeradas na figura 3.1 são listadas e descritas a seguir:

Etapa 1: O processo tem início sendo a temperatura no interior do forno elevada, em aproximadamente 1h, de ambiente até 300°C.

Etapa 2: A temperatura é mantida estável em 300°C por uma hora com o objetivo de eliminar qualquer umidade remanescente no conjunto.

Etapa 3: A temperatura no interior do forno é elevada, a uma taxa de 105,45°C/h, até que essa atinga 880°C. Nessa etapa espera-se que ocorra a queima total dos carbonos presentes na reação.

Etapa 4: A temperatura é mantida estável em 880°C durante 2h com o propósito de eliminar qualquer precipitação e formação de fases espúrias a fase Y123.

Etapa 5: A temperatura é elevada a uma taxa de 25°C/h de 880°C para 980°C. No decorrer dessa etapa se dá início à formação do fluxo de BaO – CuO saturado de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO<sub>3</sub>.

Etapa 6: A temperatura do forno é mantida estável em 980°C por 2h. Durante esse intervalo o fluxo de BaO - CuO escorre para o lado inferior do cadinho, proporcionando a dissolução iônica, onde o BaO e o CuO atuam como solventes, enquanto Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO<sub>3</sub> como solutos. Durante esse processo também se dá início à evaporação do fluxo remanescente.

Etapa 7: A temperatura é reduzida a uma taxa de –5,88°C/h de 980°C para 880°C. No transcorrer dessa etapa são formados na mistura centros de nucleação durante a evaporação do fluxo os quais proporcionam o crescimento dos monocristais sobre o estabelecimento e ação de gradiente térmico específico.

Etapa 8: A temperatura é novamente diminuída de 880°C para 300°C a uma taxa de – 105,45°C/h. Durante esta etapa se processa a transição tetragonal-ortorrômbica nos cristais.<sup>[20]</sup>

Etapa 9: O processo é concluído com uma nova redução da temperatura durante 1h de 300°C para 20°C.

Os monocristais de (Y123) produzidos pela técnica de auto-fluxo são deficitários em oxigênio, portanto, se faz necessário que estes passem por um processo de oxigenação específico, para que o conteúdo desse alcance o valor ótimo na estrutura, o que irá maximizar a temperatura crítica de transição da amostra,<sup>[20]</sup> conforme ilustra a figura 2.3. Desta maneira, com esse propósito os monocristais selecionados para serem submetidos a esse processo foram encapsulados entre duas pastilhas cerâmicas de Y123, cuja função foi a de proporcionar que os monocristais lá contidos experimentassem um ambiente de oxigênio puro e homogêneo. Essa capsula, contendo os monocristais, foi posicionada no interior de um tubo cilíndrico de quartzo, aonde transcorre em fluxo de O<sub>2</sub> de alta pureza mantido sobre a pressão de oxigenação de 1atm.

As principais etapas deste processo serão comentadas após a figura 3.2, a qual ilustra as etapas do tratamento térmico empregado.

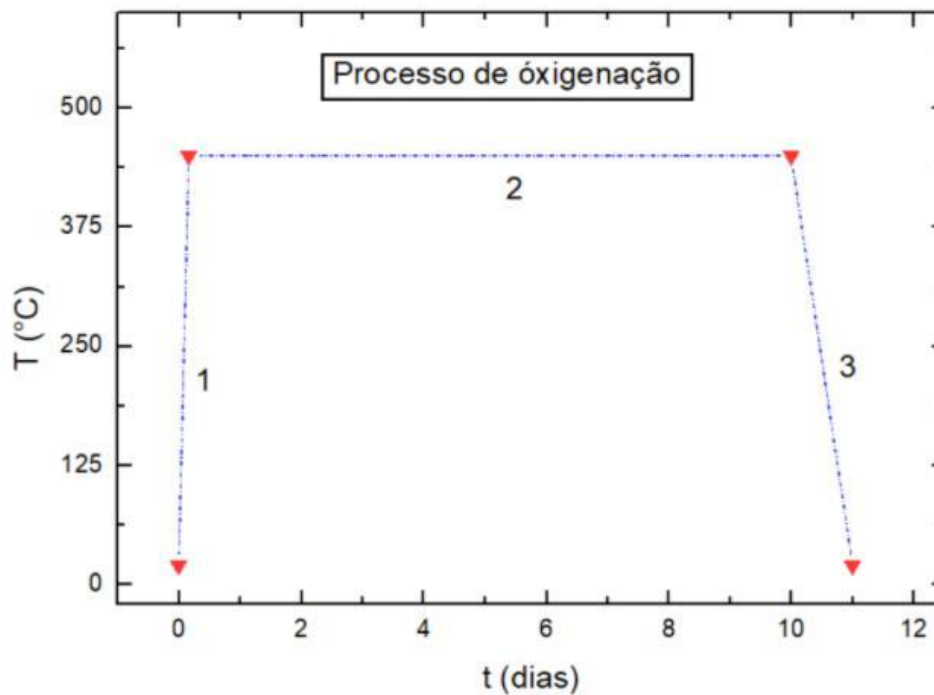


Figura 3.2: Tratamento térmico utilizado durante o processo de oxigenação das amostras, onde o tempo,  $t$ , é dado em dias e a temperatura,  $T$  em °C.

Etapa 1: Elevação da temperatura de 20°C para 450°C a uma taxa de 107,4°C/h. Durante essa etapa, deve-se monitorar o controle da pressão no interior do tubo de quartzo, pois o rápido aumento da temperatura pode resultar em uma elevação brusca na pressão do O<sub>2</sub> no interior do tubo, o que pode acarretar em rupturas na sua vedação.

Etapa 2: A temperatura de 450°C é mantida estável por 10 dias. Durante esse período ocorre a absorção de oxigênio pela estrutura das amostras.

Etapa 3: Diminuição da temperatura de 450°C para 20°C a uma taxa de -21,5°C/h. Esta diminuição deve ser lenta com o objetivo de evitar inomogeneidades na distribuição de O<sub>2</sub> ao longo da estrutura cristalina das amostras.

### 3.2 Processos de caracterização estrutural

As amostras selecionadas após as etapas de crescimento e oxigenação tiveram a sua estrutura caracterizada por meio da difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Aspectos gerais desses processos são descritos a seguir.

### 3.2.1 Difração de raios-X

O equipamento empregado para a realização das medidas de difração de raios-X foi um difratômetro da marca Siemens, cuja radiação utilizada foi a  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54178 \text{ m}$ ). Este difratômetro encontra-se localizado no Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). A figura a seguir descreve, através de ilustrações, a composição esquemática dos principais elementos que compõem o referido difratômetro.<sup>[42]</sup>

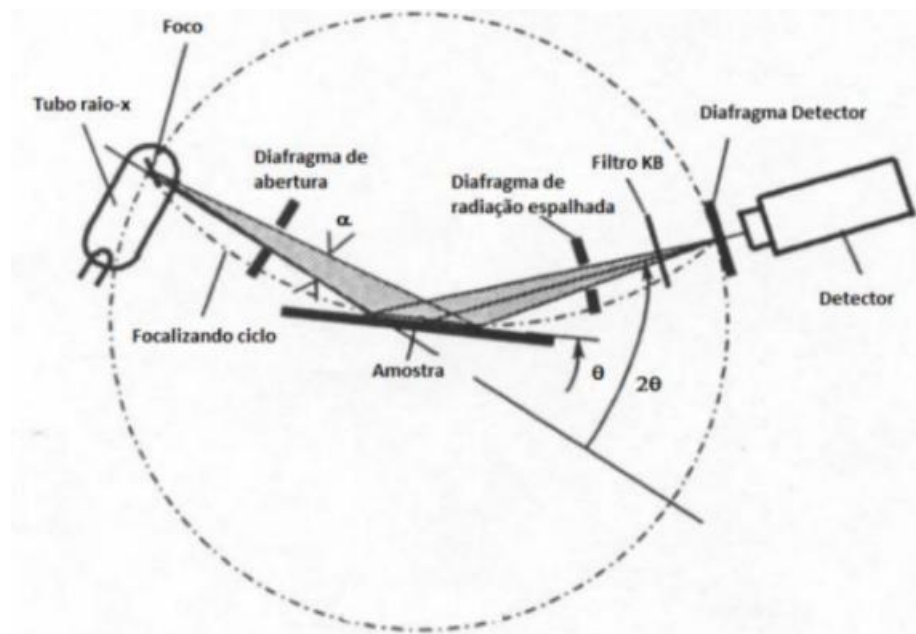


Figura 3.3: Diagrama esquemático dos componentes os quais constituem um difratômetro de raios X.<sup>[42]</sup>

A técnica empregada para a realização destas medidas utiliza a emissão de um feixe monocromático de radiação  $\text{CuK}\alpha$  que ao incidir na superfície da amostra, a partir de uma determinada posição angular  $\theta$ , é difratado e então detectado pelo detector.

O emprego desta técnica colabora para que a distância entre planos atômicos ( $d$ ) seja determinado, uma vez que a diferença de caminho óptico entre dois feixes difratados é igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda incidido.<sup>[72]</sup> Neste contexto, haverá um máximo de intensidade de radiação que será registrada pelo detector.

Neste trabalho, as amostras caracterizadas por difração de raios-X tiveram sua superfície de maior dimensão (plano  $ab$ ) submetidos a incidência da radiação  $\text{CuK}\alpha$ . A varredura angular se deu entre  $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ , em intervalos de  $0,05^\circ$  ao longo dessa superfície.

O cálculo do parâmetro  $d$  se dá por meio da utilização da Lei de Bragg (Eq. 3.1):

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

Na equação 3.1,  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  representa o comprimento de onda da radiação,  $\theta$  é o ângulo formado entre a direção de incidência do feixe e o vetor normal a superfície da amostra e  $d$  é a distância entre os planos interatômicos de difração. Uma vez conhecido o valor de  $d$  e através da identificação do tipo de estrutura exibida pelo difratograma, emprega-se o cálculos dos índices de Miller ( $h,k,l$ ) e os parâmetros de rede real ( $a,b,c$ ),<sup>[8,20,51,55]</sup> os quais estão relacionados através do emprego da seguinte equação:<sup>[8,20,51,55]</sup>

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

### 3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

Com o propósito de obter as dimensões das amostras e verificar aspectos gerais apresentados pelas suas superfícies, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizando um microscópio FIB JIB 4SOU da JEOL, localizado no IF da UFRGS.

O emprego desta técnica consiste na incidência de feixes de elétrons sob a superfície das amostras, os quais, ao interagir com o material, produzem partículas secundárias que são coletadas pelo equipamento tornando viável a formação de imagens cuja análise qualitativa permite a determinação das dimensões das amostras. Além disso, a obtenção destas imagens permite a caracterização geral da qualidade das superfícies das amostras, evidenciando a existência de possíveis maclas e outras imperfeições oriundas do processo de crescimento e oxigenação dos monocristais.<sup>[8,20,51,55]</sup>

### 3.3 Procedimentos experimentais e equipamentos empregados na caracterização magnética

Nesta sessão serão apresentados e discutidos os procedimentos experimentais empregados na realização das medidas de magnetização DC. Além disso, será apresentado um panorama



contextualizado sobre a operacionalização e logística necessária envolvendo o funcionamento do magnetômetro SQUID.

### 3.3.1 SQUID

O magnetômetro SQUID (“Superconductor Quantum Interference Device”), modelo 2000, desenvolvido pela Quantun Design, apresentado na figura 3.4, é um equipamento cuja física de operação se baseia na detecção de sinais magnéticos por meio de sensores fundamentados no efeito Josephson.<sup>[8,20,51,55]</sup> A variação do fluxo magnético, dado em termos do quantum de fluxo, é transformado em diferença de potencial elétrico, a qual quando interpretada fornece a magnetização do material em análise. A faixa de temperatura na qual o SQUID opera situa-se entre 1,9K e 400K, onde a variação da temperatura se dá a uma taxa entre 0,01K/min até 10K/min com uma precisão máxima de 0,01K. Os campos magnéticos DC gerados variam de 0,001kOe até 50kOe. A magnetização DC pode ser empregada com precisão máxima de  $5 \times 10^{-8}$  e.m.u..<sup>[73,74]</sup>

A figura 3.5 apresenta a esquematização dos equipamentos, os identificando, os quais integram o magnetômetro SQUID.



Figura 3.4: Magnetômetro SQUID (“Superconductor Quantum Interference Device”) localizado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS. (Foto obtida por Moisés Leonardi Almeida)

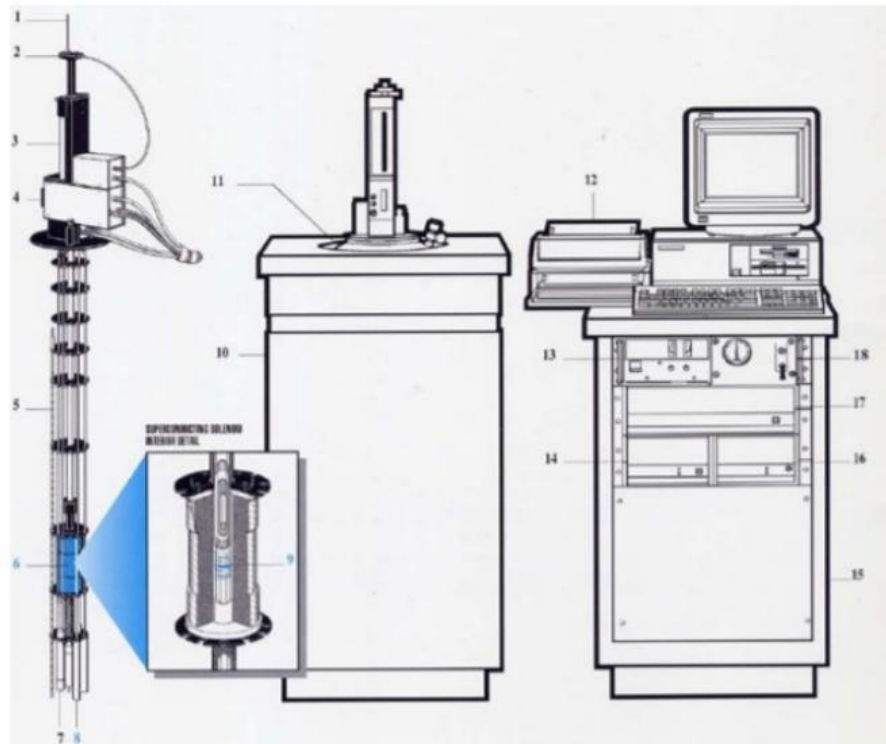


Fig. 3.5: 1) cana, haste de medida, 2) rotor, 3) transporte da amostra, 4) sonda, 5) sensor nível de He, 6) solenóide supercondutor, 7) impedância para fluxo de He, 8) cápsula do SQUID, 9) bobina supercondutora “pick up” 10) Dewar do gabinete de isolamento, 11) Dewar 12) Impressora, 13) fonte de alimentação do magneto 14) controlador de temperatura modelo 1802, 15) gabinete do console, 16) unidade de distribuição de força 17) controlador MPMS modelo 1822, 18) unidade de controle de gás.<sup>[73]</sup>

Uma fonte de corrente de precisão (item 13 da figura 3.5) fornece corrente elétrica para as bobinas supercondutoras (item 9 da figura 3.5), que geram um campo magnético homogêneo onde encontram-se localizadas. A amostra é posicionada (itens 1, 2, 3 e 4 da figura 3.5) no centro dessa região e ao excursionar (item 3 da figura 3.5) através dela magnetiza-se de maneira que proporcione a geração de um campo elétrico induzido capaz de ser detectado pelo sensor SQUID (item 8 da figura 3.5). O sensor em questão consiste de um anel supercondutor que é interrompido por uma junção Josephson, no SQUID RF (“Radio Frequency”), ou duas no SQUID DC (“Direct current”).<sup>[73,74]</sup>

Os modos de operação apresentados pelo SQUID para as medidas de magnetização são o RSO (“Reciprocating Sample Option”) e o DC (“Direct Current”). No modo RSO, o SQUID opera empregando o mesmo modo de operação que um magnetômetro de amostra vibrante, no qual a amostra vibra senoidalmente, em um ponto centralizado, em relação à bobina de campo magnético. No modo DC, a amostra oscila com uma amplitude definida acima e abaixo do centro

da bobina. A magnetização é obtida a partir do valor médio proveniente do sinal dessas oscilações de mesma amplitude.

A figura 3.5 apresenta a esquematização do aparato criogênico do equipamento (itens 11 e 12 da figura 3.5), no qual é realizado o controle de temperatura (item 14 da figura 3.5). Nela é possível observar, entre outros, o magneto supercondutor (item 6 e 9 da figura 3.5), o sensor SQUID e o compartimento no qual se localiza a amostra durante as medidas (itens 1, 2, 3 e 4 da figura 3.5).

### 3.3.2 Medidas de magnetização DC

As amostras, cujo comportamento da magnetização fora determinado por meio do magnetômetro SQUID, tiveram a sua superfície maior fixada, através do uso de graxa de vácuo, a superfície de um disco de teflon (para aplicação de  $H$  ao longo da direção  $c$ ). Esses procedimentos são realizados com o propósito de atenuar vibrações da amostra durante as medidas magnéticas, as quais foram obtidas para campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo  $c$  (situado na mesma direção da espessura da amostra). O disco de teflon, denominado de porta amostra, foi dimensionado de maneira que possa ser inserido e fixado no interior de um tubo cilíndrico de plástico que fica preso à uma das extremidades da haste de transporte da amostra.

O Conjunto constituído pela amostra mais porta amostra fixado a haste de transporte é inserido no interior do criostato através de um compartimento isolado até que a amostra localize-se na região central das bobinas geradoras de campo magnético. Depois de realizado esse procedimento, o próximo passo é submeter o sistema a um processo de centralização da amostra nesta região, no qual a temperatura do compartimento, na ausência de  $H$ , é modificada para que a amostra seja resfriada até que  $T \ll T_C$  seja atingido. A partir desse momento a amostra é submetida inicialmente a aplicação de um campo magnético de 10Oe. Uma vez magnetizada o sinal, diamagnético, característico da fase supercondutora, é mensurado em função do ajuste da posição central da amostra em relação a posição das bobinas, de maneira a proporcionar a leitura de amplitude máxima por parte desta magnetização.

Neste estudo, foram realizadas medidas de magnetização DC em função da temperatura, empregando o modo DC do SQUID. Valores de campo magnético DC entre  $0,01\text{KOe} \leq H \leq 50\text{KOe}$  foram empregados e a magnetização das amostras em função da temperatura foi registrada levando em consideração um intervalo de temperatura variando entre 40K e 100K, com o emprego de uma taxa de variação de temperatura entre os valores de 0,04K/min à 0,4K/min com registro do valor da magnetização para variações de temperatura entre 0,02K até 0,2K.

Os procedimentos experimentais utilizados para a realização das medidas foram o ZFC (“Zero Field Cooling”) e o FCC (“Field Cooled Cooling”). No ZFC, a amostra é resfriada em campo nulo a partir de  $T > T_C$ , até que  $T < T_C$  seja atingido. Uma vez estabilizada a temperatura desejada ( $T < T_C$ ), na sequência, é aplicado o campo magnético programado. Após a aplicação desse, a magnetização  $M_{ZFC}(T)$  é medida enquanto a temperatura é elevada até atingir uma determinada temperatura  $T > T_C$ . Depois de atingir  $T > T_C$ , a amostra é novamente resfriada sem alteração do campo aplicado ou da taxa de variação da temperatura empregadas durante a medida de  $M_{ZFC}(T)$ , até que a temperatura  $T < T_C$  seja atingida. A magnetização medida durante o resfriamento da amostra sobre a aplicação do campo magnético recebe a denominação de  $M_{FCC}(T)$  e o processo empregado de FCC.

A obtenção do comportamento de  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$  em sequência é crucial, pois, a partir delas,  $T_{IRR}(H)$  é determinada. Conforme dito anteriormente, ela delimita o comportamento reversível da magnetização. Como visto anteriormente na sessão 1.6, apenas o comportamento reversível tanto de  $M_{ZFC}(T)$  quanto de  $M_{FCC}(T)$  pode ser empregado na determinação de  $E_K(T,H)$ .

Em virtude do porta-amostra também apresentar magnetização quando submetido a um campo magnético externo, sua resposta magnética necessita ser descontada dos valores obtidos nas medidas  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$ . Essa resposta, de fato foi descontada a partir da subtração das magnetizações correspondentes apenas ao porta-amostra para os campos magnéticos aplicados e faixa de temperatura empregada nas medidas de  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$ . A magnetização do porta-amostra caracterizou-se por apresentar uma dependência inversamente proporcional a temperatura e com amplitude do sinal crescente em relação ao campo aplicado, porém, essa amplitude obtida teve ordem de grandeza inferior às obtidas pelas amostras, e não afetou significativamente nos valores de  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$ .

De modo a evitar uma possível interferência devido a remanência na bobina do SQUID durante a realização das medidas de magnetização, esta foi frequentemente controlada via campo residual, a partir da utilização da curva de histerese magnética de uma amostra padrão de paládio.

A figura 3.6 apresenta um comportamento característico da  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$  livre da contribuição magnética do porta-amostra para a amostra de Y123 (Ca0) quando  $H = 100\text{e}$  foi aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico  $c$  ( $H//c$ ) no monocristal em questão. Note que as setas indicam de que maneira ocorre a leitura de  $M(T)$  no procedimento ZFC e FCC.

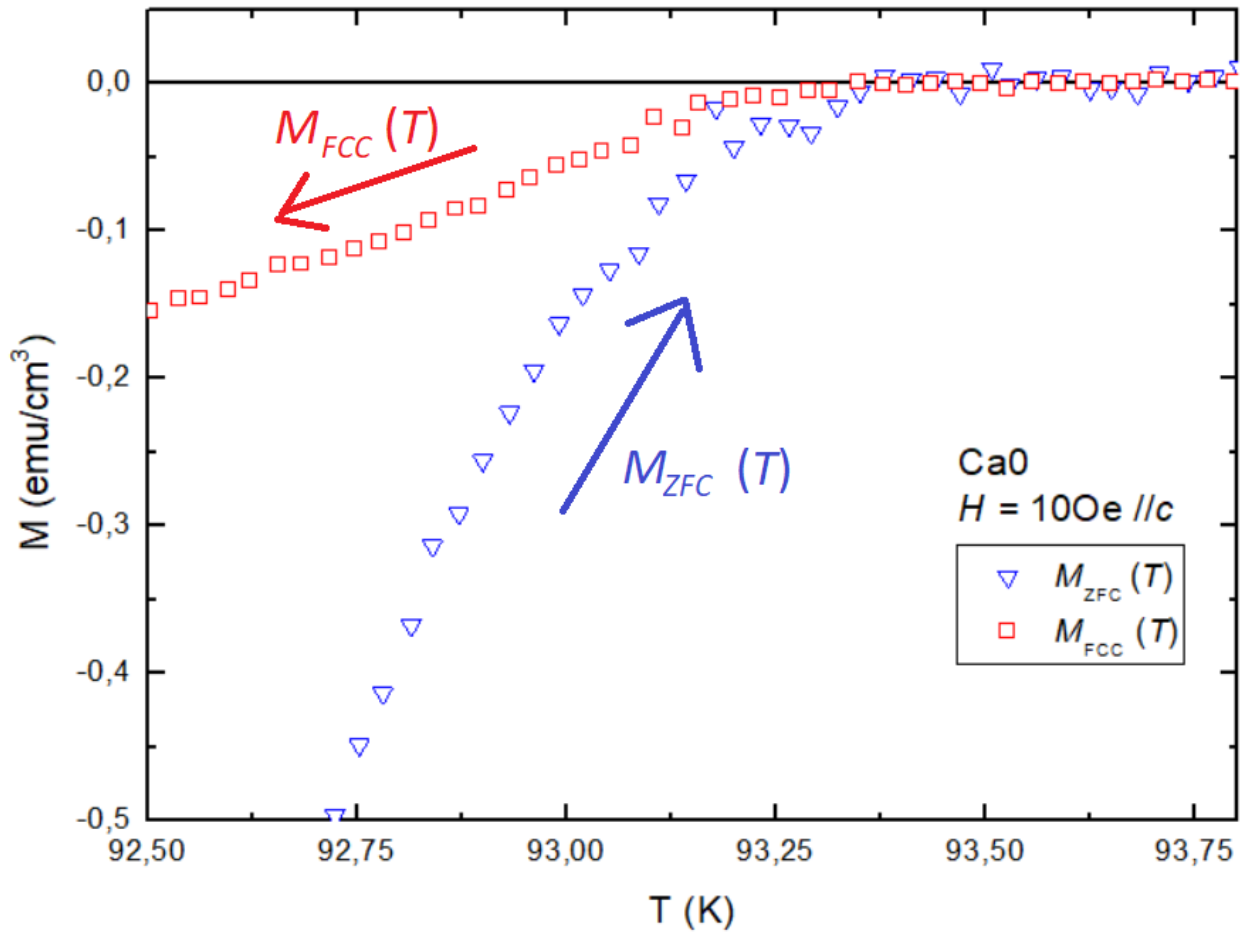


Figura 3.6: O comportamento da  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$  para a amostra CA0 quando  $H = 100e$  foi aplicado paralelamente ao eixo  $c$  do monocristal. As setas indicam o sentido no qual ocorre o registro de  $M(T)$  em função de  $T$ , durante cada um dos procedimentos experimentais.

## Capítulo 4

### Resultados Experimentais: Análises e Discussões

Neste capítulo serão apresentados, analisado e discutidos os resultados obtidos a partir da caracterização das propriedades estruturais e magnéticas das amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com ( $x = 0; 0,0025; 0,01; 0,02; 0,05$  e  $0,10$ ), pesquisadas via microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, e medidas de magnetização  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$ , obtidas com a aplicação de campos magnéticos DC de até 50kOe, direcionados ao longo do eixo  $c$  ( $H//c$ ) dos monocristais.

Além do comportamento da magnetização DC em função da temperatura,  $M(T)$ , as medidas de magnetização permitiram a obtenção de  $T_C(H)$ ,  $T_{IRR}(H)$  e da densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper,  $E_K(T, \mu_0H)$ . Por fim, o emprego da aproximação teórica de Abrikosov na interpretação do comportamento de  $E_K(T, H)$ , sessão 1.7, permitiu a determinação do parâmetro de Ginzburg-Landau efetivo ( $k_{eff}$ ) para cada uma das amostras pesquisadas.

As diferentes concentrações de Ca, presente nas amostras, originaram monocristais com densidade de lacunas,  $p$  distintas, permitindo assim que a análise do comportamento de  $E_K(T, H)$  e  $k$  no supercondutor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  se desse no regime sobredopado de  $p$ .

Nas próximas sessões serão apresentados, analisados e discutidos os resultados experimentais relativos aos temas pesquisados nesse trabalho, começando, no próximo parágrafo, pela caracterização estrutural das amostras.

#### 4.1 Caracterização estrutural

As amostras monocristalinas pesquisadas nesse trabalho tiverem os aspectos gerais de sua estrutura caracterizado pelo emprego das técnicas de microscopia eletrônica de varredura [“scanning eletron microscopy” (SEM)] e difração de raios-X [“X ray difraction” (XRD)]. Os resultados obtidos através da utilização dessas técnicas serão apresentados e analisados a seguir.

### 4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A aplicação do módulo SEM de um microscópio FIB (“Focused Ion Beam”), modelo JIB 4SOU da JEOL, cuja origem e funcionamento foi discutido na sessão 3.2.2, permitiu a caracterização das dimensões das amostras cristalinas bem como, quando aplicável, propiciou a análise qualitativa de sua superfície. A figura 4.1 apresenta, como exemplo, as imagens obtidas para a amostra  $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  relativas a uma de suas superfícies (A) e espessura (B). As barras horizontais brancas, presentes em ambas as imagens, indicam a escala de dimensão métrica, 200 $\mu$ m (A) e 10 $\mu$ m (B), para fins de comparação com as dimensões apresentadas nas figuras.

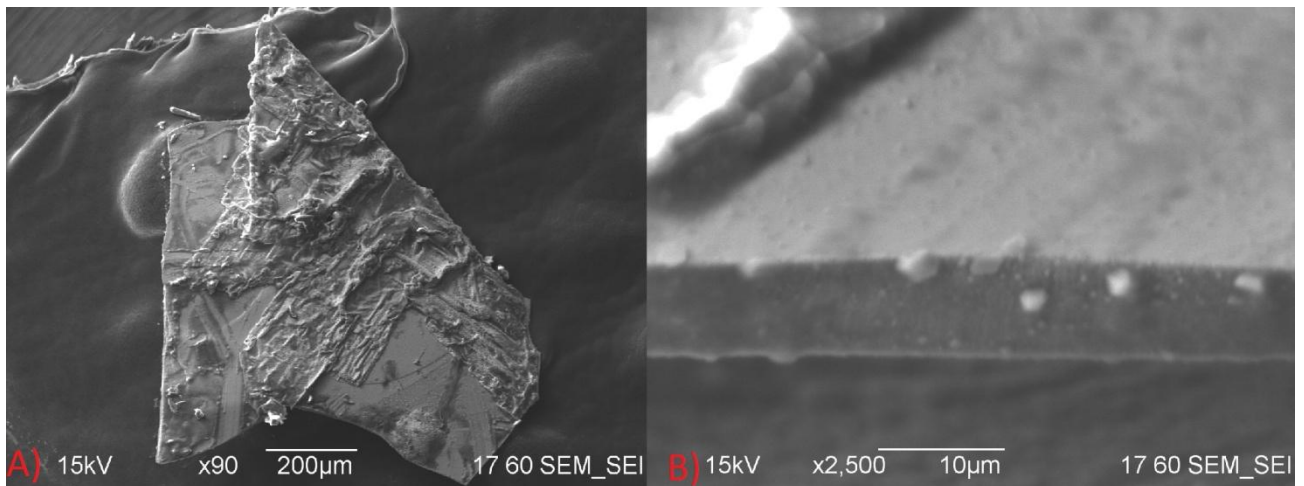


Figura 4.1: Imagem obtida a partir do uso do FIB para: (A) a superfície, e (B) a espessura do monocristal  $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

A análise das imagens obtidas a partir da aplicação desta técnica experimental também permite identificar imperfeições na superfície das amostras, como por exemplo: rugosidade, maclas, acúmulo de fluxo excedente, advindo do processo de crescimento dos monocristais, ou até mesmo graxa de vácuo utilizada para fixação das amostras no porta-amostra para a realização de medidas de magnetização.

A determinação da área superficial e da espessura das amostras foi realizada através da análise dimensional das imagens obtidas pelo programa IMAGE J.<sup>[75]</sup> Os resultados obtidos para o volume das amostras pesquisadas nesse trabalho encontram-se listados na tabela 4.1. Destacasse que a partir de agora as amostras serão identificadas no texto pela abreviatura, expressa entre parênteses, na tabela:

<b>Amostra</b>	<b>Volume (<math>10^{-6} \text{ cm}^3</math>)</b>
<b><math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – (CA0)</b>	<b>40,7</b>
<b><math>\text{Y}_{0,9975}\text{Ca}_{0,0025}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – (CA025)</b>	<b>2,5</b>
<b><math>\text{Y}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – (CA1)</b>	<b>4,0</b>
<b><math>\text{Y}_{0,98}\text{Ca}_{0,02}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – (CA2)</b>	<b>4,1</b>
<b><math>\text{Y}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – (CA5)</b>	<b>18,6</b>
<b><math>\text{Y}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – (CA10)</b>	<b>6,2</b>

Tabela 4.1: Relação das amostras monocristalinas empregadas neste trabalho (coluna da esquerda) e seus respectivos volumes (coluna da direita).

#### 4.1.2 Difração de raios-X (XRD)

A figura 4.2 apresenta os resultados obtidos a partir da aplicação da técnica de XRD, com exceção de CA2, na caracterização estrutural das amostras monocristalinas de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  especificadas na tabela 4.1. Os procedimentos experimentais adotados nas medidas de XRD foram abordados na sessão 3.2.1



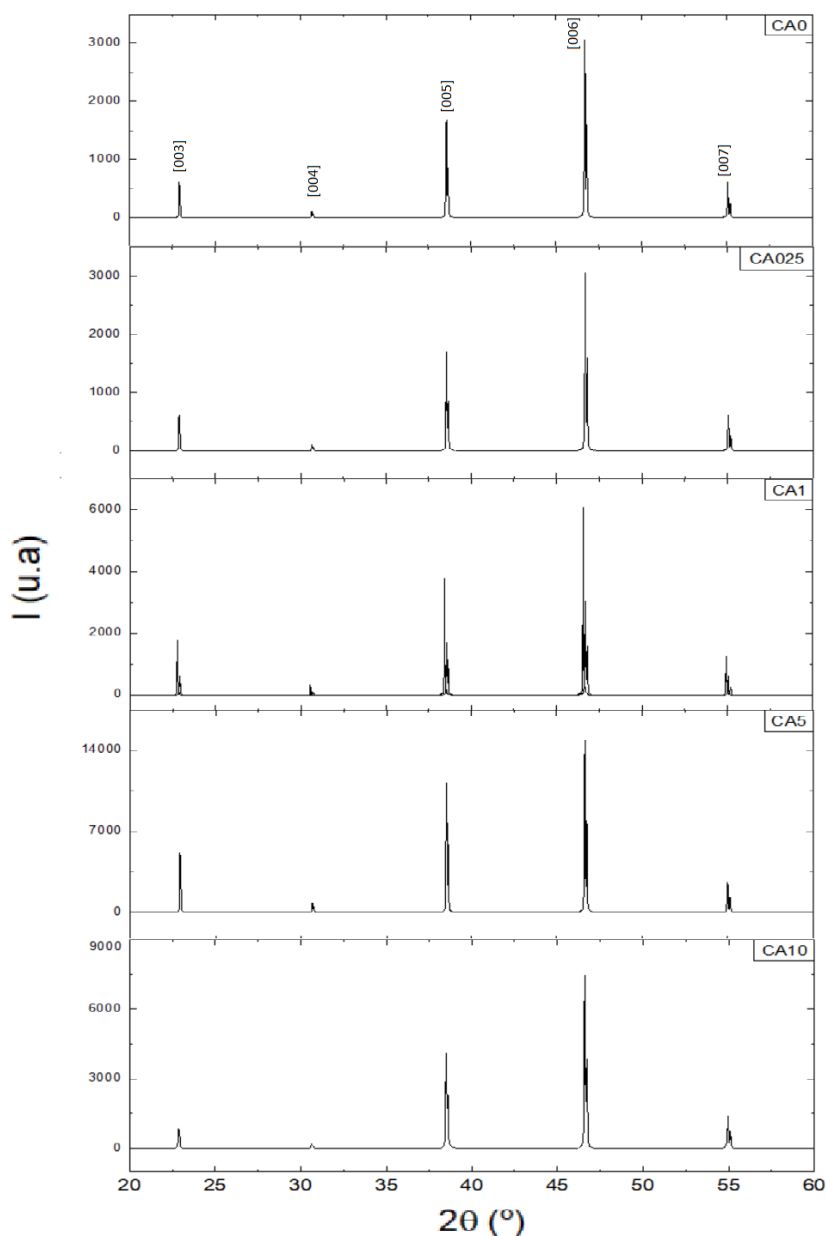


Figura 4.2: Difratoograma de raios-X obtido para as amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  especificadas na figura, onde a intensidade ( $I$ ) é dada em significativas unidades arbitrárias (u.a.).

Nos difratogramas da figura 4.2 é possível verificar a ocorrência de máximos de difração correspondentes a direção  $[0,0,l]$ , sendo  $l$  um número inteiro para os índices de Miller.<sup>[8,20,76]</sup> Este comportamento é esperado, uma vez que a direção da incidência da radiação se dá através do plano  $ab$  das amostras, para detalhes veja a seção 3.2.1. A identificação apenas dos índices  $[0,0,l]$ ,<sup>[8,20,51,55]</sup> ressalta a ótima orientação cristalográfica dos planos de  $Cu-O_2$  ao longo da direção  $c$  dos monocristais pesquisados.

A comparação entre o difratograma da amostra pura (CA0) com o das demais amostras dopadas, apresentados na figura 4.2, indica que a substituição parcial do ítrio por cálcio, nas amostras CA025, CA1, CA5 e CA10, considerando os limites de detecção da técnica empregada

não resultou na produção de fases anômalas a estrutura cristalina da fase Y123 (CA0), uma vez que os máximos de intensidade ( $I$ ) ocorrem, aproximadamente, na mesma posição angular para todas estas amostras.

A amostra CA2 não pode ser submetida ao escrutínio da técnica de XRD em virtude de ter sido fracionada, acidentalmente, em pedaços cujas dimensões finais se mostraram um impeditivo para emprego o dessa técnica. Entretanto, tanto as medidas de magnetização DC quanto o emprego da técnica SEM já tiveram sido realizadas nesta amostra anteriormente ao ocorrido.

O emprego das equações 3.1 e 3.2 propicia o cálculo da amplitude do parâmetro cristalográfico  $c$  a partir da análise do comportamento dos difratogramas da figura 4.2. Os valores determinados para  $c$  encontram-se listados na tabela 4.2.

<b>Amostra</b>	<b>Parâmetro de rede <math>c</math> (Å)</b>
<b><math>\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – CA0</b>	<b><math>11,68 \pm 0,03</math></b>
<b><math>\text{Y}_{0,9975}\text{Ca}_{0,0025}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – CA025</b>	<b><math>11,68 \pm 0,02</math></b>
<b><math>\text{Y}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – CA1</b>	<b><math>11,71 \pm 0,01</math></b>
<b><math>\text{Y}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – CA5</b>	<b><math>11,67 \pm 0,01</math></b>
<b><math>\text{Y}_{0,90}\text{Ca}_{0,10}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}</math> – CA10</b>	<b><math>11,69 \pm 0,01</math></b>

Tabela 4.2: Parâmetro de rede  $c$  para as amostras monocristalinas de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ).

Nota-se a partir da análise dos resultados expressos na tabela 4.2 que a substituição parcial do Y por Ca, nominalmente em até 10%, altera suavemente o valor do parâmetro de rede  $c$  nas amostras dopadas quando comparado com aquele obtido para a amostra CA0 (Y123), tanto que no limite da margem de erro estabelecida, os valores de  $c$  obtidos para as amostras dopadas coincidem com o observado para a amostra pura. Os resultados referentes ao parâmetro  $c$  para as amostras pesquisadas, dentro da precisão experimental adotada, estão de acordo com os reportados na literatura tanto para a amostra Y123 quanto para as amostras do composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ).<sup>[20,37]</sup>

## 4.2 Medidas de magnetização DC

Este item do texto está reservado a apresentação dos resultados obtidos a partir da realização das medidas de magnetização DC,  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$ , resultantes da aplicação de campos magnéticos, na configuração  $H//c$ , com magnitudes variando entre 0,01kOe e 50kOe.

Conforme discutido na sessão 3.3.2, os resultados de  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$ , apresentados nesta seção, são provenientes apenas da contribuição das amostras, ou seja, as contribuições magnéticas do porta amostra foram subtraídas dos valores brutos de  $M_{ZFC}(T,H)$  e  $M_{FCC}(T,H)$ . A contribuição residual do campo magnético pelas bobinas do magnetômetro durante a realização das medidas de  $M(T)$ , também foi verificada e anulada quando necessário.<sup>[20]</sup>

A contribuição de fatores magnetizantes para os valores de  $M(T)$  medidos, no intervalo  $T_{IRR}(H) \leq H \leq T_C(H)$ , mostrou-se praticamente desprezível.<sup>[20,29]</sup> Desta forma, é justificada a aplicação da seguinte aproximação para o cálculo de  $B$ :

$$B = \mu_0 H \quad (4.1)$$

### 4.2.1 O comportamento da temperatura crítica de transição, $T_C$

A caracterização experimental da temperatura crítica de transição ( $T_C$ ) das amostras monocristalinas foi realizada através da análise do comportamento obtido para  $M_{ZFC}(T)$  nas proximidades da transição N-S quando  $H = 0,01kOe$  foi aplicado ao longo do eixo  $c$ . Os resultados obtidos dessa caracterização são os apresentados na figura 4.3.

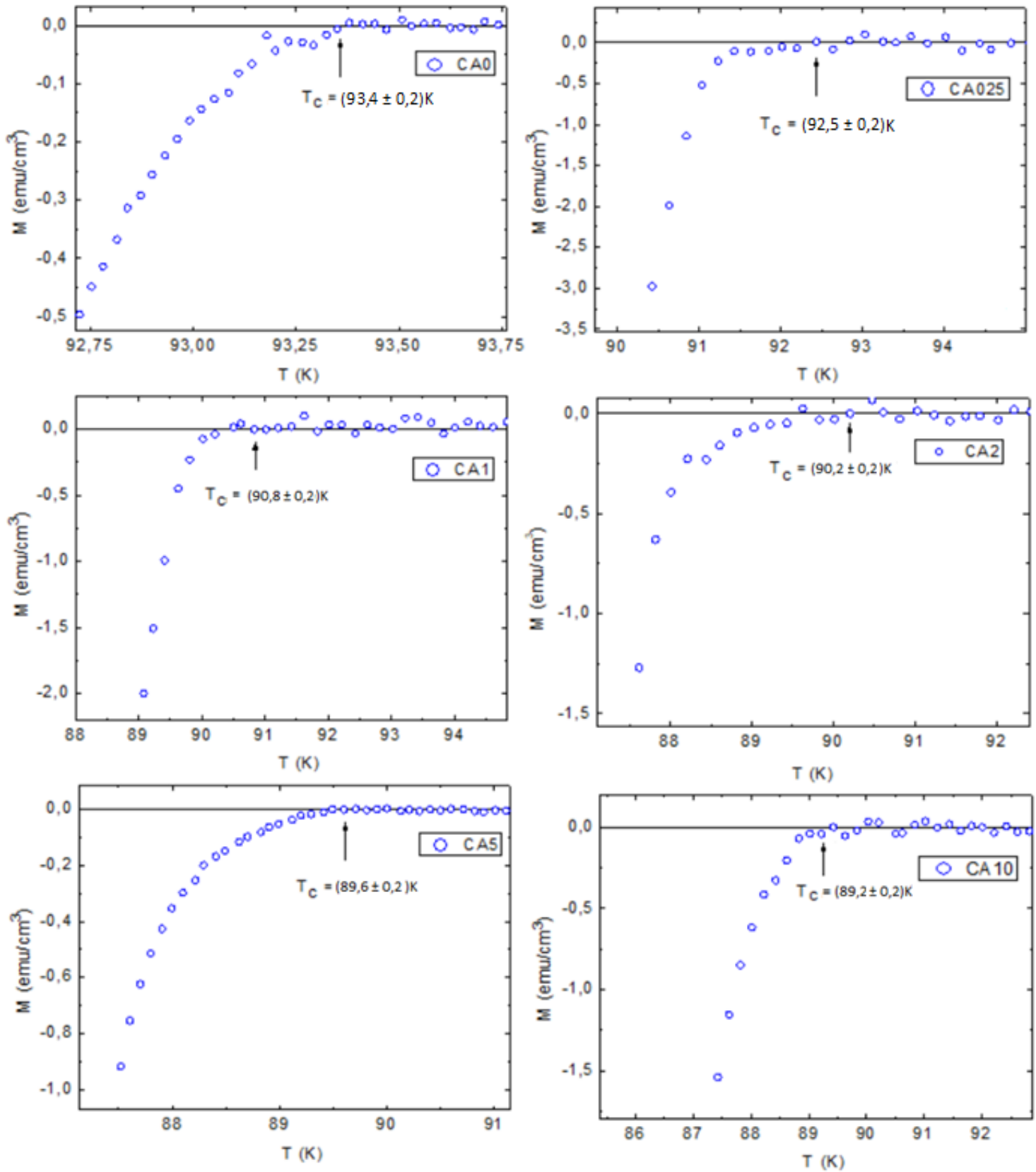


Figura 4.3: Magnetização  $M_{ZFC}$  versus  $T$  das amostras monocristalinas para  $H = 0,01\text{kOe}$ , aplicado paralelamente ao eixo  $c$ . O método empregado na determinação de  $T_C$ , bem como seu valor para as amostras pesquisadas neste trabalho encontra-se em destaque nas figuras.

Na figura 4.3, o valor de  $T_C$  para cada amostra pesquisada encontra-se indicado pela seta. Este valor foi obtido a partir da aplicação de um critério prático empregado na determinação de  $T_C$  em medidas de  $M_{ZFC}(T)$ . De acordo com este critério, o valor de  $T_C$  é identificado como sendo o valor de  $T$  o qual, aproximadamente, corresponde ao desvio da reta de base zero  $M(T) = 0$ .<sup>[20]</sup>

A figura 4.4 apresenta os valores de  $M_{ZFC}(T, H= 100e)$  normalizadas em função do valor de  $M_{ZFC}(72K, 100e)$  para cada uma das amostras pesquisadas, com exceção da Ca0, devido a esta ter sido submetida a medida de  $M_{ZFC}$  a partir de uma temperatura superior à de 72K.

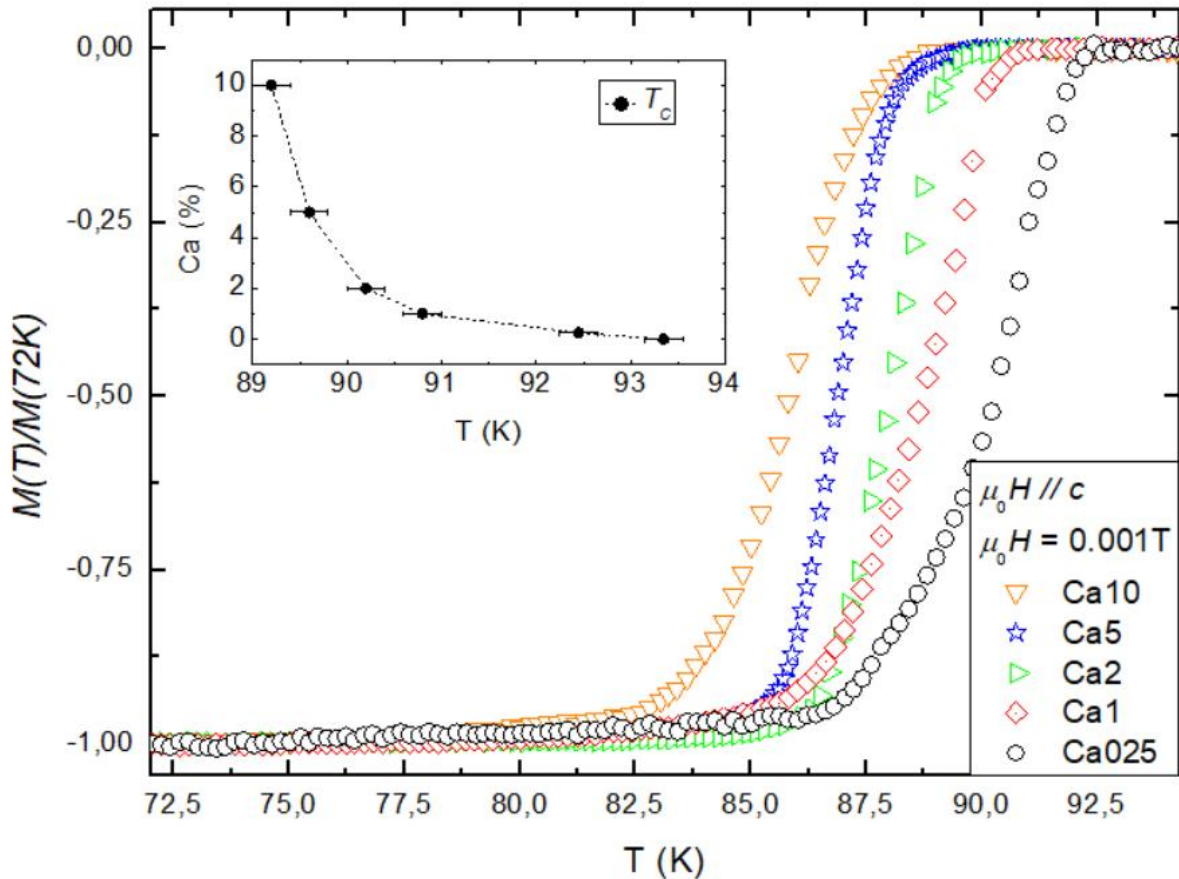


Figura 4.4: O comportamento de  $M(T)/M(72K)$  versus  $T$  para as amostras dopadas. No inset está destacado o valor de  $T_C$  correspondente a cada uma das amostras.

Na figura anterior é possível observar o intervalo de temperatura no qual se processa a transição N-S nas amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ) pesquisadas nesse trabalho. É possível verificar que o efeito de blindagem característico para o comportamento de  $M_{ZFC}(T)$  para  $T \leq 80K$ . A amostra Ca10 apresenta o maior intervalo em temperatura na qual a transição N-S, ao passo que a amostra CA2 exhibe o menor intervalo. Este intervalo de temperatura é determinado a partir dos valores de  $T_C$  versus Ca (%), expresso no “inset” da figura, como limite superior e os valores de  $T$  correspondentes a  $M(T)/M(72K) \approx -1$  como limite inferior.

Os valores de  $T_C$  reportados estão de acordo com os listados na literatura para o composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , como destaca a figura 4.5, onde são apresentados os valores de  $T_C$  versus  $x$  (concentração nominal de Ca) obtidos neste trabalho juntamente com valores desse parâmetro listados na literatura para amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

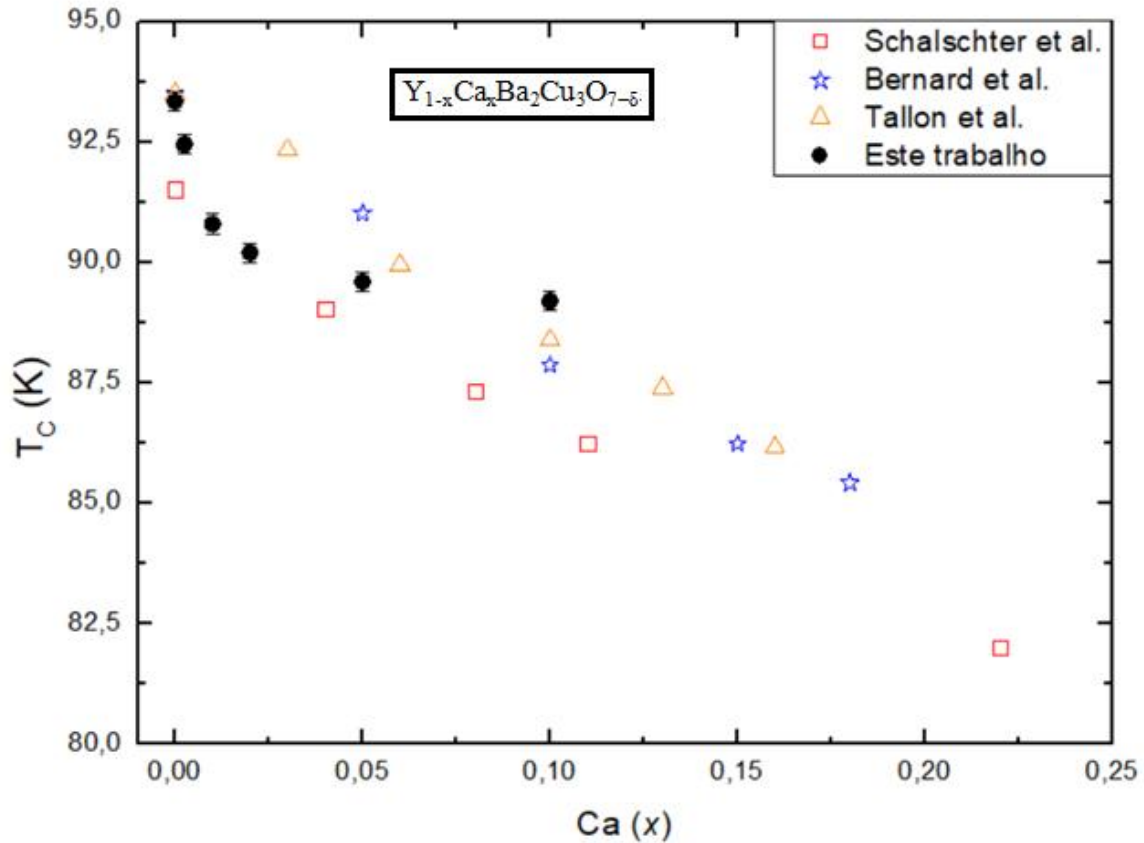


Figura 4.5: O comportamento da temperatura de transição otimizada,  $T_C$ , em função da concentração de cálcio ( $x$ ), de amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .<sup>[45,46,77]</sup>

Destaca-se que o aumento do conteúdo de ítrio substituído por cálcio, em até 10%, reduz gradualmente o valor de  $T_C$  nas amostras dopadas quando comparado ao valor de  $T_C$  obtido para a amostra CA0.

#### 4.2.2 O comportamento de $T_C/T_{C,MAX}$ versus $p$

A concordância entre os resultados apurados para o parâmetro cristalográfico  $c$  e  $T_C$  da amostra CA0 desse trabalho com outros apresentados na literatura para o monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ <sup>[42,45,46,76,77]</sup> permite considerar que a amostra CA0 apresenta o conteúdo de oxigênio próximo do otimizado, ou seja  $\delta_0 \sim 0,048$ .<sup>[42]</sup>

A concentração de portadores junto aos planos de Cu-O<sub>2</sub>, ( $p$ ), para as amostras pesquisadas nesse trabalho foi determinada a partir da aplicação da eq. 2.4 considerando  $\delta_0 \sim 0,048$  e  $T_{C,MAX} \sim$

93.5K.<sup>[42,45,46,77]</sup> Os resultados obtidos para  $p$  e  $T_C$  versus  $x$  (conteúdo nominal de Ca nas amostras) encontram-se listados na tabela 4.3.

Amostra	$T_C$ (K)	$p$
CA0	$93,4 \pm 0,2$	$0,163 \pm 0,003$
CA025	$92,5 \pm 0,2$	$0,164 \pm 0,003$
CA1	$90,8 \pm 0,2$	$0,166 \pm 0,003$
CA2	$90,2 \pm 0,2$	$0,168 \pm 0,003$
CA5	$89,6 \pm 0,2$	$0,176 \pm 0,003$
CA10	$89,2 \pm 0,2$	$0,190 \pm 0,003$

Tabela 4.3: A temperatura crítica de transição,  $T_C$ , e a concentração de lacunas,  $p$ , para cada uma das amostras monocristalinas deste trabalho.

A partir dos dados de  $T_C$  e  $p$ , apresentados na tabela 4.3, foi possível construir o gráfico de  $T_C/T_{C,MAX}$  versus  $p$  para as amostras desse trabalho. A resposta obtida encontra-se destacada na figura 4.6, onde é visível o bom ajuste dos dados obtidos nesse trabalho na reprodução do comportamento parabólico usualmente observado para os HTSC quando o perfil dos dados de  $T_C/T_{C,MAX}$  versus  $p$  é analisado.<sup>[20,41,42,45,46]</sup>

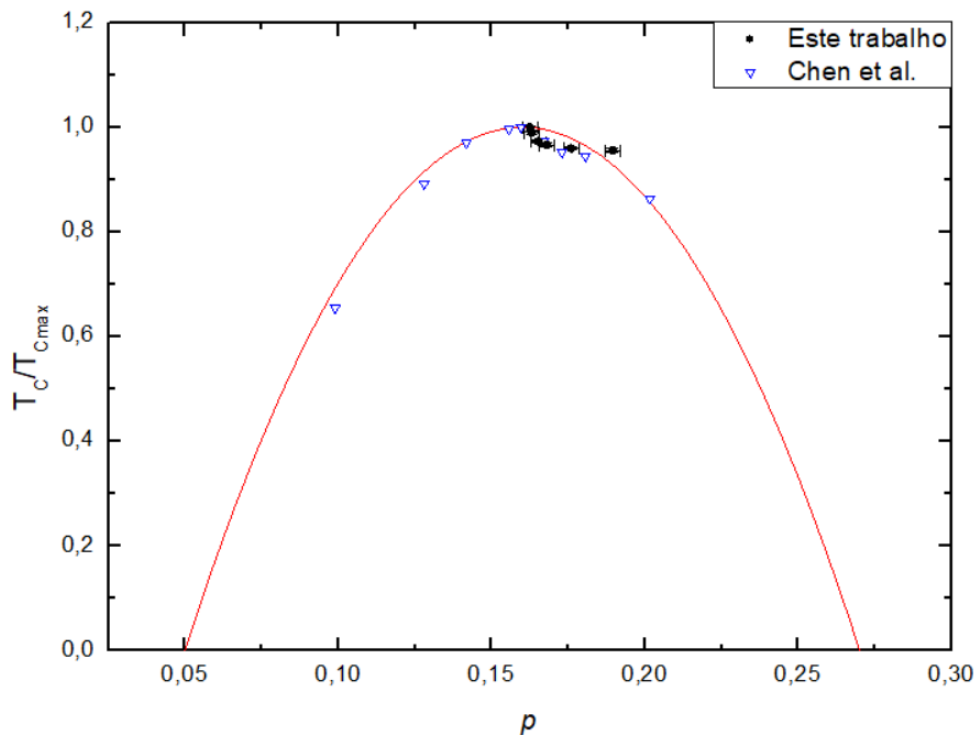


Figura 4.6: O comportamento da temperatura de transição normalizada,  $T_C/T_{C,max}$ , em função da concentração de lacunas,  $p$ , de amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  pesquisadas neste trabalho e citadas na literatura.<sup>[42]</sup>

Diante dos resultados apresentados nas figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, e tabela 4.3, pode-se assumir que o conteúdo de Ca nominalmente estimado para substituir o Y em até 10%, na estrutura dos monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , tenha atingido o seu propósito.

### 4.2.3 O comportamento de $M_{ZFC}(T)$

A figura 4.7 apresenta os resultados de  $M_{ZFC}(T)$  para todas as amostras pesquisadas deste trabalho quando  $1\text{kOe} \leq H \leq 50\text{kOe}$  foram aplicados na configuração  $H//c$ . É importante destacar que medidas magnéticas empregando os mesmos parâmetros utilizados na modalidade  $M_{ZFC}(T)$  foram realizadas na modalidade  $M_{FCC}(T)$  para as amostras em questão, de modo a permitir a obtenção de  $T_{irr}(H)$ . Os resultados provenientes das medidas  $M_{FCC}(T)$  não serão apresentados nesta seção uma vez que somente o comportamento reversível de  $M(T,H)$  é relevante para a obtenção de  $E_K(T,H)$ .



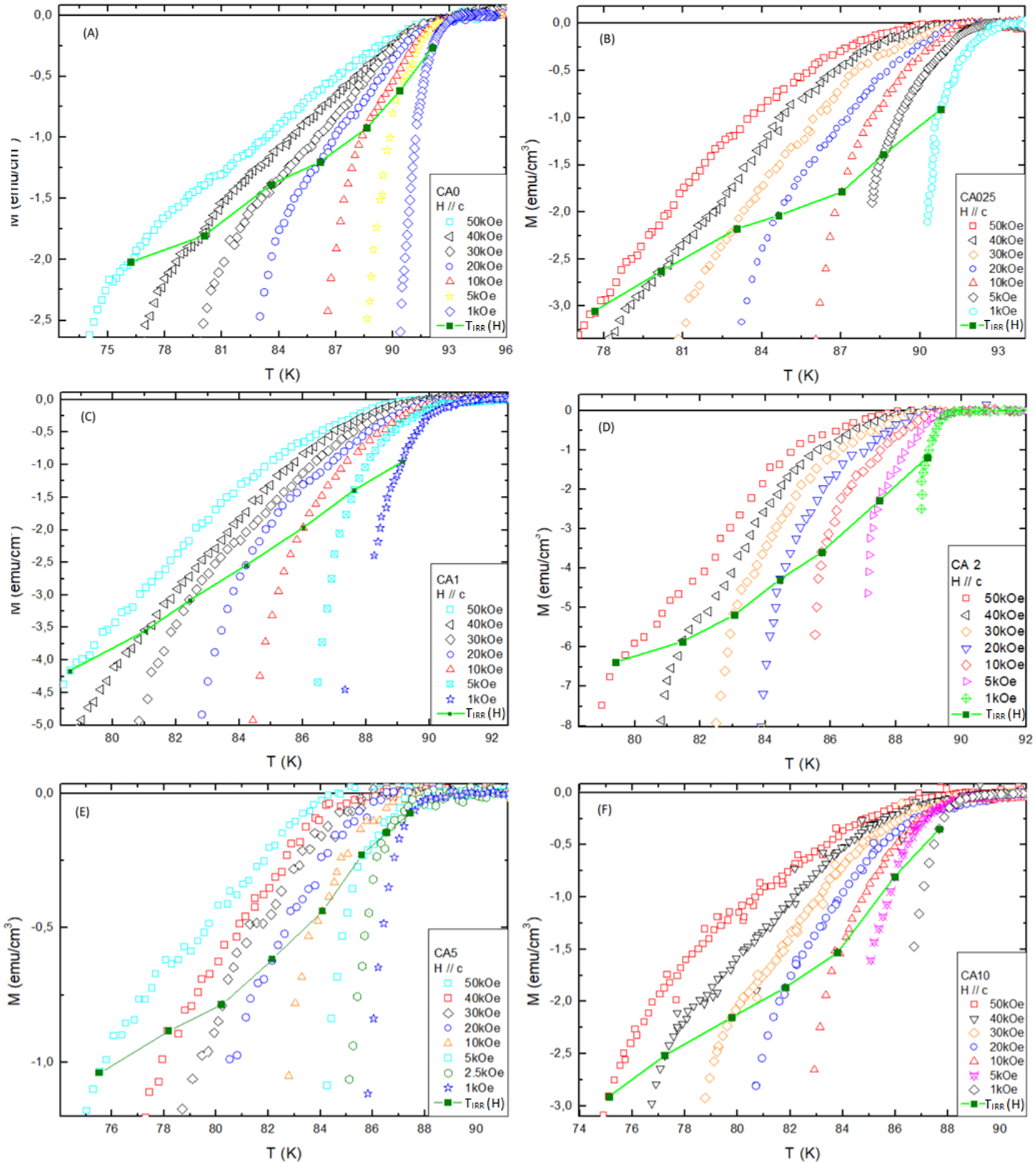


Figura 4.7: O comportamento da magnetização  $M_{ZFC}$  versus  $T$  das amostras CA0 (A), CA025 (B), CA1 (C), CA2 (D), CA5 (E) e CA10 (F) quando  $1\text{kOe} \leq H \leq 50\text{kOe}$  foram aplicados ao longo do eixo  $c$  dos monocristais. Os valores identificados na legenda por  $T_{IRR}(H)$  correspondem a temperatura de irreversibilidade magnética. A linha sólida apenas funciona como um guia para a visão.

Na figura 4.7 estão dispostos também os valores de  $T_{IRR}(H)$  correspondentes a cada valor de  $H$  aplicado. O método empregado na determinação de  $T_{IRR}(H)$  foi descrita na sessão 1.3, bem como foi discutido que a temperatura  $T_{IRR}(H)$  delimita o comportamento magneticamente irreversível do reversível e vice-versa, por parte da magnetização DC. O conhecimento dessa temperatura é imprescindível para a aplicação do TVS na determinação do comportamento de  $E_K(T,H)$ , conforme discutido na seção 1.5.

Na região compreendida entre  $T_C(H)$  e  $T_{IRR}(H)$ , observa-se que a  $M_{ZFC}(T,H)$  apresenta um comportamento em função de  $H$ , similar a um leque, no qual as curvas de  $M_{ZFC}(T,H)$  sofrem um deslocamento para a esquerda no eixo de temperatura a medida que se aumenta o valor do campo magnético aplicado.

É possível verificar que  $T_C(H)$  e  $T_{IRR}(H)$  exibem uma diminuição na sua intensidade à medida que a magnitude de  $H$  aplicado aumenta. Esta diminuição mostra-se mais significativa por parte de  $T_{IRR}(H)$  do que de  $T_C(H)$ .

Ainda ao que se refere à análise do perfil dos dados de  $M_{ZFC}(T)$ , pode-se verificar uma mudança significativa por parte de seu comportamento na faixa de temperatura compreendida em torno de  $T_{IRR}(H)$  e  $T_C(H)$ . Nas proximidades de  $T_{IRR}(H)$  ocorre a ativação dos mecanismos de aprisionamento de fluxo magnético (“flux pinning”) para  $T < T_{IRR}(H)$ , o que resulta num rápido crescimento da intensidade da resposta magnética em função do decréscimo da temperatura ( $T < T_{IRR}$ ), conforme discutido na sessão 1.3. Por outro lado, para  $T_{IRR}(H) < T < T_C(H)$  os mecanismos de “pinning” mostram-se inoperantes, e a medida que  $T \approx T_C(H)$  é possível verificar a forte curvatura (arredondamento) no perfil dos dados de  $M_{ZFC}(T)$  para  $H \geq 1\text{kOe}$ . A existência desta curvatura e do comportamento tipo leque por parte dos dados de  $M_{ZFC}(T)$ , das amostras pesquisadas nesse trabalho, estão associados aos efeitos de flutuações termodinâmicas na magnetização nas proximidades de  $T_C$ .<sup>[20]</sup>

Por fim, observa-se na figura 4.7 que as distintas concentrações de Ca, presentes nas amostras dopadas, provocam uma mudança significativa por parte da intensidade de  $M_{ZFC}(T)$  quando comparadas aos valores de  $M_{ZFC}(T)$  exibida pela amostra pura (CA0). Esta mudança pode estar associada ao caráter sobredopado de  $p$ .

#### 4.2.4. A densidade de energia cinética, $E_K(T,H)$

Neste item serão apresentados e analisados os resultados experimentais relacionados ao comportamento da densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper,  $E_K$ , obtidos para os monocristais pesquisados, em função da concentração de  $p$ .  $E_K$  é obtida a partir da aplicação da equação 1.13 ( $E_K = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$ ), utilizando os valores de magnetização reversível obtidos experimentalmente.

O comportamento de  $E_K(T)$  foi determinado a partir dos dados de  $M_{ZFC}(T)$  obtido enquanto  $0,1\text{T} \leq \mu_0 H \leq 5\text{T}$  foram aplicados em todas as amostras na configuração  $H//c$ . Estes resultados são destacados nas figuras 4.8 e 4.9, sendo que na figura 4.9,  $E_K$  encontra-se expresso em termos da temperatura reduzida  $T/T_C(0)$ .

Na figura 4.8 (A) à (F) encontra-se representados os resultados obtidos para as amostras CA0 (A), CA025 (B), CA1 (C), CA2(D), CA5(E) e CA10(F) referentes ao comportamento de  $E_K(T)$  quando campos magnéticos entre  $0,1\text{T} \leq \mu_0 H \leq 5\text{T}$  foram empregados.

A figura 4.9 destaca os resultados de  $E_K(T)$  da figura 4.8, agora em termos de  $T/T_C(0)$ . A disposição dos dados na forma  $E_K(T)$  versus  $T/T_C$  torna mais explícita a comparação absoluta dos efeitos da substituição parcial do Y por Ca sobre o comportamento de  $E_K(T)$  do Y123.

É importante destacar que os valores referentes de  $E_K(T)$  correspondentes a  $T_{IRR}(H)$ , para cada campo magnético aplicado, encontram-se indicados nos resultados (símbolos fechados), bem como o valor de  $T_C$  (flechas) para cada uma das amostras pesquisadas.

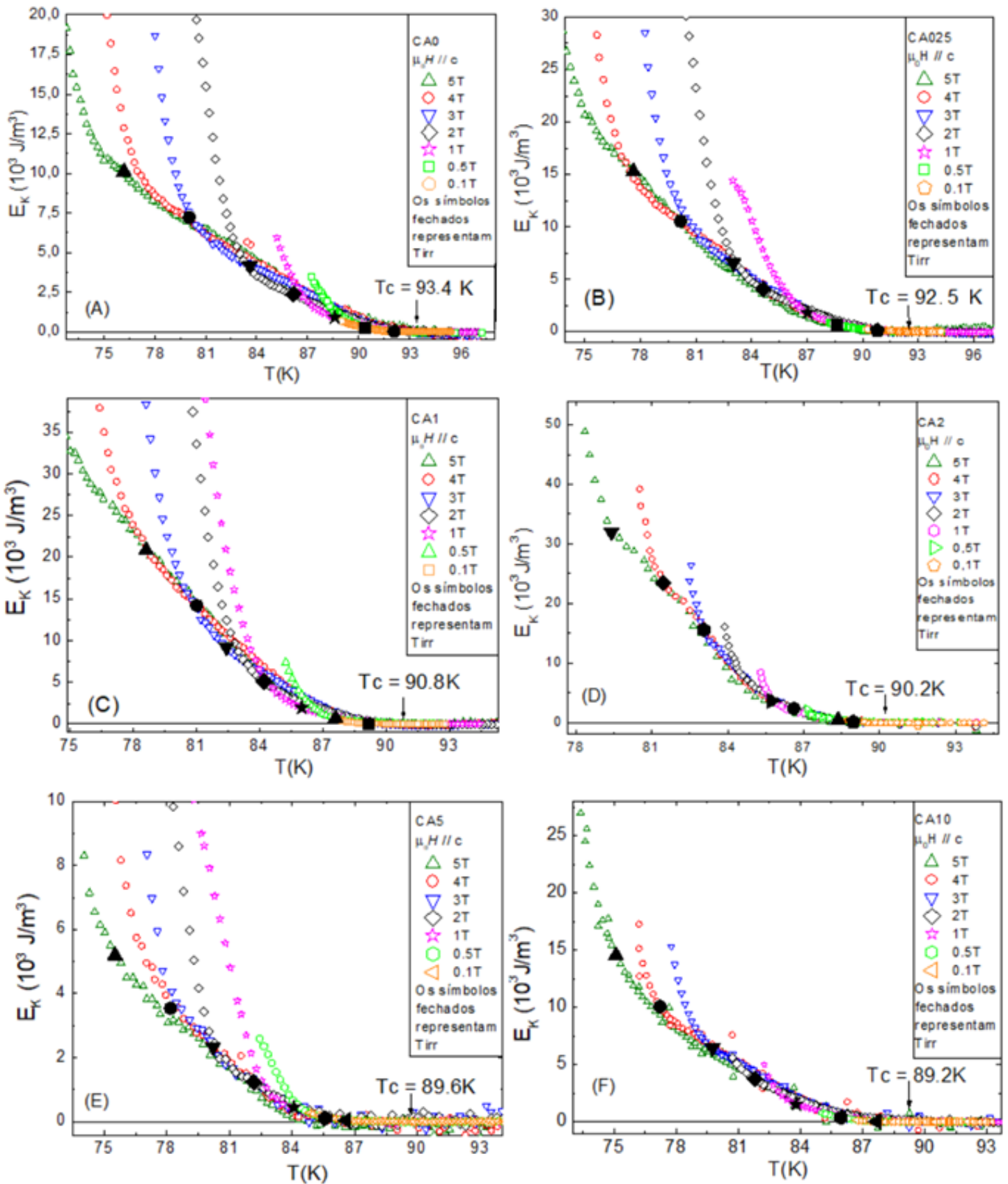


Figura 4.8: O comportamento de  $E_K(H, T)$  para as amostras CA0 (A), CA025 (B), CA1 (C), CA(2), CA5 (E) e CA10 (F) para  $0,1\text{T} < \mu_0 H < 5\text{T}$ , com  $\mu_0 H // c$ . Os símbolos sólidos em destaque identificam os valores de  $E_K(T, H)$  correspondentes a  $T_{IRR}(H)$  ao passo que as flechas indicam os valores de  $T_c(0)$ .

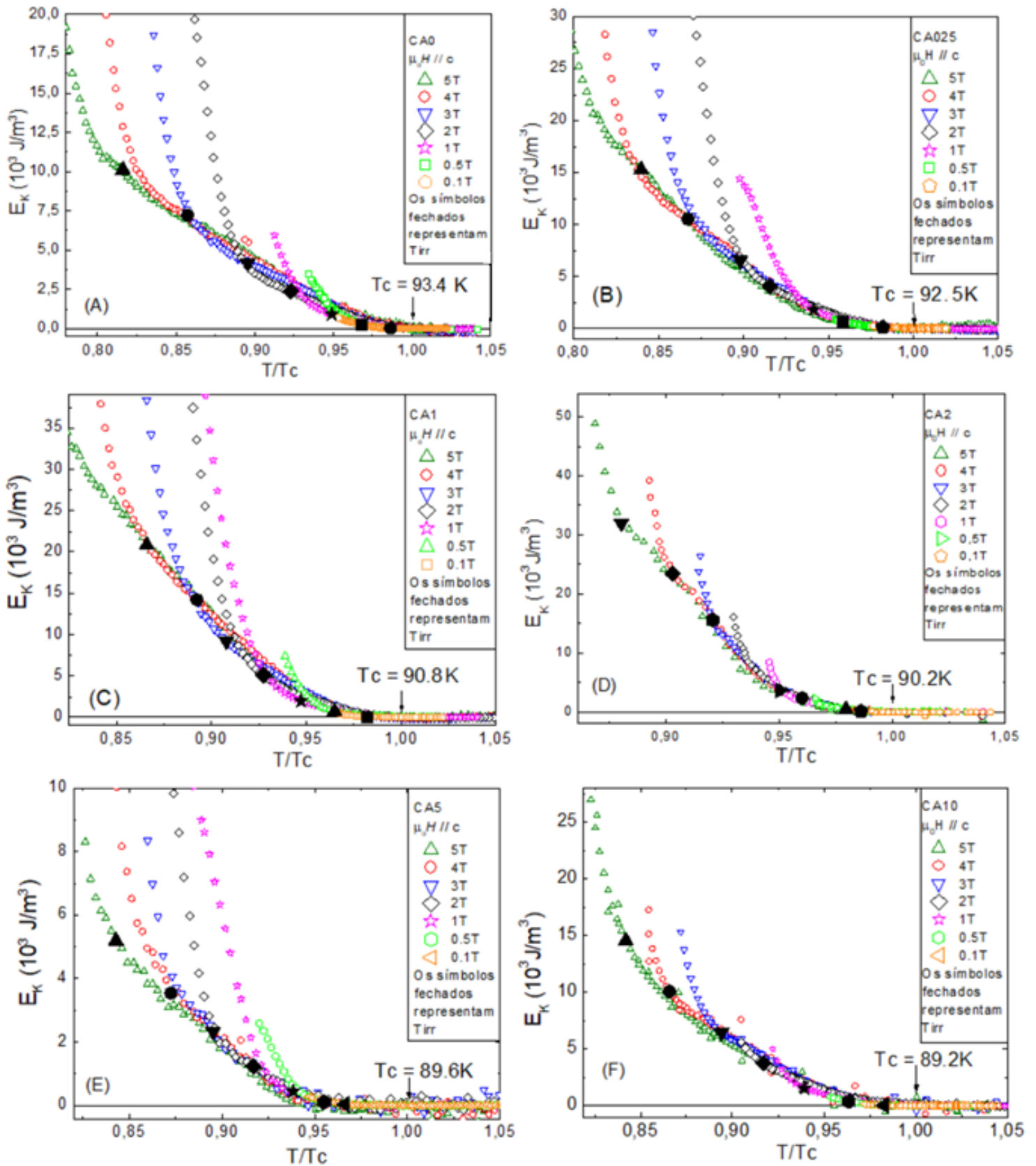


Figura 4.9: O comportamento de  $E_K(H, T)$  em função de  $T/T_c$  para as amostras CA0 (A), CA025 (B), CA1 (C), CA2(D), CA5 (E) e CA10 (F) para  $0,1\text{T} < \mu_0 H < 5\text{T}$ , com  $\mu_0 H // c$ . Os símbolos sólidos em destaque identificam os valores de  $E_K(T, H)$  correspondentes a  $T_{IRR}(H)$  ao passo que as flechas indicam os valores de  $T_c(0)$ .

Analisando os resultados expressos nas figuras 4.8 e 4.9 é possível verificar que o comportamento de  $E_K(T, \mu_0 H)$  versus  $T$ , para as amostras pesquisadas exibe um contínuo aumento por parte da intensidade de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  sendo que esta intensificação se dá de maneira abrupta para  $T < T_{IRR}$  passando a ocorrer de maneira mais suave para o intervalo de temperatura na qual o TVS se aplica ( $T_{IRR} < T < T_C$ ). Este comportamento esta em concordância com o observado para  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  nos intervalos destacados em amostras monocristalinas de Y123 (figura 1.19) e de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (figura 1.20).

A intensificação de  $\mu_0 H$  influencia de maneira distinta o comportamento de  $E_K$  versus  $T$ , quando analisado nos intervalos de temperatura destacados no parágrafo anterior. De acordo com o que mostram as figuras 4.8 e 4.9, o comportamento de  $E_K$  versus  $T$  é fortemente afetado pela intensificação de  $\mu_0 H$  para  $T < T_{IRR}$ , ao passo que esse comportamento se mostra fracamente afetado pela intensificação de  $\mu_0 H$  no intervalo  $T_{IRR} < T < T_C$ .

Na literatura, a fraca dependência do comportamento de  $E_K(T)$  em relação à  $\mu_0 H$  também foi observada em monocristais da família Y123.<sup>[31,78]</sup> Por outro lado, em monocristais ou policristais de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , figura 1.20,<sup>[8]</sup> e policristais de Y123,<sup>[79]</sup> verifica-se uma forte dependência do comportamento de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  já para a faixa de temperatura de  $T_{IRR} < T < T_C$ .

Os símbolos sólidos destacados no comportamento de  $E_K$  versus  $T$  nas figuras 4.8 e 4.9 representam o valor de  $E_K(T)$  correspondente a temperatura de irreversibilidade magnética [ $T_{IRR}(T)$ ]. É possível verificar que o máximo valor de  $E_K(T)$  se dá justamente quando  $T = T_{IRR}(H)$

A fraca dependência de  $E_K$  para  $T < T_{IRR}(H)$  em relação a  $\mu_0 H$  ilustrada nas figuras 4.8 e 4.9 também foi observada pela autora da referência [51] para monocristais de Y123 puro, bem como para monocristais de Y123 levemente dopados a partir da substituição nominal de 1% dos átomos de Cu individualmente por átomos de Ni, Au, Mg e Zn. A autora deste trabalho realizou um amplo estudo do comportamento das flutuações termodinâmicas diamagnéticas (FTD) nas proximidades de  $T_C(H)$  nas amostras monocristalinas dopadas citadas nesse parágrafo quando campos magnéticos de intensidade  $0,01 \leq H \leq 50\text{kOe}$  foram empregados.

Efeitos de flutuações termodinâmicas (FT), os quais provocam a formação de pares de Cooper metaestáveis, são comumente observados em HTSC, devido a estes possuírem pequenos valores de comprimento de coerência, alto valor de  $T_C$  e apresentarem forte anisotropia planar.<sup>[80]</sup> Em particular, os efeitos das FT são verificados em medidas de magnetização DC, magnetoresistividade elétrica e calor específico.<sup>[8,20,51,80]</sup> No que tange os efeitos das FT nas medidas de magnetização DC das amostras pesquisadas nesse trabalho, esses são discutidas na

seção 2.4.3. Destaca-se que tanto o comportamento de “leque” quanto o comportamento do perfil dos dados de  $M_{ZFC}(T)$  nas cercanias de  $T_C(H)$  independe da concentração de lacunas para as amostras estudadas.

Para campos magnéticos aplicados situados no intervalo de  $10\text{kOe} \leq H \leq 50\text{kOe}$  o comportamento das flutuações termodinâmicas diamagnéticas (FTD) em monocristais de Y123 é descrita, na maioria dos casos, pela função de escalonamento “Lowest Landau Level” (LLL) em 3d.<sup>[81]</sup> De acordo com esse cenário, a aplicação de campos magnéticos suficientemente intensos resultaria no confinamento dos pares de Cooper nos mais baixos níveis de Landau. A função de escala 3d-LLL encontra-se representada na eq. 4.2.

$$\frac{M(T,H)}{(HT)^{2/3}} \propto \frac{T-T_C(H)}{(HT)^{2/3}} \quad (4.2)$$

A equação 4.2 pode ser reescrita no formato apresentado pela equação 4.3, ao considerarmos que  $E_K = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B}$  (equação 1.17) e  $B = \mu_0 H$  (equação 4.1), a qual possibilita a análise do efeito das FTD sobre o comportamento de  $E_K(T, \mu_0 H)$ .<sup>[51]</sup>

$$\frac{E_K(T,H)}{(H)^{5/3} (T)^{2/3}} \propto \frac{T-T_C(H)}{(TH)^{2/3}} \quad (4.3)$$

Desta forma, utilizando os valores de  $T_C(H)$  obtidos nos resultados de  $M_{ZFC}(T)$  apresentadas na figura 4.6, a partir do emprego da técnica descrita pela figura 1.10, em conjunto com o comportamento de  $E_K(T,H)$  apresentado pela figura 4.8, foi verificar os efeitos das FTD, em 3d, sobre o comportamento de  $E_K(T, \mu_0 H)$  quando  $\mu_0 H \leq 5\text{T}$  foram aplicados. Os resultados obtidos estão destacados na figura 4.10.

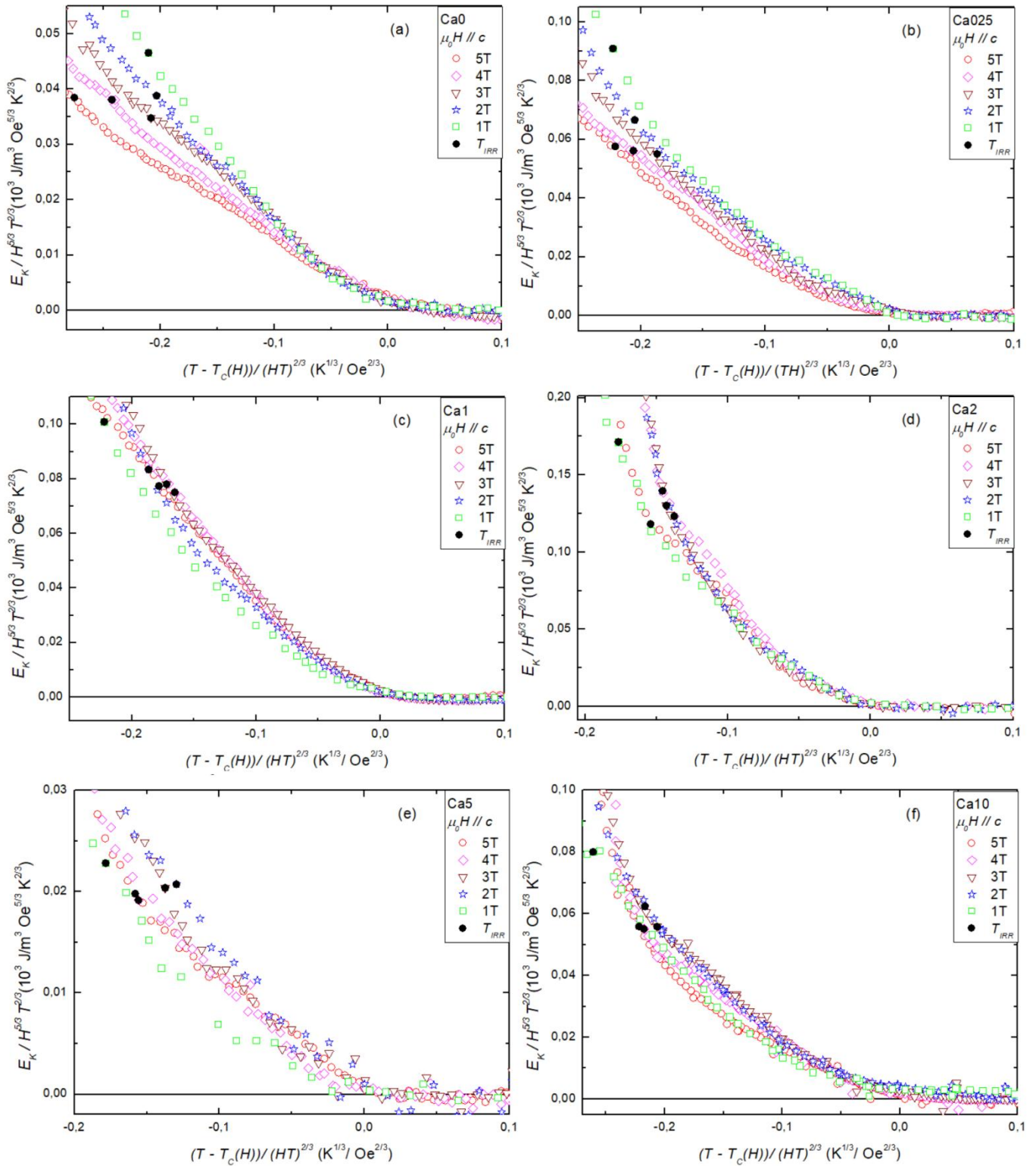


Figura 4.10: O comportamento de  $E_K(T)$ , figura 4.8, descrito em termos da função de escala 3d-LLL quando  $1\text{T} \leq \mu_0 H \leq 5\text{T}$  são utilizados.



Nota-se na figura 4.10 que, dentro da margem do erro experimental, as curvas obtidas através da aplicação da função de escala da equação 4.3 colapsam em um comportamento único em um intervalo de temperatura muito próximo de  $T_C$  onde o efeito das FTM é mais intenso. Essa sobreposição das curvas de  $E_K / H^{5/3} T^{2/3}$  versus  $(T - T_C(H)) / (TH)^{2/3}$  para diferentes valores de  $H$  indica que as FTD 3d desempenham um papel relevante nas proximidades da transição N-S das amostras pesquisadas nesse trabalho, o que por sua vez indica que o comportamento de  $E_K(T)$  nas proximidades da transição N-S é compatível com a de um sistema 3d, sendo que os valores de  $E_K \neq 0$  apresentados para  $T > T_C$ , nas proximidades de  $T_C$ , deve-se essencialmente aos efeitos de FTM os quais mostram-se predominantes neste intervalo de temperatura do comportamento de  $E_K(T)$  e  $M(T)$  nos HTSC. O comportamento 3d-LLL por parte de  $E_K(T)$  também foi verificado ocorrer em amostras de Y123 onde 1% do Cu foi substituído, individualmente, por Au, Ni, Zn e Mg. <sup>[51]</sup>

Analisando o comportamento de  $E_K$  versus  $T$ , apresentado nas figuras 4.8 e 4.9, sob o ponto de vista da concentração de Ca ( $x$ ), e, conseqüentemente, de  $p$  empregados, verifica-se que a magnitude de  $E_K$  não apresenta uma dependência diretamente proporcional ao aumento da quantidade de Y substituída parcialmente por Ca. Na figura 4.11 esta particularidade é destacada ao analisar-se o comportamento de  $E_K(T = T_{IRR})$  normalizado em termos de  $T_{IRR} / T_C$  quando  $\mu_0 H = 5T$ ; 4T; 3T; 2T; 1T; 0,75T; 0,5T; 0,25T e 0,1T foram aplicados. Na legenda da figura encontra-se igualmente destacado o valor de  $p$  correspondente a cada uma das amostras empregadas.

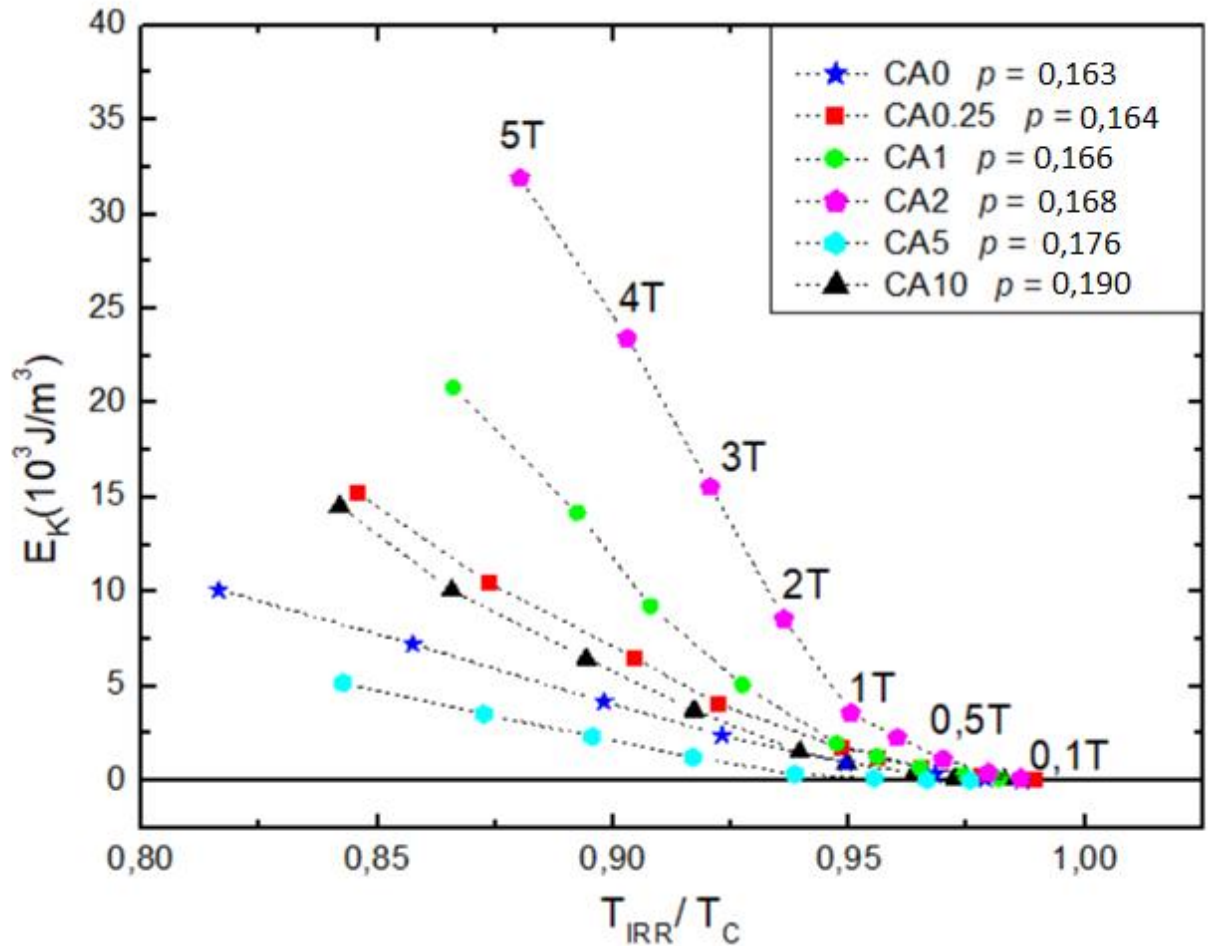


Figura 4.11: O comportamento de  $E_K(H, T_{IRR})$  obtido para cada valor de  $\mu_0 H$  aplicados paralelamente ao eixo  $c$ , em função de  $T/T_C$  para as amostras.

O perfil de comportamento apresentado pelos dados de  $E_K(T = T_{IRR})$  versus  $T_{IRR}/T_C$  em função de  $\mu_0 H$ , na figura 4.11 é o mesmo para todas as amostras apresentadas, ou seja,  $E_K$  aumenta na razão inversa de  $T_{IRR}/T_C$  segundo a magnitude de  $\mu_0 H$  aplicada.

A partir do perfil do comportamento de  $E_K(T = T_{IRR})$  versus  $T/T_C$  apresentado pela amostra CA0 ( $\rho = 0,1625$ ), desta forma a tomando como referência, verifica-se um significativo aumento da intensidade  $E_K$  a medida que  $x$  é incrementado de 0 até 0,02, ou seja, enquanto  $\rho$  varia de 0,163 até 0,168 (CA2) onde, de acordo com os resultados desse trabalho, atinge o seu valor máximo ( $x = 0,02$ ), passando a diminuir significativamente para valores de  $E_K(T = T_{IRR})$  inferiores aos da amostra pura (CA0) quando  $x$  é incrementado de 0,02 ( $\rho = 0,168$ ) para 0,05 ( $\rho = 0,176$ ) voltando a apresentar, para a amostra de CA10 ( $\rho = 0,190$ ), valores de  $E_K(T = T_{IRR})$  maiores que os indicados pela amostra CA0 (0,1625), porém inferiores ao valores de  $E_K(T = T_{IRR})$  observados para a amostra CA025 ( $\rho = 0,164$ ).

É importante destacar que assim como observado para os comportamentos de  $U_0$  ( $p \sim 0,18$ ) e  $J_C$  ( $p \sim 0,19$ ) versus  $p$ , figuras 2.18 e 2.19, para uma amostra de  $Y_{0,2}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , verifica-se a partir da figura 4.10 que  $E_K$  atinge um valor máximo para concentrações de  $p$  situadas entre  $0,168 < p < 0,176$ , ou seja, para um valor de  $p$  superior ao valor ( $p \sim 0,16$ ) o qual otimiza  $T_C$  no Y123.

Resultados experimentais empregando o comportamento de  $E_K(T)$  versus  $T$  em função de  $p$  para um monocristal de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  para  $\mu_0 H // c$ , mostram que  $E_K(T)$  apresenta seu maior valor para  $p \sim 0,18$ , conforme ilustra a figura 4.12, portanto, para um valor de  $p$  superior a  $p \sim 0,16$ , onde, assim como o Y123, ocorre a otimização do valor de  $T_C$  neste sistema. <sup>[8]</sup>

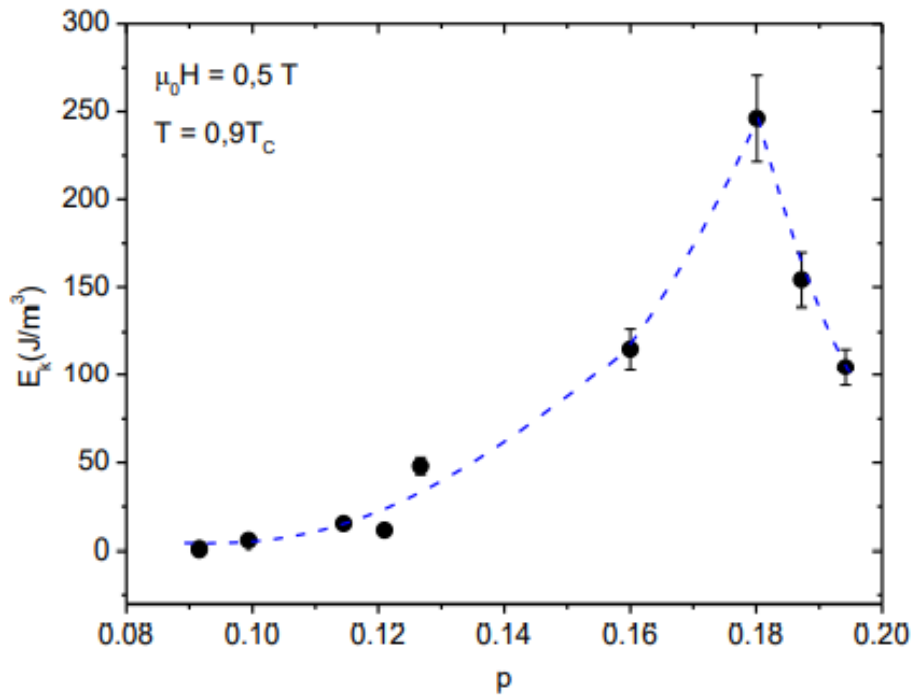


Figura 4.12: O comportamento de  $E_K(T,B)$  para amostras monocristalinas de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+s}$  em função de  $p$  para  $B = 0,5 T$  e  $T = 0,9 T_C$ . <sup>[8]</sup>

#### LA PRA CIMA

A análise do comportamento de  $E_K(T)$  versus  $T$  em função de  $p$  nas proximidades de  $T_C$  pode fornecer informações sobre o comportamento da densidade de energia cinética de condensação durante a transição N-S, bem como sobre seu relacionamento com o comportamento de  $T_C$  em função de  $p$ . Na figura 4.13, encontra-se em destaque o comportamento de  $E_K(T)$  versus  $p$  para as amostras pesquisadas neste trabalho, figuras 4.8 e 4.9, e também para monocristais de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  supdopados em oxigênio, cujo o comportamento de  $E_K(T)$  foi pesquisado para o regime de  $p$  subdopado, figura 1.19, <sup>[31]</sup> ou mais precisamente, entre  $0,110 < p < 0,155$ .

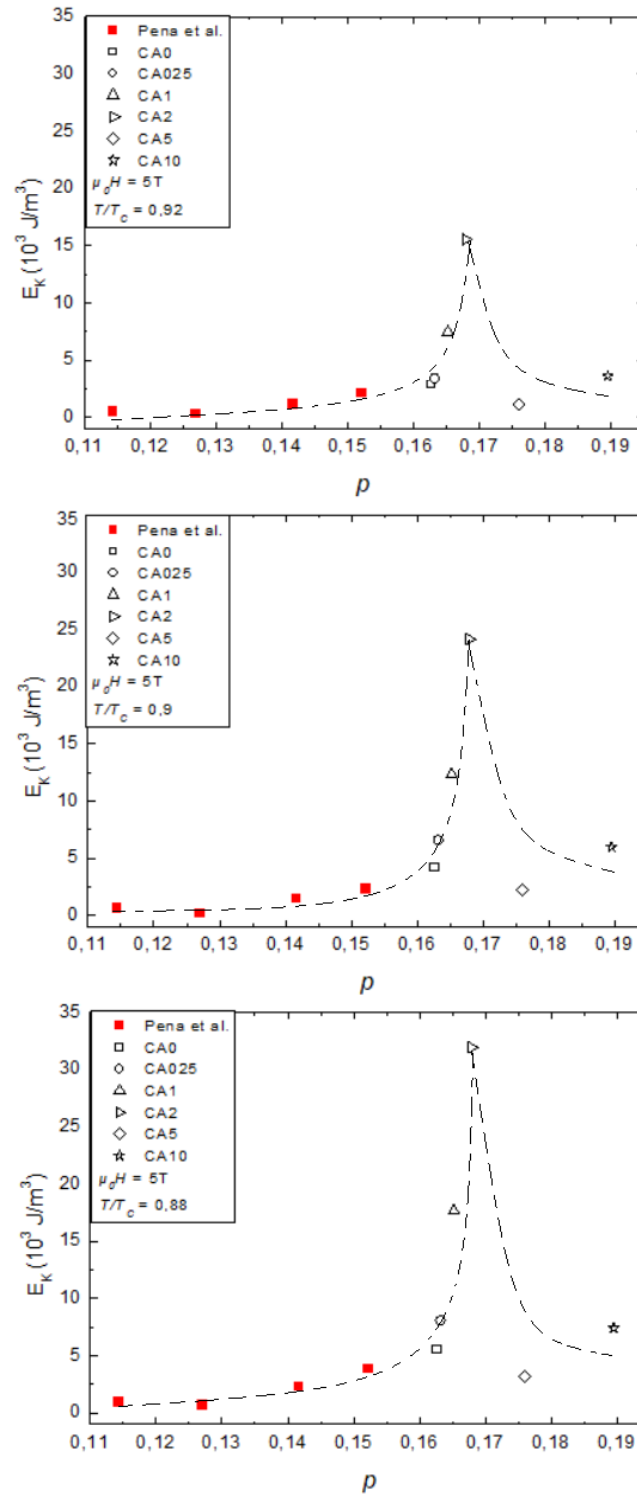


Figura 4.13: A evolução do comportamento de  $E_K(H, T)$  em função da concentração de lacunas,  $p$ , quando:  $T/T_C = 0,92$  e  $\mu_0 H = 5 \text{ T}$  (A),  $T/T_C = 0,90$  e  $\mu_0 H = 5 \text{ T}$  (B), e  $T/T_C = 0,88$  e  $\mu_0 H = 5 \text{ T}$  (C). Os pontos da região de “underdoping” (subdopado) foram retirados da literatura.<sup>[31]</sup> As linhas tracejadas são apenas guias para a visão.

Nas proximidades da transição N-S, o comportamento de  $E_K(T)$  versus  $p$  das amostras  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $6,72 \leq 7-\delta \leq 6,90$ ) foi obtido a partir da determinação dos valores de  $E_K(T)$  versus  $T$ , para  $\mu_0H = 5T$ , apresentados nas figuras 4.8 e 1.19, as quais correspondem as temperaturas reduzidas  $T/T_C^{-1} = 0,92; 0,90$  e  $0,88$ .

É importante destacar que em valores de  $T/T_C^{-1}$  mais próximos a transição N-S, os valores de  $E_K(T)$  versus  $T$  assumem valores próximos a zero, além de serem fortemente afetados pelos efeitos de flutuações termodinâmicas na magnetização, conforme mostra a figura 4.10.

Ao analisar a dinâmica apresentada pelo comportamento de  $E_K(T)$  versus  $T$  ilustrado na figura 4.13, é possível verificar que este apresenta um máximo para a concentração de  $p \sim 0,17$ , o qual se intensifica em amplitude a medida em que  $T/T_C^{-1}$  aumenta. Desta forma, levando em consideração a precisão experimental expressa pelos resultados, constata-se que o valor máximo de  $E_K$  ocorre para  $p > 0,16$ , valor que otimiza  $T_C$  no Y123. Este comportamento destacado na figura 4.13 se assemelha ao comportamento apresentado para  $E_K(T)$  versus  $p$  observado para um monocristal de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ , para  $T/T_C^{-1} = 0,9$  e  $\mu_0H = 0,5T$ . Nesta amostra, o valor máximo de  $E_K(T)$  versus  $p$  ocorreu para quando  $p \sim 0,18$ , conforme ilustra a figura 4.12.

Portanto, ao analisar os resultados expressos na figura 4.13 para o comportamento de  $E_K(T)$  versus  $p$ , para  $\mu_0H = 5T$ , verifica-se que o perfil apresentado pelos mesmos não reproduz o comportamento parabólico, tipo domo, apresentado pelo comportamento de  $T_C$  versus  $p$ , figura 4.6, o qual reproduz a condição de Uemura, discutida no capítulo 2. Entretanto, de acordo com os autores da referência <sup>[82,83]</sup> a respeito do comportamento de  $E_K(T)$  versus  $p$  para o  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  monocristalino, o comportamento de  $E_K(T)$  versus  $p$  apresentado na figura 4.12 representaria um indicio de que algum fenômeno eletrônico diferente do gap supercondutor, iria possivelmente coexistir com o estado supercondutor em temperaturas inferiores a  $T_C$ .

Levando em consideração o comportamento de  $U_0$  e  $E_g$ , expressos na figura 2.18, para o  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , o valor máximo de  $U_0$  ( $p \sim 0,18$ ) aproximadamente coincide com o valor de  $p$  o qual  $E_g = 0$  ( $p \sim 0,19$ ), ou seja, que coincide com o fechamento do pseudogap no diagrama  $T$  versus  $p$ . De acordo com esse cenário, a coexistência entre a fase supercondutora e o estado de pseudogap, poderia ser um dos fenômenos associados a observação de um máximo para  $E_K(T)$  versus  $p$  no intervalo de  $0,16 \leq p \leq 0,18$  observado tanto para o  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  monocristalino quanto para as amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  pesquisadas neste trabalho.

Na figura 4.14 encontram-se representados os dados correspondentes a  $T_C$ ,  $T_C(\mu_0H = 5T)$ ,  $T_{IRR}(\mu_0H = 5T)$  e  $E_K(T_{IRR}, \mu_0H = 5T)$  para todas as amostras pesquisadas nesse trabalho em conjunto com as do monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{6,90}$  ( $p > 0,16$ ) apresentado na figura 1.19.

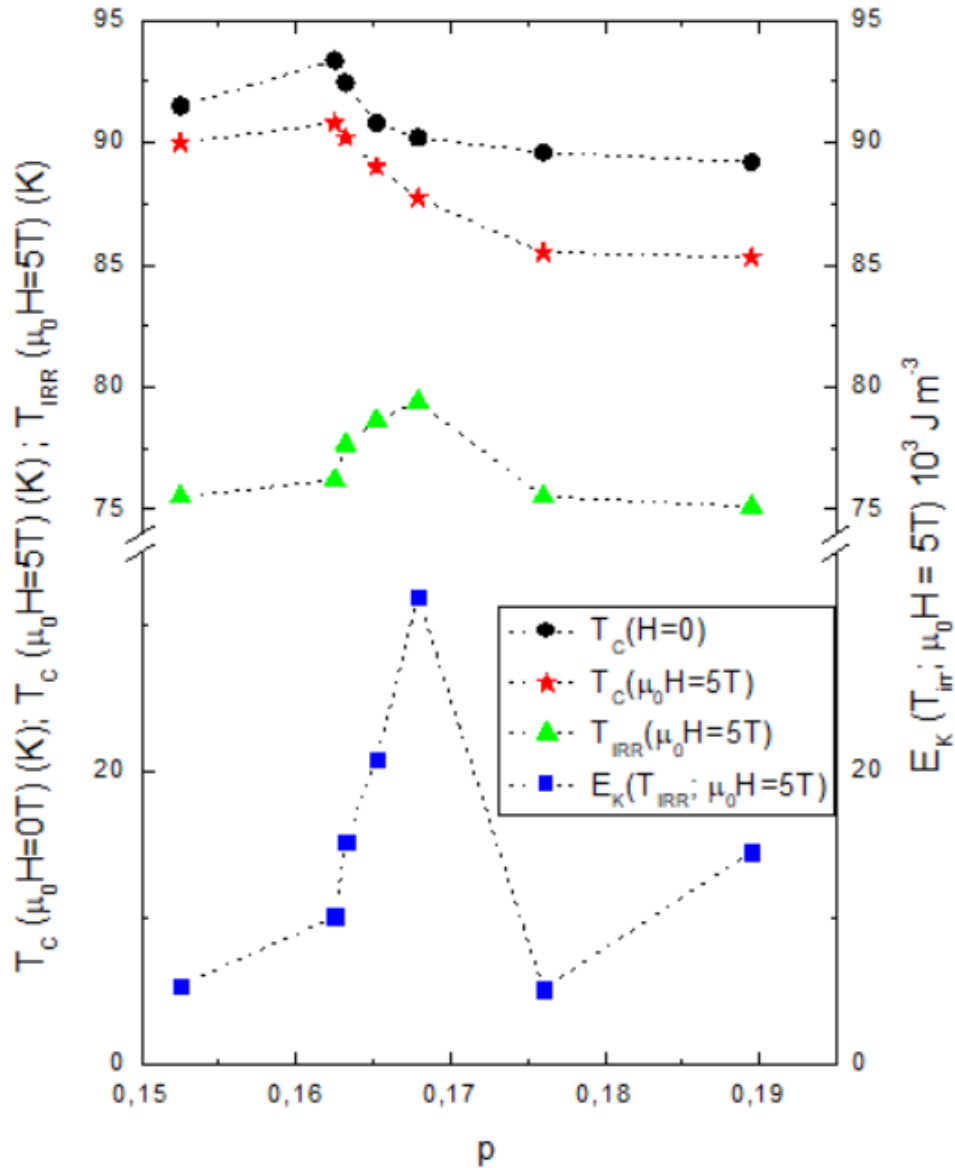


Figura 4.14: O comportamento de  $T_c(0)$ ,  $T_c(5T)$ ,  $T_{IRR}(5T)$  e  $E_{K,MAX}(5T)$  versus  $p$  para todas as amostras monocristalinas deste trabalho. Os dados da região subdopada ( $p < 0,16$ ) foram retirados da referência [31].

A partir da disposição em conjunto dos dados de  $T_c$  e  $T_c(\mu_0H = 5T)$  versus  $T$  é possível afirmar que esses comportam-se conforme previsto, ou seja, a aplicação de  $H = 50\text{kOe}$  reduz, suavemente, o valor da temperatura crítica de transição nas amostras, entretanto, sem modificar a tendência universal apresentada pelo comportamento de  $T_c$  versus  $p$  nos HTSC, o qual é caracterizado por apresentar um valor máximo, tanto em  $T_c(0)$  quanto em  $T_c(\mu_0H = 5T)$  para  $p \sim 0,16$ , seguido de valores inferiores a esse tanto para  $p > 0,16$  quanto para  $p < 0,16$ , seguindo a perspectiva do perfil do domo supercondutor, ilustrado na figura 2.11.

O comportamento de  $T_{IRR}(\mu_0H = 5T)$  versus  $p$  reproduz o perfil do comportamento de  $E_K(T_{IRR}, \mu_0H = 5T)$  versus  $p$ , ou seja, apresenta um valor crescente para  $p > 0,16$ , atingindo o máximo em  $p = 0,1679$ , passando a decrescer para valores maiores que este.

De acordo com o que foi discutido na sessão 2.4 sobre o inter-relacionamento entre  $\rho_S$  e  $T_{IRR}$  ( $\mu_0 H$ ), e levando em consideração a representação dos dados de  $T_{IRR}$  ( $\mu_0 H = 5T$ ) versus  $p$ , figura 2.19, para uma amostra de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , pode-se afirmar que, assim como observado para  $E_K(T)$ , a densidade de superfluido,  $\rho_S$ , através da comparação apresentada por  $T_{IRR}(H)$  versus  $p$ , das amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  apresenta valores superiores ao previsto para  $p = 0,16$ , valor o qual otimiza  $T_C$  no Y123, no regime sobredopado de  $p$  no intervalo  $0,163 \leq p \leq 0,168$ , passando a diminuir significativamente em relação ao valor de  $\rho_S$  para  $p \sim 0,16$  quando  $p > 0,168$ .

É importante destacar que, em virtude do regime magneticamente reversível em monocristais de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  para  $\mu_0 H < 1T$  ocorrer em um curto intervalo de temperatura, tornou-se impossível a aplicação da aproximação de London à Teoria G-L para a obtenção de  $\rho_S$  a partir do comportamento de  $E_K(T)$ , conforme discutido na seção 1.6. Entretanto, verifica-se uma concordância entre os comportamentos apresentados pela disposição dos dados de  $T_{IRR}$  ( $\mu_0 H = 5T$ ) versus  $p$  da figura 4.14 com a disposição dos dados de  $\rho_S$  versus  $p$  para monocristais de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$  apresentados na figura 1.25.

#### 4.2.5 A densidade de energia cinética na aproximação de Abrikosov: A determinação de $\kappa$ (parâmetro G-L)

A partir do conhecimento do comportamento de  $E_K(T, H)$ , a aplicação da aproximação de Abrikosov ao formalismo conceitual de  $E_K$ ,<sup>[24]</sup> conforme discutido na sessão 1.6, permite quantificar o campo crítico superior,  $H_{C2}(T)$ , e portanto, também obter uma quantificação para o parâmetro de Ginzburg-Landau,  $\kappa$ , definido na sessão 1.2, para as amostras pesquisadas nesse trabalho através do emprego da equação 1.18, reproduzida a seguir:

$$E_{KA} = \frac{\mu_0}{2k^2} H(H_{C2} - H)$$

De acordo com a equação 1.18, o comportamento gráfico de  $E_{KA}/\mu_0 H$  versus  $\mu_0 H$  permite que, através da identificação de um comportamento linear por parte da disposição gráfica dos dados de  $E_{KA}/\mu_0 H$  versus  $\mu_0 H$ , tomando a sua intersecção em  $\mu_0 H = 0$ , forneça o valor correspondente de  $H_{C2}(T)/2k^2$ , como define a equação 4.4:

$$\frac{E_{KA}}{\mu_0 H} = \frac{H_{C2}}{2k^2} \quad (4.4)$$

Na figura 4.15 encontram-se representados graficamente o resultado de  $E_{KA}/\mu_0 H$  versus  $\mu_0 H$  determinados para as amostras CA0 (A), CA025 (B), CA1 (C), CA2(D), CA5 (E) e CA10 (F), quando  $1T \leq \mu_0 H \leq 5T$  para diversos valores de temperatura adotados. O comportamento  $E_{KA}/\mu_0 H$  versus  $\mu_0 H$  é praticamente linear, exceto no limite em que  $\mu_0 H$  se aproxima de 0, em que a disposição dos dados de  $E_{KA}/\mu_0 H$  versus  $\mu_0 H$  desta linearidade ( $\mu_0 H < 1T$ ) tende ao infinito.

A figura 4.15 também ilustra a extrapolação linear dos pontos experimentais em relação ao eixo  $E_{KA}/\mu_0 H$ , a qual fornece os valores de  $E_{KA}/\mu_0 H (T,0)$ , os quais tornam possível o emprego da eq. 4.4 na determinação do valor efetivo de  $k$ ,  $k_{eff}$ .



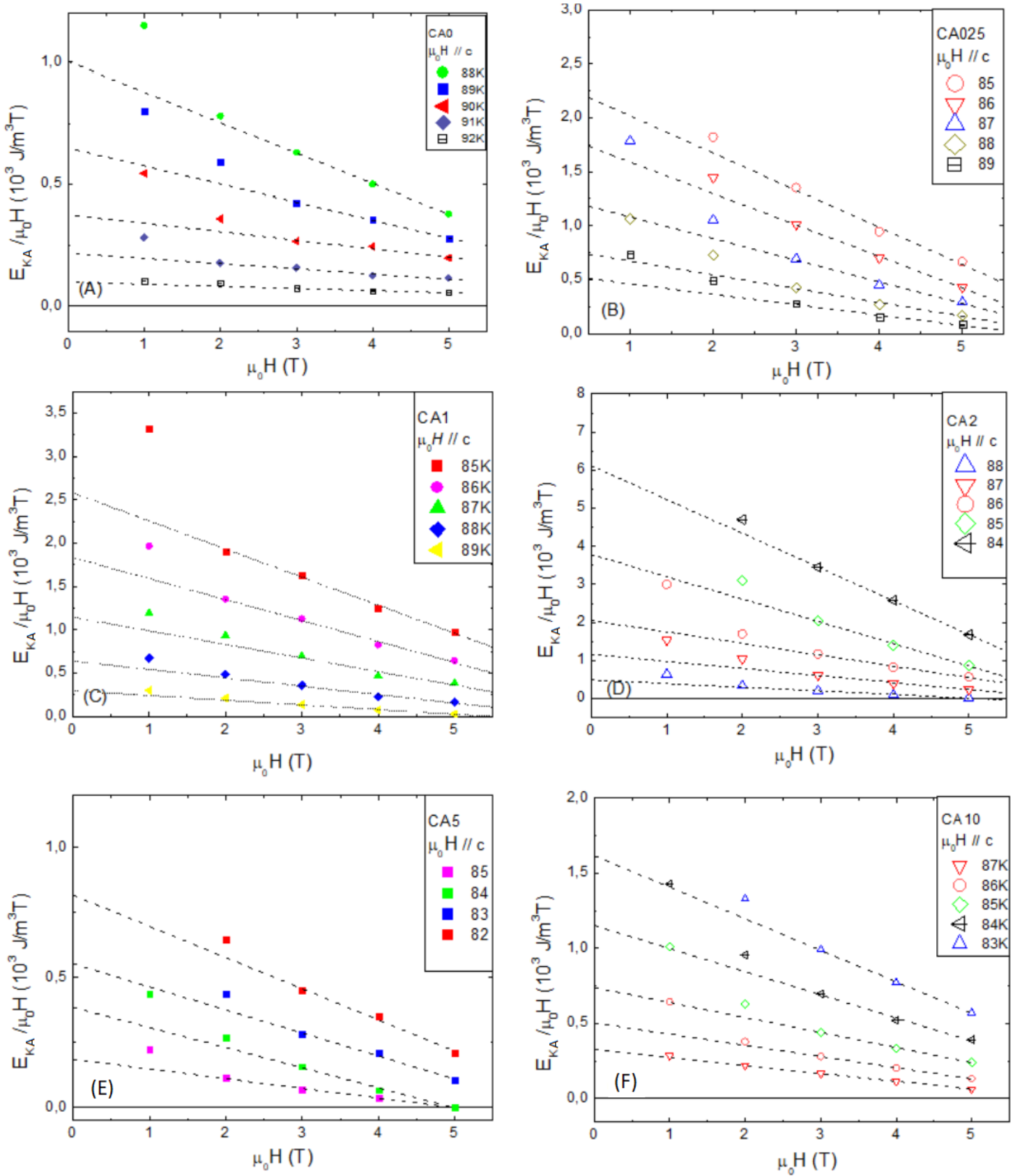


Figura 4.15: O comportamento de  $E_{KA} / \mu_0 H(H, T)$  para todas as amostras pesquisadas quando  $1\text{T} < \mu_0 H < 5\text{T}$  foram aplicados na configuração  $H // c$ . A extrapolação linear para  $\mu_0 H = 0$  fornece o valor de  $E_{KA} / \mu_0 H(0, T)$ .

O comportamento de  $H_{C2}(T)$  pode ser determinado a partir das medidas de magnetização  $M_{ZFC}(T)$ , utilizando os valores de  $T_c(\mu_0H)$ . A figura 4.16 ilustra a disposição gráfica dos valores de  $T_c(\mu_0H)$  para a amostra pura (CA0).

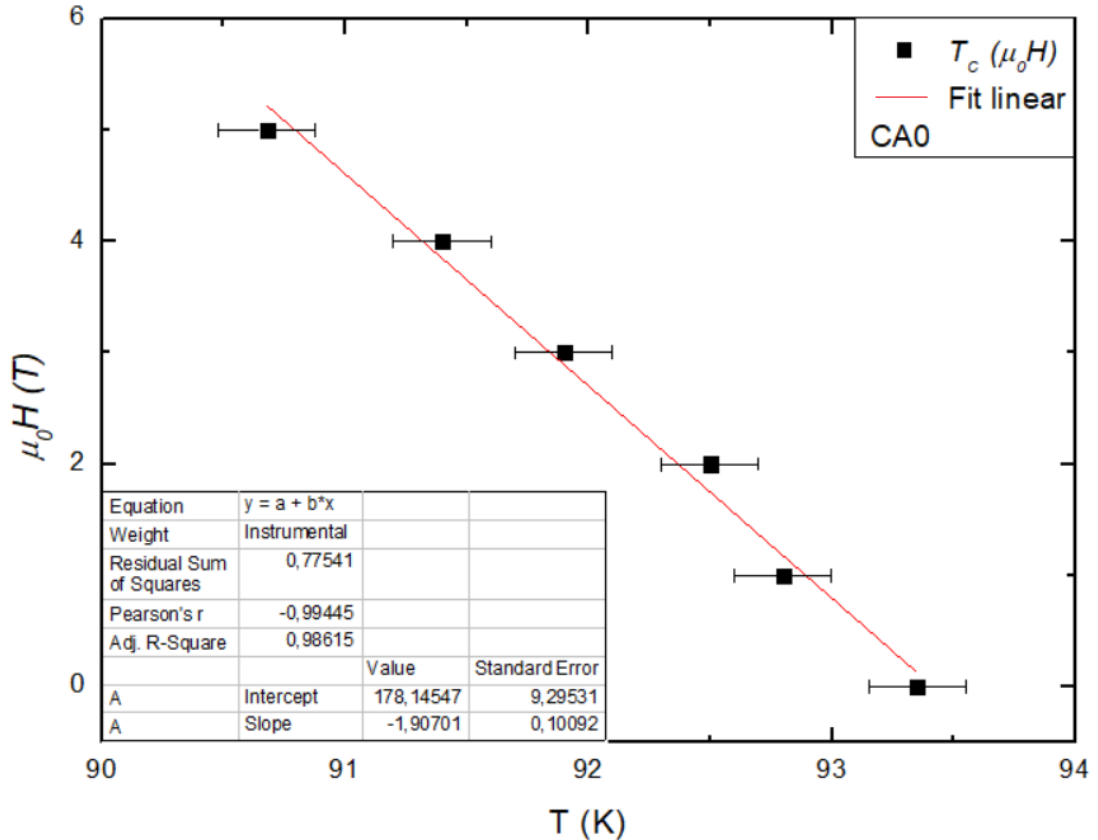


Figura 4.16: O comportamento de  $T_c(\mu_0H)$  para a amostra CA0 quando  $0,001T < \mu_0H < 5T$  foram aplicados na configuração  $H // c$ . O fit linear fornece o valor da declividade (“slope”)( $dH_{C2}/dT$ ) de  $H_{C2}(T)$ .

Nela, é possível observar que  $T_c(\mu_0H)$  apresenta um comportamento linear nesta faixa de valores de  $\mu_0H$ . Desta forma, pode-se expressar o valor de  $H_{C2}(T)$  a partir de uma função linear, como definido na equação 4.5:

$$\mu_0 H_{C2} = A(T_c - T) \quad (4.5)$$

Na equação anterior, A representa a taxa de declividade para  $H_{C2}(T)$  ( $dH_{C2}/dT$ ), determinada para a amostra CA0 foi de aproximadamente  $-1,9T/K$ . Esse valor também foi obtido para as demais amostras deste trabalho, a qual também coincidiu com os valores para esse grandeza reportados na literatura para este sistema.<sup>[84]</sup> A exceção para a amostra CA5, onde o valor determinado foi substancialmente menor ( $dH_{C2}/dT \sim -0,88T/K$ ).

Aplicando a equação 4.3 na equação 1.18, e considerando o limite de  $\mu_0 H = 0$ , obtêm-se:

$$\frac{E_{KA}}{\mu_0 H} = \frac{A}{2\mu_0 k^2} (T_C - T)$$

Com os valores fornecidos pela extrapolação linear representada na figura 4.15, a partir da utilização da equação 4.6, e através do emprego do valor de  $A$  calculado para cada uma das amostras a partir dos resultados da figura 4.7, foi calculado o valor de  $k_{eff}$  para as amostras pesquisadas. Os valores de  $k_{eff}$  e a margem de erro fornecida pelo programa de ajuste linear são apresentados na tabela 4.3:

Amostra	Lacunas ( $p$ )	$k_{eff}$
CA0	$0,163 \pm 0,003$	$81,75 \pm 11,47$
CA025	$0,164 \pm 0,003$	$59,58 \pm 6,90$
CA1	$0,166 \pm 0,003$	$51,80 \pm 7,76$
CA2	$0,168 \pm 0,003$	$43,29 \pm 10,54$
CA5	$0,176 \pm 0,003$	$71,59 \pm 10,82$
CA10	$0,190 \pm 0,003$	$64,92 \pm 6,10$

Tabela 4.4: O valor de  $k_{eff}$  (parâmetro G-L) calculado para as amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ), expressa em função da concentração de lacunas,  $p$ .

O valor de  $k_{eff}$  corresponde a amostra CA0, apresentado na tabela 4.4, é muito próximo ao valor reportado para o Y123 monocristalino ( $\sim 95$ ) na literatura.<sup>[20, 42]</sup> Quanto as demais amostras, é possível observar que, para aquelas em que a dopagem com lacunas resultou em um aumento no valor de  $E_K(H, T_{IRR})$  (amostras CA025, CA1, CA2 e CA10), ocorreu uma diminuição no valor do parâmetro  $k$ , enquanto que para a amostra CA5, na qual o valor de  $E_K(H, T_{IRR})$  era inferior ao da amostra pura (CA0), a dopagem resultou também em uma diminuição no valor de  $k_{eff}$  quando comparado ao da amostra CA0, mas menos intenso que para as demais amostras dopadas.

Desta maneira, através do conhecimento do perfil dos dados de  $E_K(T)$  versus  $T$  em função de  $\mu_0 H$  foi possível obter-se uma estimativa para o valor de  $k$  no supercondutor Y123, bem como uma amostra inicial para o seu comportamento em função de  $p$  no regime sobredopado em portadores para esse sistema.

### 4.3 Discussões dos Resultados

Nesta seção serão discutidos os resultados relativos aos comportamentos apresentados pelos dados de  $E_K(T)$  versus  $\mu_0 H$  e  $E_K(\mu_0 H)$  versus  $p$  para os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ). Em particular serão abordados a fraca dependência de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  no intervalo de temperaturas compreendido entre  $T_{IRR}(H) \leq T \leq T_C(H)$ , bem como a observação de um valor máximo de  $E_K(p)$  e  $\rho_S(p)$  nas amostras pesquisadas, para concentrações de  $p > 0,16$ .

Essa seção inicia discutindo as prováveis causas do contínuo aumento observado para a magnitude de  $E_K(T < T_C)$ , em função de  $\mu_0 H$ , destacado nas figuras 4.8 e 4.9. Este comportamento é justificado se levar-se em consideração que o aumento da magnitude de  $\mu_0 H$  aplicado resulta no aumento do número de vórtices, blindados por supercorrentes, no estado misto das amostras pesquisadas, o que é corroborado pela definição de  $E_K$ , ou seja,  $E_K = -M.B$ .

Ao observar a extensão do intervalo de  $T/T_C$ , localizado entre  $T_{IRR}(H) \leq T \leq T_C(H)$ , abrangido pelos dados de  $E_K(T \sim T_{IRR})$  na figura 4.9, tomando como base para a análise o valor de  $E_K(T \sim T_{IRR})$  obtido para  $\mu_0 H = 5T$ , verifica-se que o aumento da concentração de  $p$  provoca uma suave redução no intervalo de temperatura na qual os dados de  $E_K(T)$  situam-se no regime magneticamente reversível ( $T_{IRR} \leq T \leq T_C$ ). Esse comportamento encontra suporte na provável melhora do mecanismo de “pinning” do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , promovido (possivelmente) pelo aumento da densidade de  $p$  em torno dos átomos de Cu localizados junto aos planos de Cu-O<sub>2</sub>.

O aumento da eficácia do mecanismo de “pinning” (aprisionamento do fluxo magnético), pode ser apontado como responsável pela redução do intervalo de temperatura na qual a magnetização se comporta reversivelmente na fase mista dos HTSC. De acordo com o cenário anterior, isso resulta no aumento significativo de  $T_{IRR}(H)/T_C$ , na escala das temperaturas da figura 4.9, observado para as amostras dopadas em relação a amostra pura (CA0).

No que tange a fraca dependência do comportamento apresentado pelos dados de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$ , no intervalo  $T_{IRR}(H) \leq T \leq T_C(H)$ , destacada nas figuras 4.8 e 4.9, pode-se afirmar que a origem dessa não encontra justificativa a partir da teoria de Abrikosov, a qual prevê que o comportamento da magnetização ( $M$ ) reversível em função  $\mu_0 H$  obedece a de seguinte equação: <sup>[81]</sup>

$$-4\pi M = \frac{H_{C2}(T)-H}{(2k^2-1)\beta_A} \quad (4.7)$$

Na equação anterior,  $H_{C2}$  é o campo crítico superior,  $k$  é o parâmetro de Ginzburg-Landau e  $\beta_A$  é um fator numérico relacionado à estrutura da rede de vórtices ( $\beta_A = 1,16$  tratando-se de uma rede hexagonal) <sup>[81]</sup>, sendo assim, nos próximos parágrafos serão propostas e analisadas hipóteses elaboradas com a finalidade de buscar a compreensão deste fenômeno.

A primeira delas elege a variação da concentração de portadores como causa provável do observado, entretanto essa é descartada, uma vez que o efeito de sobredopagem de  $p$ , devido a substituição parcial do Y por Ca em até 10%, não alterou o perfil do comportamento apresentado por  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  no intervalo  $T_{IRR}(H) \leq T \leq T_C(H)$  nas amostras pesquisadas.

Outra premissa a ser considerada leva em consideração o elemento químico empregado na substituição química e sua localização na estrutura. Entretanto, consultando os resultados na literatura sobre esse tema, verifica-se que este comportamento dos dados de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$ , se mantém em amostras monocristalinas de  $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  <sup>[78]</sup>,  $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$  <sup>[78]</sup> e  $YBa_2Cu_{2,97}X_{0,03}O_{7-\delta}$ , onde X representa, individualmente, os seguintes elementos: Au, Zn, Ni e Mg <sup>[51]</sup>, o que inviabiliza a aplicação dessa premissa.

O fato de tomar como regra que essa particularidade ocorrer apenas para o supercondutor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  também mostra-se falha, uma vez que amostras policristalinas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  <sup>[80]</sup>,  $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  e  $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$  <sup>[85]</sup> exibem o comportamento de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  fortemente dependente da aplicação de  $\mu_0 H$ . Por outro lado, associar a ocorrência do comportamento em questão ao fato da amostra ser um monocristal supercondutor também deve ser descartado, uma vez que na figura 1.20 destaca-se a forte dependência de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  para monocristais de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ .

De acordo com os cenários descritos nos parágrafos anteriores, variações na concentração de portadores e estrutura cristalina provenientes de substituições químicas, bem como a consideração morfológica do material supercondutor (policristal, monocristal ou filme fino) não constituem a provável justificativa para a compreensão do mecanismo responsável pela fraca dependência do comportamento de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  apresentados nas amostras monocristalinas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  pura ou dopadas quimicamente.

Ao contrastar a diferente resposta apresentada por  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  para os diferentes supercondutores listados na literatura e os pesquisados neste trabalho, torna-se viável a possibilidade de formulação de uma hipótese para justificar essa diversidade de comportamento, a qual considere o inter-relacionamento da dinâmica de vórtices e a estrutura cristalina planar desses materiais.

A formulação da hipótese levantada no parágrafo anterior começa com a análise do comportamento dos dados de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  apresentados por monocristais de

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  cujo conteúdo de oxigênio ( $7-\delta$ )(portadores) foi de  $6,72 \leq 7-\delta \leq 6,90$  na estrutura. Os resultados obtidos encontram-se expressos na figura 1.19.

Observando a sistemática apresentada pelos resultados da figura 1.19 foi possível constatar-se que o comportamento de  $E_K(T)$  versus  $\mu_0 H$  mostra-se cada vez mais dependente da intensificação do campo magnético aplicado na medida em que o conteúdo de oxigênio (portadores) vai diminuindo de 6,90 ( $T_C = 91,5\text{K}$ ) até 6,72 ( $T_C = 71,5\text{K}$ ).

A variação da concentração de portadores, devido a variação do conteúdo de oxigênio ou promoção de substituições químicas na estrutura do supercondutor, afeta diretamente a magnitude de  $E_K(T)$ , conforme caracterizado pelos resultados expressos nas figuras 1.19, 1.20 e especialmente na figura 4.11. Por outro lado, a redução da concentração de portadores, em relação ao seu valor otimizado ( $p \sim 0,16$ ), aumenta significativamente a magnitude da anisotropia planar do supercondutor ( $\gamma$ ), onde  $\gamma \geq 19$  e  $\gamma \geq 150$  tratando-se de monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  desoxigenados e  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ , respectivamente.<sup>[8,31]</sup>

O aumento substancial de  $\gamma$  torna relevante os efeitos de flutuações termodinâmicas diamagnéticas (FTD) sobre a dinâmica de vórtices, e, conseqüentemente, sobre o comportamento de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  na fase mista do diagrama  $H$  versus  $T$  dos HTSC. De acordo com esse cenário, o alto valor da anisotropia planar influencia diretamente, colaborando para o estabelecimento de um arranjo 2d por parte da rede de vórtices a medida em que o valor de  $\mu_0 H$  é intensificado. Neste contexto, a rede de vórtice, ao experimentar uma transição de 3d para 2d, passa a ser mais sensível aos efeitos das FTD devido a maior liberdade de movimentação dos vórtices na configuração 2d, o que colabora para uma maior entropia por parte do sistema de vórtices.<sup>[31]</sup> A figura 4.17 ilustra a esquematização de um vórtice integrante de uma rede 2d de vórtices, para um supercondutor anisotrópico na configuração geométrica na qual o campo magnético encontra-se aplicado ao longo do eixo cristalográfico  $c$ , ou seja, a mesma empregada nas medidas  $M_{ZFC}(T)$  e  $M_{FCC}(T)$  empregadas nesse trabalho.

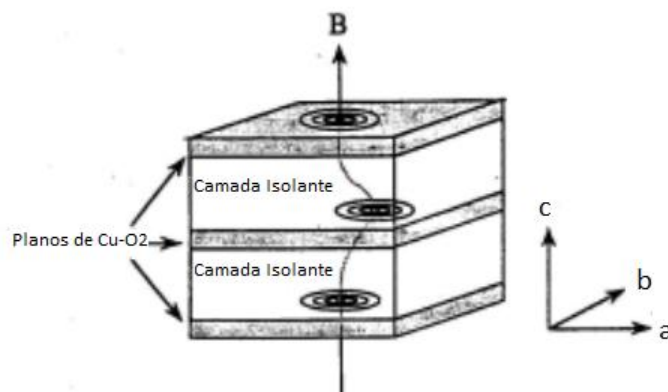


Figura 4.17: Representação esquemática dos vórtices desacoplados dentro dos planos de Cu-O<sub>2</sub> e acoplados entre planos de Cu-O<sub>2</sub> adjacentes, para  $H // c$ . Adaptado do original.<sup>[86]</sup>

De acordo com a representação destacada na figura anterior, o vórtice situa-se localizado ao longo do plano de Cu-O<sub>2</sub> (plano *ab*), onde o aumento significativo da anisotropia planar ( $c \gg b$  ou  $a$ ) faz com que os vórtices tornem-se desacoplados ao longo da direção cristalográfica *c*, e, portanto, de uma configuração de rede em 3d.

É importante destacar que a substituição parcial de até 10% de Y por Ca não altera significativamente os valores do parâmetro de rede *a*, *b* e *c*, em relação aos valores obtidos para o sistema puro, o qual apresenta  $\gamma < 10$  [81,87,88,89]. Além disso, verifica-se que o comportamento de  $E_K(T)$  nas proximidades da transição N-S das amostras pesquisadas neste trabalho, figura 4.10, é descrito por uma função de escala 3d-LLL, o que indica que o comportamento das FTD dessas amostras compatíveis a de um sistema 3d. Esse comportamento é tido característico de um supercondutor como o YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , otimamente dopado, quando  $\mu_0 H \leq 10T$  são empregados. [90]

Desta forma, é viável afirmar que o a fraca dependência apresentada por  $E_K(T)$ , no intervalo  $T_{IRR}(H) \leq T \leq T_C(H)$  em função de  $\mu_0 H$  nas amostras pesquisadas nesse trabalho deve-se essencialmente ao grau de anisotropia planar de sua estrutura ( $\gamma < 10$ ), o qual corrobora para o estabelecimento de uma rede em 3d por parte dos vórtices na fase magneticamente reversível do seu diagrama *H* versus *T*, quando  $\mu_0 H \leq 5T$  são aplicados. Nesse cenário, a movimentação dos vórtices seria restringida, em relação ao de uma rede 2d, o que atenua os efeitos de anisotropia planar sobre esta configuração de rede, uma vez que na configuração 3d, o acoplamento entre vórtices na estrutura torna-se mais efetivos a ação da intensificação de  $\mu_0 H$  entre planos de Cu-O<sub>2</sub>.

É importante destacar, a partir da análise do comportamento de  $E_K$  versus *T* em função de  $\mu_0 H$ , apresentado na figura 4.7 e 4.8, que o valor de  $E_K$  tende a se anular quando  $T \sim T_C$ , ou  $TT_C^{-1} \sim 1$ . Este comportamento contrasta com o apontado na literatura para monocristais de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , subdopados e otimamente dopados em oxigênio [32] e de Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [32] e La<sub>1,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>CuO<sub>4</sub> [91] onde  $E_K(T)$  assume valores diferentes de zero [ $E_K(T) > 0$ ] temperaturas  $T > T_C$ .

Segundo os autores das referências [32] e [91] os valores de  $E_K(T) > 0$  observados para  $T \gg T_C$  estariam associados a existência de pares de Cooper não correlacionados devido a predominância de um estado de pseudogap. Entretanto, o perfil do comportamento dos dados de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$ , apresentado nas figuras 4.7 e 4.8 esta relacionado a ação do “gap” supercondutor, conforme previsto pela teoria BCS, discutida na seção 1.5. De acordo com este cenário, a eventual observação de  $E_K > 0$  para  $T \sim T_C$  para os dados destacados nas figuras 4.7 e 4.8, deva-se ao efeito de flutuações termodinâmicas, conforme destacado na figura 4.10.

O perfil do comportamento de  $E_K (T_{IRR}/ T_C)$  em função de  $\mu_0 H$  destacado na figura 4.11 para as amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  pesquisadas neste trabalho, majoritariamente esta relacionado ao conceito e fenomenologia do parâmetro de ordem supercondutor, sua dependência em termos da temperatura e campo magnético, e seu inter-relacionamento com  $E_K$ , onde  $E_K \propto \langle |\Psi^2| \rangle$ , conforme destaca a equação 1.18.<sup>[32]</sup> Por outro lado, o emprego de que o conceito do parâmetro de ordem supercondutor representa fisicamente, por si só não é suficiente para compreender o comportamento apresentado por  $E_K$  em função de  $p$ , ilustrado nas figuras 4.11 e 4.13, onde valores de máximo para  $E_K (T)$  em função  $\mu_0 H$ , são observados para  $p > 0,16$ .

O fato de  $E_K (T)$ , para  $\mu_0 H = 5T$ , apresentar valor máximo para  $p \sim 0,17$ , conforme destaca a figura 4.13, esta em concordância com o cenário que propõe que no regime sobredopado de  $p$ , do diagrama  $T$  versus  $p$  dos HTSC, o comportamento de  $E_K$  encontra-se fortemente dependente do inter-relacionamento entre a fase supercondutora e o estado de pseudogap, conforme destacado nas sessões anteriores. A ocorrência de um valor máximo para  $E_K (p)$  para  $p > 0,16$  também corrobora para a interpretação de que o fenômeno de pseudogap encontra-se associado a um mecanismo diferente do que origina o estado supercondutor nestes materiais.<sup>[92]</sup>

O raciocínio ressaltado no parágrafo anterior pode ser entendido ao considerar-se que o estudo do comportamento de  $E_K (p)$  pode ser empregado indiretamente como uma ferramenta voltada a investigação de aspectos do estado supercondutor, os quais encontram correlação direta com peculiaridades relacionadas ao comportamento da DOS no nível de Fermi dos HTSC, com a particularidade de serem obtidos do estado supercondutor dos HTSC em questão.<sup>[92]</sup>

Ao empregar-se a concepção proposta no parágrafo anterior, a análise do comportamento apresentado por  $E_K (T/T_C)$ , para  $\mu_0 H = 5T$ , em função de  $p$  ( $0,11 < p < 0,19$ ) relativo aos monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ) e  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  verifica-se que no regime subdopado de  $p$  ( $p < 0,16$ ) a magnitude de  $E_K$ , para cada uma das temperaturas reduzidas empregadas, diminui a medida em que a magnitude de  $p$  é reduzido. Este comportamento está em concordância com a perspectiva de redução do DOS junto ao nível de Fermi para o regime subdopado de  $p$  ( $p < 0,16$ ).<sup>[92]</sup> Por outro lado, a forte intensificação apresentada por  $E_K (T/T_C)$  observada para  $p > 0,16$  até o registro de seu valor máximo ( $p \sim 0,17$ ), e de seu proporcional decréscimo para valores de  $p$  subsequentes a esse, no regime sobredopado de  $p$  do supercondutor  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , estaria associado a uma possível ocorrência de uma singularidade de Van Hove, VHS (“Van Hove singularity”)<sup>[28]</sup>. A afirmação anterior foi concebida levando em consideração a ocorrência de um máximo, semelhante ao observado para  $E_K (T/T_C)$  versus  $p$ , na DOS no regime sobredopado de  $p$  de vários HTSC.<sup>[93]</sup> A



ocorrência desta singularidade estaria associada ao declínio e provável fechamento (encerramento) do estado de pseudogap no diagrama  $T$  versus  $p$  nos HTSC, conforme destacado na figura 2.11.<sup>[36,94]</sup>

A interpretação proposta no parágrafo anterior motivou a obtenção, levando em consideração o cenário proposto na seção 2.4, da determinação do comportamento da densidade de superpartículas  $\rho_S$  versus  $p$  para as amostras  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  pesquisadas neste trabalho. Este comportamento foi determinado a partir da análise do comportamento de  $T_{IRR}$  ( $\mu_0H = 5T$ ) versus  $p$ . O comportamento obtido para  $T_{IRR}$  ( $\mu_0H = 5T$ ) versus  $p$  encontra-se destacado na figura 4.14, onde também encontram-se ilustrados os comportamentos de  $T_C$  ( $\mu_0H = 0$ ),  $T_C$  ( $\mu_0H = 5T$ ) e  $E_K(T) [T_{IRR} (\mu_0H = 5T)]$ , todos versus  $p$ .

Na figura 4.14 é possível identificar que o valor máximo e o perfil dos dados, tanto para  $T_{IRR}$  ( $\mu_0H = 5T$ ), e portanto para  $\rho_S$ , quanto para  $E_K [T_{IRR} (\mu_0H = 5T)]$  em função de  $p$ , ocorre para  $p \sim 0,17$ . A similaridade dos comportamentos de  $\rho_S$  e  $E_K$  em função de  $p$  destacados na figura 4.14 pode ser compreendido se levar-se em consideração o emprego da teoria de Ginzburg-Landau abordada na seção 1.4. De acordo com esse cenário, levando em consideração que  $|\Psi(r)|^2 = n_S(r)$ , equação 1.2, quando aplicada a  $E_K \propto \langle |\Psi|^2 \rangle$ , onde  $\langle \rangle$  simboliza a média espacial, satisfaz esta proporcionalidade.<sup>[32]</sup> Consequentemente, a proporcionalidade entre  $|\Psi|^2$  e  $\lambda^{-2}$ , equação 1.1, é esperada.<sup>[92]</sup>

O comportamento de  $\rho_S$  versus  $p$ , obtido a partir da análise da disposição dos dados de  $T_{IRR}$  ( $\mu_0H = 5T$ ) versus  $p$ , na figura 4.14 para as amostras  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ) pesquisadas nesse trabalho e de um monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ <sup>[31]</sup>, além de reproduzir o comportamento de  $E_K(T/T_C)$  versus  $p$  apresenta perfil similar ao identificado com a aplicação da técnica “Angle Resolved Photoemission Spectroscopy” (ARPES)<sup>[36]</sup> e a aproximação de London ao comportamento de  $E_K(p)$ , figura 1.25, para monocristais de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ .<sup>[92]</sup> Esse comportamento também não reproduz o comportamento previsto pela relação de Uemura, seção 2.4, especialmente quando esses resultados são comparados com os de  $T_C$  ( $\mu_0H = 0$ ) e  $T_C$  ( $\mu_0H = 5T$ ) versus  $p$ , igualmente dispostos na figura 4.14, e os apresentados pela figura 2.17 para  $T_C$  ( $\mu_0H = 0$ ) para um policristal de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Por outro lado, é notável a semelhança obtida entre o perfil dos dados de  $\sigma_0$  (correspondente a  $\rho_S$ ) versus  $p$ , expressas na figura 2.17, para policristais de  $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  puro e dopados com até 4% do sítio do Cu substituído por Zn.

A similaridade incontestável entre o perfil dos dados de  $E_K(T)$  e  $\rho_S$  versus  $p$  para as amostras pesquisadas nesse trabalho, indica que ocorre um aumento significativo na concentração de portadores, e, conseqüentemente, na densidade de supercorrentes cujo ápice ocorre para  $p \sim 0,17$ . Esta premissa corrobora com a observação experimental de que este máximo está igualmente presente na DOS de outros HTSC para  $p > 0,16$ .<sup>[36,92,93]</sup>

Levando em consideração a disposição e similaridade estabelecida para as grandezas físicas destacada nos parágrafos anteriores, e a sua dependência em relação a concentração de  $p$ , observada ocorrer para os diferentes HTSC pesquisados, acredita-se que comportamento apresentado por  $E_K(T)$  e  $\rho_S$  versus  $p$ , tenha origem na existência de uma singularidade de van-Hove na DOS em amostras de HTSC levemente sobredopadas no que se refere a  $p$ . Em particular, esta singularidade encontrar-se-ia relacionada a supressão e término do estado de pseudogap, o que simultaneamente se daria com uma transição de fase de natureza quântica do tipo Lifshitz<sup>[95,96]</sup>, na qual a superfície de Fermi deixaria de ser “hole-like” e passaria a ser “electron-like”, onde o fechamento do pseudogap ocorreria em um ponto crítico quântico (QCP), o qual seria efetivado em um valor de  $p$  situado no regime de sobredopagem ( $p > 0,16$ ), no interior do domo supercondutor.

Desta forma, a observação de um máximo em  $p \sim 0,17$  para o comportamento de  $E_K(T)$  versus  $p$  e  $\rho_S$  versus  $p$  para amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ) pesquisadas neste trabalho, sugere que tanto a densidade de energia cinética, quanto a densidade de superfluido dessas amostras, estão de algum modo relacionados com a existência do estado de pseudogap para o estado supercondutor dos HTSC.

Antes de encaminhar o fechamento dessa sessão, se faz necessário o decorrer de alguns comentários a respeito dos diferentes valores indicados na literatura para a ocorrência de um máximo na DOS dos diferentes HTSC pesquisados, quando comparados ao valor de  $p \sim 0,17$  identificado para os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  deste trabalho. Apesar da realização das medidas experimentais, tratamento e análise de dados ter sido realizada com o máximo cuidado em relação a diminuição de possíveis precisões e incertezas experimentais, presentes na execução das etapas acima citadas, se faz necessário o aumento do numero de amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , nas quais a substituição parcial de Y por Ca se estenda até aproximadamente 25%, para que uma obtenção detalhada do valor de  $p$ , no qual o máximo de  $E_K(T)$  e  $\rho_S$  em termos de  $p$  seja identificado. Entretanto, destaca-se que levando em consideração o número de dados obtidos para a caracterização do comportamento de  $E_K(T)$  e  $\rho_S$  para o  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , através do emprego do composto  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , ( $x = 0; 0,0025; 0,01; 0,02; 0,05$  e  $0,10$ ), mostrou-se suficiente para caracterizar o comportamento atípico relativo ao DOS, para  $p > 0,16$ , observado nos diferentes HTSC pesquisados na literatura. Além disso, é importante destacar que a diferença identificada para  $p$  no qual o máximo de DOS ocorre, também pode estar relacionada ao método experimental empregado.<sup>[26,36,56,61,92,94]</sup> De acordo com esse contexto, dependendo da faixa de temperaturas empregadas para a realização das medidas experimentais, alguma dessas técnicas experimentais podem se mostrar mais sensíveis aos efeitos relacionados as regiões nodal ou antinodal oriundos da zona de Brillouin.

Ao finalizar esta sessão, é importante destacar que o estudo do comportamento de  $E_K(T)$  em função de  $\mu_0 H$  e  $p$ , pode ser considerado uma relevante ferramenta experimental a ser empregada na investigação dos efeitos oriundos do estado de pseudogap na fase supercondutora dos HTSC.

#### 4.4 Conclusões

Nesta dissertação foi realizado um estudo experimental das propriedades magnéticas da fase supercondutora de monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ), cuja finalidade foi a de se investigar o comportamento da densidade de energia cinética de condensação,  $E_K$ , para a região de sobredopagem de  $p$ . A partir deste comportamento, foi realizado um estudo do fenômeno de pseudogap e seu inter-relacionamento com a fase supercondutora.

Para tal, monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x \leq 0,10$ ) foram crescidos a partir da técnica de auto-fluxo. Os monocristais selecionados foram submetidos a tratamento térmico em atmosfera positiva de oxigênio, cuja finalidade era a de otimizar suas concentrações de oxigênio, tornando  $\delta_0$  uma constante, sendo somente o conteúdo de Ca ( $x$ ) uma variável no valor da concentração de lacunas,  $p$ , dos monocristais.

Resultados obtidos a partir da análise da difração de raios-X demonstraram que não houve formação de fases espúrias a fase Y-123 nos monocristais selecionados, e, além disso, propiciou o cálculo do parâmetro de rede  $c$  destes, o qual não apresentou variação significativa em substituição parcial de Y por Ca, o que está de acordo com o reportado na literatura. [8,20,37,51,55]

Medidas de magnetização DC foram realizadas nos monocristais para campos magnéticos aplicados variando entre  $0,01\text{kOe} \leq H \leq 50\text{kOe}$  na configuração  $H // c$ . Os resultados obtidos indicam que a substituição parcial de Y por Ca resultou em uma diminuição no valor de  $T_C$  para as amostras dopadas em relação a amostra pura, o que também está de acordo com o reportado na literatura. [42,45,46,76,77]

A partir da análise dos resultados de difração de raios-X e magnetização DC, descritos nos parágrafos anteriores, foi estimado que os processos de crescimento e oxigenação resultassem em monocristais cuja concentração de portadores de carga ( $p$ ) estava situada entre  $0,163 \leq p \leq 190$ .

O comportamento da densidade de energia cinética de condensação,  $E_K$ , foi obtida a partir da aplicação do teorema do virial da supercondutividade (TVS) aos dados de magnetização DC, para campo magnético aplicado  $0,01\text{kOe} \leq H \leq 50\text{kOe}$  na configuração  $H // c$ .

Para todas as amostras analisadas,  $E_K$  apresentou um comportamento crescente em função do decréscimo de  $T$ , e fracamente dependente do campo magnético aplicado na região

reversível da magnetização. A análise de  $E_K$  a partir da função de escalonamento (LLL), indicou que as FTD dos monocristais estudados apresentassem caráter 3d, que provoca uma baixa anisotropia planar nos monocristais e ocasionaria a fraca dependência de  $E_K$  em função do campo magnético.

Os efeitos da dopagem química afetou diretamente a intensidade de  $E_K$  nos monocristais estudados. Para  $p > 0,163$ , o aumento de  $p$  resultava em um aumento no valor de  $E_K$ , chegando em um valor máximo em  $p \sim 0,17$ , e então decrescendo para valores de  $p$  subsequente. Tal valor máximo de  $E_K$  para  $p > 0,16$  também foi observado para diversos HTSC na literatura, <sup>[8,31,36,92]</sup> e está possivelmente relacionado enfraquecimento e fechamento do pseudogap nesta região de  $p$ , em uma singularidade de van-Hove. <sup>[8,28,93]</sup>

O pico nos valores de  $E_K(p)$  em  $p \sim 0,17$  foi observado também para os valores de  $T_{IRR}$ . Os valores de  $T_{IRR}$  foram utilizados para se obter, indiretamente, os valores de densidade de superfluido,  $\rho_S$ , o qual também apresenta um pico em  $p \sim 0,17$ . Tais resultados corroboram para a proposição apresentada no parágrafo anterior.

Os valores de  $E_K(T)$  para  $H \geq 10\text{kOe}$  e da utilização da aproximação de Abrikosov, foram obtidos os valores de  $k_{eff}$  para as amostras pesquisadas. Embora não existam muitos resultados de  $k_{eff}$  na literatura para amostras dopadas com Ca, o resultado obtido neste trabalho para a amostra pura encontra-se condizente com o observado para o Y123. <sup>[20, 42]</sup>

Para futuros trabalhos, seria interessante ampliar o estudo de  $E_K$  em função de  $p$  para amostras  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , uma vez que o número limitado de amostras produzidas para esta dissertação resultou também em um baixo número de valores de  $p$  analisados. Deste modo, seria mais precisa a região onde o possível fechamento do pseudogap ocorre. Além disso, estudos do comportamento do efeito Hall na fase normal dos supercondutores produziram resultados sobre a inter-relação do estado de pseudogap e fase supercondutora.

## Apêndice A: O Teorema Virial da Supercondutividade

Conforme o que foi discutido no item 1.6, o Teorema Virial da Supercondutividade (TVS)<sup>[26]</sup> é fruto da invariância em uma transformação de escala na equação de energia livre de Ginzburg-Landau.<sup>[14,15,17]</sup> A utilização TVS fornece informações sobre a atividade dos vórtices acima e abaixo da transição supercondutor, quando na presença de campos aplicado  $H$ .

A equação de energia livre de Ginzburg-Landau, eq. 1.8, é reproduzida a seguir:

$$F_s(x, T) = F_n(x, T) + \alpha |\Psi(x)|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(x)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar \nabla}{i} - \frac{2eA}{c} \right) \Psi(x) \right|^2 + \frac{\hbar^2}{8\pi}$$

Onde  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros dependentes da temperatura.

Utilizando a seguinte transformação de escala:

$$x' = \frac{x}{\lambda} \quad (\text{A-1})$$

O parâmetro supercondutor,  $\Psi$ , e o potencial vetor,  $A$ , tornam-se, respectivamente:

$$\Psi_\lambda(x) = \Psi(\lambda x') \quad (\text{A-2})$$

$$A_\lambda(x) = \lambda A(\lambda x') \quad (\text{A-3})$$

Utilizando as novas variáveis obtidas a partir da transformação de escala, e considerando que  $F_s - F_n = \Delta F$  e  $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$ , a energia livre de Ginzburg-Landau assume a forma:

$$\Delta F(x, T) = \alpha |\Psi(x')|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(x')|^4 + \frac{1}{2m^*} \frac{1}{\lambda^2} \left| \left( \frac{\hbar \nabla'}{i} - \frac{2eA_\lambda}{c} \right) \Psi(x') \right|^2 + \frac{1}{8\pi} \frac{1}{\lambda^4} [\nabla \times A_\lambda]^2 \quad (\text{A-4})$$

Os termos apresentados na equação A-4 são referentes aos valores de:

$$E_C = \alpha |\Psi(x')|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(x')|^4 \quad = \text{Energia de Condensação}$$

$$E_K = \frac{1}{2m^*\lambda^2} \left| \left( \frac{\hbar\nabla'}{i} - \frac{2e^*A_\lambda}{c} \right) \Psi_\lambda(x') \right|^2 \quad = \text{Energia Cinética}$$

$$E_f = \frac{1}{8\pi} \frac{1}{\lambda^4} [\nabla \times \mathbf{A}_\lambda]^2 \quad = \text{Energia do Campo Magnético}$$

Minimizando a energia de Ginzburg-Landau apresentada pela equação A-4 em relação à  $\lambda$  ( $\frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda} = 0$ ), e considerando que  $\lambda = 1$ , se obtém:

$$0 = -2E_K - 4E_F + \frac{\partial \Delta F}{\partial \mathbf{B}} \cdot 2\mathbf{B} \quad (\text{A-5})$$

Uma vez que no cálculo de  $\frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda}$  a dependência de  $\mathbf{A}$  e  $\Psi$  em relação a  $\lambda$  pode ser desprezada, já que  $\Delta F$  se mantém estacionário frente a variações de  $\lambda$  e de  $\mathbf{A}$ .<sup>[26]</sup>

Utilizando a seguinte equação termodinâmica na equação A-5:

$$\mathbf{H} = 4\pi \frac{\partial \Delta F}{\partial \mathbf{B}} \quad (\text{A-6})$$

Obtém-se:

$$0 = -2E_K - 4E_F + 2\mathbf{B} \cdot \frac{\mathbf{H}}{4\pi} \quad (\text{A-7})$$

Que por fim resulta na equação referida como Teorema Virial da Supercondutividade (TVS):<sup>[26]</sup>

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{B} = 4\pi(E_K + 2E_f) \quad (\text{A-8})$$

## 5 REFERÊNCIAS

- [1] Tallon, J. L.; Loram, J. W. *The doping dependence of  $T^*$  - what is the real high- $T_c$  phase diagram?*. **Physica C**. v. 349, p. 53, Jan. 2001.
- [2] Hübner, S.; Hossain M A.; Damascelli, A.; Sawatzky, G. A. *Two gaps make a high-temperature superconductor?* **Reports on Progress in Physics**. v. 71, p. 062501, May 2008
- [3] Hashimoto, M.; Vishik, I. M.; He, R.; Devereaux, T. P.; Shen, Z. *Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors*. **Nature Physics**. v. 10, p. 483, Jun. 2014.
- [4] Norman, M. R.; Ding, H.; Randeria, M.; Campuzano, J. C.; Yokoya, T.; Takeuchik, T.; Takahashi, T.; Mochiku, T.; Kadowaki, K.; Guptasarma, P.; Hinks, D. G. *Destruction of the Fermi surface in underdoped high- $T_c$  superconductors*. **Nature**. v. 392, p. 157, Mar. 1998.
- [5] Kordyuk, A. A. *Pseudogap from ARPES experiment: Three gaps in cuprates and topological superconductivity (Review Article)*. **Low Temperature Physics**. v. 41, p. 319, May 2015.
- [6] Harrison, N.; McDonald, R. D.; Singleton, J. *Cuprate Fermi Orbits and Fermi Arcs: The Effect of Short-Range Antiferromagnetic Order*. **Physical Review Letters**. v. 99, p. 206406, Nov. 2007.
- [7] Mangin-Thro, L.; Li, Y.; Sidis, Y.; Bourges, P.  *$a - b$  Anisotropy of the Intra-UnitCell Magnetic Order in  $YBa_2Cu_3O_{6.6}$* . **Physical Review Letters**. v. 118, p. 097003, Mar. 2017.
- [8] LOPES, L. F, Tese de Doutorado em Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [9] Mook a, H. A. et al. *Neuron Scattering Studies of the Magnetic Fluctuations in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . **J. Phys. Chem. Solids** vol. 59, 2140 (1998)
- [10] KITTEL, CHARLES, **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª. ed., Editora LTC, 2006.

[11] H. Kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden, 120b,122b,124c, (1911)

[12] <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:EfeitoMeisnera.svg>

[13] [https://pt.wikipedia.org/wiki/Par\\_de\\_Cooper#/media/Ficheiro:Cooper\\_pairs.jpg](https://pt.wikipedia.org/wiki/Par_de_Cooper#/media/Ficheiro:Cooper_pairs.jpg)

[14] PUREUR, Paulo. **Estado Sólido**. 2ª.ed. Porto Alegre: Instituto de Física, 2010.

[15] PUREUR, Paulo. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores: Parte I: Supercondutividade**. 1ª Ed. Porto Alegre: Instituto de Física, 2004.

[16] James F. Annett. **Superconductivity, Superfluids and Condensates**, University of Bristol, Oxford University Press, May 2003.

[17] **BASIC RESEARCH NEEDS FOR SUPERCONDUCTIVITY**, Report on the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity. LOCAL, p. 43-59, 8 – 11 de Maio de 2006.

[18] Cyrot, M.; Pavuna, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. World Scientific Publications Co.Pte.Ltd, 1992.

[19] Wells, F., Pan, A., Wang, X. *et al.* Analysis of low-field isotropic vortex glass containing vortex groups in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films visualized by scanning SQUID microscopy. *Sci Rep* **5**, 8677 (2015).

[20] VIEIRA, Valdemar. **Efeito das Substituições Químicas na Irreversibilidade Magnética e Magnetocondutividade do Supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2004. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre..

[21] .M.M Doria. *The kinetic energy of the condensate in the presence of an external applied.* **J Supercond Nov Mag**, 22:325-238, 2009.

[22] FERREIRA, Letície. *Efeito de pressão nas flutuações termodinâmicas da condutividade elétrica de supercondutores de alta temperatura crítica*. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, UFRGS.



- [23] Michael Tinkham. Introduction to superconductivity. McGraw-Hill, Inc, 1996.
- [24] Toai Le quang. *Investigating the possibility of triplet supercurrent in lateral Cobalt*. Master degree. 2011
- [25] G. Deutscher, A. F. Santander-Syro, and N. Botemps. *Kinetic energy change with doping upon superfluid condensation in high-temperature superconductors*. *Phys. Rev. B*, 72(9):092504, Sep 2005.
- [26] Gofron, K et al. *Occurrence of van Hove singularities in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub>*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids** , Vol. 54, No. 10, Page 1193-1198 (1993)
- [27] Abikosov, A. A. et al. *Experimentally observed extended saddle point singularity in the energy spectrum of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> and some of the consequences*, **Physica C**, 214, Page 73-79 (1993)
- [28] R.S Markiewicz, *A survey of the Van Hove scenario for high-*t<sub>c</sub>* superconductivity with special emphasis on pseudogaps and striped phases*, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Volume 58, Issue 8, 1997, Pages 1179-1310,
- [29] MENDONÇA, A. P. A, Dissertação de Mestrado em Física, Universidade Federal de Pelotas, 2013.
- [30] M. M. Dória, J. E. Gubernatis and D. Rainer. *Virial theorem for ginzburglandau theories with potential applications to numerical studies of type-II superconductors*. **Phys. Rev. B**, 39(13):9573-9575, May 1989.
- [31] Peña, J.P., Freitas, O.J. & Pureur, P. *Field Induced Kinetic Energy Density in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> Single Crystals*. **J Supercond Nov Magn** **28**, 407–410 (2015).
- [32] S. Salem-Sugui, Jr., M. M. Doria, A. D. Alvaraga, V. N. Vieira, P. F. Farinas and J. P. Sinnecker, Average kinetic energy density of Cooper pairs above T<sub>c</sub> in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> and Nb. **Phys. Rev. B**, 76(13):132502, 2007.

- [33] PEÑA, J. P.; MARTÍNEZ, D. B.; PARRA VARGAS; C. A.; CUNHA, A. G.; PIMENTEL JR., J. L.; PUREUR, P. *Magnetic Measurements and Kinetic Energy of the Superconducting Condensate in  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . **Braz J Phys**, publicação on-line em Novembro de 2012.
- [34] Welp, U. et al. Magnetic Measurements of the Upper Critical Field of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Single Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, v. 62, n. 16, 1989;
- [35] Pacheco, J. P. P. Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas supercondutores  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  e  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ . 2012. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012
- [36] Storey, J. G.; Tallon, J. L.; Williams, G. V. M. Thermodynamic properties of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  calculated from the electronic dispersion. *Physical Review B*, v. 77, p. 052504, Feb. 2008.
- [37] BEYERS, R. et al. *Crystallography and microstructure of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$  a perovskite-based superconducting oxide*. **Applied Physics Letters**, v. 50, n. 26, p. 1918-1920. 1987.
- [38] JORGENSEN, J. D. et al. *Structural properties of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 41, n. 4, p. 1863-1877, Feb. 1990.
- [39] KAKIHANA, M. et al. *Charge-transfer and compression effects of isomorphous substitutions in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$* . **Physical Review B**, v. 47, n. 9, p. 5359-5366. 1993.
- [40] LIAROKAPIS, E.; PALLES, D.; LAMPAKIS, D.; BÖTTGER, G.; CONDER, K.; KALDIS, E. Phase separation in fully oxygenated  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  compounds. **Phys. Rev. B**, v. 71, n. 13, p. 014303-014314, Apr. 2008.
- [41] BÖTTER, G. et al. *The influence of Ca doping on the crystal structure and superconductivity of orthorhombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 8, p. 8889-8905, 1996.
- [42] CHEN, C.; WONDRE, F. *Crystal growth and superconducting properties of  $(\text{Y,Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  with  $\text{BaF}_2$  additive*. **Phys. C**, Amsterdam, v. 341-348, n. 1 p. 589-592,

2000.

[43] 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

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

[45] Schlachter, S. I. et al. *The effect of chemical doping and hydrostatic pressure on  $T_C$  of  $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$  single crystals*. **Physica C**, v. 328, p. 1-13, 1999.

[46] TALLON, J. L.; BERNHARD, C. *Generic superconducting phase behavior in high  $T_C$  cuprates:  $T_C$  variation with hole concentration in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . **Phys. Rev. B**, Woodbury, v. 51, n. 18, p. 12911–12914, 1995.

[47] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, N.E. Flower, *General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_C$  in Bi and Tl superconductors*, **Physica C: Superconductivity**, Volume 176, Issues 1–3, 1991, Pages 95-105.

[48] S.D. Obertelli; J. R. Cooper; J. L. Tallon, *Systematics in the thermoelectric Power of high- $T_C$  oxides*, **Phys. Rev. B**, vol. 46, 14928 (1992)

[49] Fischer, Ø.; Kugler, M.; Maggio-Aprile, I.; Berthod, C. *Scanning Tunneling Spectroscopy of High-temperature Superconductors*. **Reviews of Modern Physics**. v. 79, p. 353, Jan. 2007.

[50] Sachdev, S. *Where is the quantum critical point in the cuprate superconductors?*. **Physica Status Solidi B**. v. 247, p. 537, Mar. 2010.

[51] Sandra Teixeira Jaekel. *O efeito da dopagem química sobre propriedades magnéticas e elétricas dos estados supercondutor e normal de monocristais de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . Tese de doutorado. IFM/ UFPEL, 2021

[52] Naqib, S. H.; Islam, R. S. *Extraction of the pseudogap energy scale from the static magnetic susceptibility of single and Double  $CuO_2$  plane high- $T_C$  cuprates*. **Superconductor Science and**

**Technology**. v. 21, p. 105017, Aug. 2008

[53] SOBOCINSKI, P. d. A. *Estudo dos fenômenos de magnetotransporte em filmes finos de  $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$  com diferentes concentrações de oxigênio*. Tese(Doutorado) — IF/UFRGS, 2014.

[54] FREITAS, O. J. Exame de Qualificação de Doutorado: Propriedades Magnéticas e de magneto-transporte em função da concentração de portadores no  $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ . Tese (Doutorado) — IF/UFRGS, 2009.

[55] SOBOCINSKI, P. d. A. *Estudo dos fenômenos de magnetotransporte em filmes finos de  $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$  com diferentes concentrações de oxigênio*. Tese(Doutorado) — IF/UFRGS, 2014.

[56] MASUI, T.; HIRAMACHI, T.; NAGASAO, K.; TAJIMA, S. *Electronic crossover in the overdoped high-temperature ( $y, ca$ )  $ba_2cu_3o_y$  superconductor by raman scattering*. **Physical Review B**, APS, v. 79, n. 1, p. 014511, 2009.

[57] TALLON, J. L.; BARBER, F.; STOREY, J. G.; LORAM, J. W. *Coexistence of the superconducting energy gap and pseudogap above and below the transition temperature of cuprate superconductors*. **Physical Review B**, APS, v. 87, n. 14, p. 140508, 2013.

[58] MAREL, D. V. D.; MOLEGRAAF, H.; ZAAANEN, J.; NUSSINOV, Z.; CARBONE, F.; DAMASCELLI, A.; EISAKI, H.; GREVEN, M.; KES, P.; LI, M. *Quantum critical behaviour in a high- $t_c$  superconductor*. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 425, n. 6955, p. 271–274, 2003.

[59] ROA-ROJAS, J.; COSTA, R. M.; PUREUR, P.; PRIETO, P. *Pairing transition, coherence transition, and the irreversibility line in granular  $gdba_2cu_3o_{7-\delta}$* . **Physical Review B**. 193.

[60] BOEBINGER, G.; ANDO, Y.; PASSNER, A.; KIMURA, T.; OKUYA, M.; SHIMOYAMA, J.; KISHIO, K.; TAMASAKU, K.; ICHIKAWA, N.; UCHIDA, S. *Insulator-to-metal crossover in the normal state of  $la_{2-x}sr_xcuo_4$  near optimum doping*. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 27, p. 5417, 1996. 209

- [61] Tallon, J. L. et al. *Critical Doping in Overdoped High-Tc Superconductors: a Quantum Critical Point?* **Phys. Stat. Solid (B)** vol. 215, 531 (1999)
- [62] Tallon, J. L. et al. *NMR studies on HTS cuprates: re-assessing the models.* **J. Phys. Chem. Solids** vol. 59, 2145 (1998)
- [63] Uemura, Y. J. et al. *Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, Chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements.* **Phys. Rev. Lett.** 66, 2665 (1991)
- [64] Niedermayer, Ch. *Muon spin rotation study of the correlationo between Tc and ns/m\* in overdoped Tl2Ba2CuO6+  $\delta$ .* **Phys. Rev. Lett.** Vol. 71, 1764 (1993)
- [65] Tallon, J. L. et al. *In-Plane anisotropy of the penetration depth due to superconductivity on the Cu-O Chains in YBa2Cu3O7-  $\delta$ , Y2Ba4Cu7O15-  $\delta$  and YBa2Cu4O8.* **Phys. Rev. Lett.** Vol. 74, 1008 (1995)
- [66] Uemura, Y. J. et al. *Universal correlations between Tc and ns/m\* (carrier density over effective mass) in high-Tc cuprate superconductors.* **Phys. Rev. Lett.** vol. 62, 2317 (1989)
- [67] J.W. Loram, J. Luo, J.R. Cooper, W.Y. Liang, J.L. Tallon, *Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat,* **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Volume 62, Issues 1–2, 2001, Pages 59-64,
- [68] J.W. Lorama, K.A. Mirza, J.R. Cooper, J.L. Tallon, *SPECIFIC HEAT EVIDENCE ON THE NORMAL STATE PSEUDOGAP,* **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Volume 59, Issues 10–12, 1998, Pages 2091-2094
- [69] Loram, J.W., Mirza, K.A., Cooper, J.R. et al. *Electronic specific heat of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> from 1.8 to 300 K.* **J Supercond** **7**, 243–249 (1994)
- [70] A. Schilling, R. Jin, J. D. Guo, and H. R. Ott. *Irreversibility line of monocrystalline Bi2Sr2CaCu2O8: Experimental evidence for a dimensional crossover of the vortex ensemble* **Phys. Rev. Lett.** vol. 71, 1899 (1993)

[71] V. Hardy, A. Wahl, A. Ruyter, A. Maignan, C. Martin, L. Coudrier, J. Provost, Ch. Simon, *The fishtail effect in different Tl based single crystals. A possible interplay with the electronic anisotropy*, **Physica C: Superconductivity**, Volume 232, Issues 3–4, 1994, Pages 347-358.

[72] Connolly, J. R. **Introduction to X-ray Powder Diffraction**, Spring, 2007

[73] **BASIC RESEARCH NEEDS FOR SUPERCONDUCTIVITY**, Report on the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity. LOCAL, p. 43-59, 8 – 11 de Maio de 2006;

[74] Manual do MPMS/SQUID, disponível em:

[http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl\\_docs/instruments/fundmanual.pdf](http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/fundmanual.pdf)

[75] Download do aplicativo disponível em: <https://imagej.nih.gov/ij/download.html>

[76] 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**, v. 49, n. 9, 1994

[77] C. Bernhard, J.L. Tallon; *Thermoelectric Power of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : Contributions from  $CuO_2$  planes and  $CuO$  chains*. **Phys. Rev. B** 54 (1996) 10201.

[78] Vieira, V. & Mendonça, A & Dias, Fábio & Silva, D.L.D. & Pureur, Paulo & Schaf, Jacob & Hneda, Marlon & Mesquita, F.. (2014). *Effects of hole doping and chemical pressure on The average superconducting kinetic energy of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  single crystals*. **Journal of Physics: Conference Series**. 568. 10.1088/1742-6596/568/2/022049.

[79] Vieira, V. et al. *Effects of Ca and Sr chemical doping on the average superconducting kinetic energy of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . **Journal of Phys: Conf. Ser.** 592, 012062 (2015)

[80] 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**, American Physical Society, v. 43, n. 1, p. 130–159, Jan 1991.

[81] GINSBERG, D. M. *Physical properties of high temperature superconductors V*. [S.l.]: World Scientific, 1996.

- [82] TANAKA, K. et al. *Distinct Fermi-Momentum-Dependent Energy Gaps in depple underdoped Bi2212*, **Science**, vol 314, issue 5807, pp. 1910-1913. (2006)
- [83] Hashimoto, M.; Vishik, I. M.; He, R.; Devereaux, T. P.; Shen, Z. *Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors*. **Nature Physics**. v. 10, p. 483, Jun. 2014.
- [84] Kobayashi, N. et al. *Upper and Lower Critical Fields of ReBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub> compounds*. **Physica C**, v. 153-155, p. 1525-1526, 1988.
- [85] ONG, N. Physical properties of high-temperature superconductors ii, ed. **DM Ginsberg (WorldScientific, Singapore 1990)**, 1990.
- [86] JIN, S. et al. *Critical currents and magnetization in c-axis textured Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-o superconductors*. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v. 58, n. 8, p. 868-870, (1991)
- [87] CYROT, M.; PAVUNA, D. Introduction to superconductivity and high-Tc materials. [S.l.]: World Scientific, 1992.
- [88] WELP, U.; KWOK, W.; CRABTREE, G.; VANDERVOORT, K.; LIU, J. *Magnetic measurements of the upper critical field of YBaCuO single crystals*. **Physical Review Letters**, APS, v. 62, n. 16, p. 1908, 1989.
- [89] ZHAO, Y.; HE, Z.; LUO, Y.; GAWALEK, W. *The structure and superconductivity of Y<sub>1-x</sub>CaxBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> coatings on YSZ single crystal substrate*. **Physica C Superconductivity**, Elsevier, v. 415, n. 4, p. 197-202, 2004.
- [90] PIERSON, S. W.; VALLS, O. T.; TESANOVIĆ, Z.; LINDEMANN, M. A. *Three-dimensional lowest-Landau-level theory applied to YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> magnetization and specific heat data: Implications for the critical behavior in the H-T plane*. **Physical Review B**, APS, v. 57, n. 14, p. 8622, 1998.
- [91] Doria, M. M. et al. *Fluctuations above T<sub>c</sub> and the kinetic energy of Cooper pairs in La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> and Pb<sub>0.55</sub>In<sub>0.45</sub>*. **Phys. Rev. B** 78, 134527 (2008)
- [92] L.F. Lopes, J.P. Peña, M.A. Tumelero, J. Schaf, V.N. Vieira, P. Pureur, *Effects of the pseudo-gap on the field-induced kinetic energy density of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> single crystals*,

**Physics Letters A**, Volume 383, Issue 21, 2019, Pages 2519-2524.

[93] J. G. Storey, J. L. Tallon, G. V. M. Williams. *Saddle-point van Hove singularity and the phase diagram of high- $T_c$  cuprates*. **Phys. Rev. B** 76, 174522 (2007).

[94] Hashimoto, M., Vishik, I., He, R.H. *et al.* *Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors*. **Nature Phys** 10, 483–495 (2014).

[95] FUJITA, K. *et al.* *Simultaneous transitions in cuprate momentum-space topology and electronic symmetry breaking*, **Science**, vol 344, Issue 6184, PP 612-616. (2014)

[96] Benhabib, S. *et al.* *Collapse of the normal-state pseudogap at a Lifshitz transition in the  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  cuprate superconductor*, **Phys. Rev. Lett.** 114, 147001 (2015)



