

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

**ESTUDO DOS EFEITOS DE PRESSÃO HIDROSTÁTICA NAS  
PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SUPERCONDUTOR  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

*Sandra Teixeira Jaeckel*

*Dissertação realizada sob a orientação da  
Pof. Dr<sup>a</sup>. Leticie Mendonça Ferreira e  
apresentada ao Instituto de Física e  
Matemática da UFPEL em preenchimento  
parcial dos requisitos para a obtenção do  
título de Mestre em Física.*

Pelotas  
2011

---

\* Trabalho Financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

*Dedico este trabalho a meus pais e a minha  
filha.*

## **Agradecimentos**

- ❖ À Deus, por esta conquista;
- ❖ À minha orientadora, professora Dra. Letícia Mendonça Ferreira, que sempre mostrou-se um exemplo de profissional, correta, competente e atenciosa, gostaria de agradecer pela confiança, paciência e pelas noites mal dormidas;
- ❖ À minha família, em especial aos meus pais, por todo carinho, incentivo e pelos valiosos ensinamentos;
- ❖ À minha filha Gabriela, pelas gargalhadas gostosas todos os dias e por mostrar-se sempre tão compreensiva, sobretudo nos momentos em que não pude estar presente;
- ❖ Ao professor Dr. Valdemar Vieira, pelo fornecimento das amostras e pelas análises de raios-X;
- ❖ Aos professores Fabio Dias, Rudi Gaelzer e Victor Gonçalvez, pelas disciplinas ministradas na pós-graduação;
- ❖ Ao professor Dr. Paulo Pureur, que se mostrou sempre empenhado no empréstimo dos equipamentos do laboratório de resistividade da UFRGS, sem os quais não teríamos condições de realizar este projeto;
- ❖ Ao grupo do LRM da UFRGS pela acolhida, em especial ao Jorge e ao Fabiano pela ajuda durante as medidas;
- ❖ Ao Leandro, técnico da Microscopia da UFRGS, pela confecção da célula de pressão e por todo o auxílio prestado;
- ❖ Aos meus grandes amigos Anelise, Moisés, Ana Paula, Michel e Patrick pelos bons momentos;
- ❖ Aos colegas e amigos Rovani e Ana Paula pela confecção das amostras, assim como, a Lutiene e Sabrina pelo auxílio durante este trabalho;
- ❖ À Cris e ao Dr. Pascoal Pagliuso pelo fornecimento de material para o nosso trabalho;
- ❖ E aos demais colegas.

## Resumo

O presente trabalho consiste de um estudo experimental dos efeitos da adição de Ca e de pressão hidrostática nas propriedades elétricas de monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Para a execução do estudo proposto foi desenvolvida uma célula de pressão do tipo pistão-cilindro. Foram realizadas medidas de resistividade elétrica DC ao longo do plano cristalográfico  $ab$  em função da temperatura, à pressão ambiente e em condições de pressão aplicada  $P < 15$  kbar, em amostras com conteúdo nominal de Ca  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ . Nossos resultados indicam que a adição de  $Ca^{2+}$  em substituição ao  $Y^{3+}$  e a aplicação de pressão externa afetam fortemente as propriedades de transporte eletrônico nos estados normal e supercondutor. A análise da contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade elétrica na fase normal ( $T > T_c(P)$ ) revelou a ocorrência de um regime de lei de potência descrito pelo expoente crítico  $\lambda_{cr} = 0.20 \pm 0.01$ . Este regime é observado em um estreito intervalo de temperaturas imediatamente acima de  $T_c(P)$ . O pequeno valor do expoente pode estar indicando uma aproximação a uma transição de fase supercondutora fracamente de primeira ordem. Os nossos resultados revelam que a adição de Ca, nas concentrações estudadas, tem por efeito estabilizar este regime dito super-crítico.

## Abstract

In this work we report the results of a study about the pressure effects on the electrical properties of Ca doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Temperature dependent in-plane resistivity measurements were carried out on  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals with  $x = 0, 0.01, 0.05, 0.10$ . Hydrostatic pressure conditions  $P < 15$  kbar were generated in a Cu-Be piston-cylinder pressure cell specially developed for this purpose. Our results indicate that substitution of  $\text{Ca}^{2+}$  in the  $\text{Y}^{3+}$  site and application of hydrostatic pressures both affect the normal and superconducting properties. From the analysis of the contribution of superconducting fluctuations to the conductivity we identified a fluctuation regime described by the small exponent  $T_{cr} = 0.20 \pm 0.01$  in a narrow temperature range immediately above  $T_c(P)$ . The origin of this fluctuation regime is still unclear. A possibility is that it may be a precursor to a weakly first-order pairing transition. Our results indicate the role played by Ca doping in the stabilization of this super-critical regime.

## Índice

### Introdução

### Capítulo 1 – Propriedades Básicas dos Materiais Supercondutores

1.1 Introdução.....	4
1.1.1 O estado de resistência nula.....	4
1.1.2 O estado Meissner .....	5
1.1.3 Supercondutores do Tipo I.....	6
1.1.4 Supercondutores do Tipo II.....	7
1.2 Os cupratos supercondutores.....	7
1.2.1 Introdução.....	7
1.2.2 Estrutura cristalina dos cupratos.....	10
1.2.3 Diagrama de fases temperatura versus conteúdo de lacunas.....	10
1.3 O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	12
1.3.1 Estrutura cristalina.....	12
1.3.2 O comportamento da $T_c$ : O modelo de transferência de cargas.....	14
1.3.3 O comportamento resistivo no estado normal ( $T > T_c$ ).....	17
1.3.4 A transição resistiva.....	18
1.4 Efeitos de pressão.....	21
1.4.1 Propriedades estruturais do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	21
1.4.2 Propriedades elétricas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	23
1.5 Efeitos de substituição química no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .....	28

1.5.1 Introdução.....	28
1.5.2 O composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	29
1.5.2.1 Aspectos estruturais.....	29
1.5.2.2 Propriedades elétricas .....	31

## Capítulo 2 – Procedimentos Experimentais

2. Introdução.....	33
2.1 As amostras investigadas.....	33
2.1.1 Síntese dos monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	33
2.1.1.1 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x = 0$ ).....	33
2.1.1.2 $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x = 0.01, 0.05$ e $0.10$ ).....	34
2.1.2 Caracterização por difração de raios-X.....	37
2.1.3 Instalação dos contatos elétricos .....	38
2.2 A plataforma PPMS.....	40
2.3 Técnica de altas pressões.....	45
2.3.1 A célula de pressão hidrostática.....	45
2.3.2 Preparação do “plug”.....	48
2.3.3 Determinação da pressão no ambiente da amostra.....	49
2.3.4 Procedimentos.....	52
2.3.5 Instalação da célula de pressão no PPMS.....	54
2.4 Procedimento de medida.....	56

## Capítulo 3 – Resultados

3.1 Efeitos da adição de Ca no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	58
3.1.1 Comportamento resistivo na fase normal.....	58
3.1.2 A transição supercondutora.....	61
3.2 Efeitos de pressão hidrostática em monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .....	65
3.2.1 Amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x = 0$ ) .....	65

3.2.1.1	Comportamento resistivo na fase normal.....	65
3.2.1.2	A transição supercondutora.....	68
3.2.2	Amostra de $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x = 0.01$ ) .....	71
3.2.2.1	Comportamento resistivo na fase normal.....	71
3.2.2.2	A transição supercondutora.....	74
3.2.3	Amostra de $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x = 0.10$ ) .....	78
3.2.3.1	Comportamento resistivo na fase normal.....	78
3.2.3.2	A transição supercondutora.....	81
3.3	Flutuações supercondutoras na condutividade do $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $T \approx T_c$ ).....	84
3.3.1	Método de análise.....	84
3.3.2	Efeitos da adição de Ca.....	87
3.3.3	Efeitos de pressão.....	89
3.3.4	Discussão.....	93
<b>Conclusões.....</b>		<b>96</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>		<b>100</b>





## *Introdução*

Passados cem anos de sua descoberta, a supercondutividade permanece um dos temas de maior interesse científico e tecnológico. Ao longo de um século, importantes e significativos avanços foram obtidos em relação a sua compreensão, os quais foram possíveis graças a um intenso e contínuo esforço da comunidade científica. Em particular, a proposição de uma teoria microscópica em 1957 pelos físicos John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer, agraciados com o prêmio Nobel em 1972, estabelecia finalmente a base teórica para a compreensão da supercondutividade, até então um tema que havia desafiado mentes brilhantes como Einstein, Dirac, Feynman e Pauli.

Se por um lado houve avanços significativos do ponto de vista teórico, por outro pouco se avançou com relação aos valores de temperatura crítica  $T_c$  durante os setenta e cinco anos que se sucederam à descoberta do fenômeno. Até meados da década de 80, a máxima  $T_c$  não ultrapassava o valor de 23 K apresentado por uma liga de nióbio-germânio. Porém, em 1986, o trabalho de Bednorz e Alex Muller deu novo impulso à pesquisa na área. O anúncio da descoberta da supercondutividade no composto  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  abriu caminho para a investigação em uma nova classe de materiais supercondutores, os chamados cupratos, cujas temperaturas críticas pela primeira vez excederam a marca de 77 K, que é a temperatura de liquefação do nitrogênio, com a descoberta do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Desde então, foram descobertas novas classes de materiais supercondutores para as quais a origem do estado supercondutor não segue o mecanismo de pareamento mediado por fónons proposto pela teoria BCS. Até o momento não há um consenso sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade e tampouco uma teoria unificada capaz de explicar todos os aspectos do rico diagrama de fases dos chamados supercondutores não-convencionais. Do ponto de vista experimental, é fundamental estabelecer quais são as relações entre as propriedades físicas e estruturais e a variação de um determinado parâmetro de controle. Estudos desta natureza possibilitam reunir uma enorme quantidade de dados, que podem assim formar uma base para a construção de modelos teóricos. No caso dos cupratos supercondutores, já está bem estabelecido que a concentração de portadores de cargas afeta fortemente as propriedades físicas nos estados normal e supercondutor. Esta quantidade pode ser alterada através da variação do conteúdo de oxigênio, por substituição química, ou ainda,

por aplicação de pressão externa. A variação destes parâmetros de controle permite acessar experimentalmente as diferentes regiões do diagrama de fases destes sistemas.

Os efeitos de substituição química e pressão externa têm sido extensivamente investigados nos cupratos supercondutores. Com algumas poucas exceções, a adição de impurezas conduz a uma supressão das propriedades supercondutoras. Por outro lado, a aplicação de pressão favorece o estado supercondutor. Em qualquer um dos casos, as propriedades do estado normal também são fortemente afetadas. Estes estudos são particularmente reveladores quando as amostras investigadas estão na forma monocristalina, pois permitem obter informações relevantes a respeito das propriedades intrínsecas do material, que muitas vezes são mascaradas por efeitos extrínsecos usualmente observáveis em sistemas na forma policristalina. Em especial, o número de trabalhos dedicados ao estudo sistemático das propriedades elétricas de monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopados com Ca é bastante reduzido. A maior parte dos trabalhos focam na evolução das propriedades supercondutoras, em particular, nos efeitos induzidos pela adição de Ca na temperatura crítica. Da mesma maneira, poucos são os trabalhos dedicados ao estudo dos efeitos de pressão hidrostática nas propriedades elétricas de monocristais de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

O presente trabalho consiste de um estudo experimental sobre os efeitos de adição de Ca e pressão hidrostática nas propriedades elétricas nas fases normal e supercondutora de monocristais de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . A execução deste estudo se desenvolveu em duas etapas bem distintas. A primeira delas foi o estabelecimento das ferramentas experimentais necessárias para a realização de medidas de resistividade elétrica em condições de pressão hidrostática aplicada. Para tanto, trabalhou-se no desenvolvimento de uma célula de pressão e sua adaptação à plataforma PPMS. Apesar das inúmeras dificuldades inerentes aos experimentos em altas pressões, conseguimos implantar a técnica com sucesso. Estes desenvolvimentos instrumentais foram fundamentais para a realização do estudo científico proposto.

Na etapa seguinte foi realizado o estudo propriamente dito. Foram feitas medidas de resistividade elétrica DC em função da temperatura e com pressão externa aplicada em monocristais de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes conteúdos de Ca. A partir das medidas da componente planar da resistividade foi caracterizada a evolução das propriedades elétricas nas fases normal e supercondutora em função da adição de Ca e aplicação de pressão. Também foi analisada a contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade elétrica das amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  em condições de pressão aplicada.

A dissertação está organizada da seguinte forma:

No capítulo 1 é apresentada uma breve introdução às propriedades básicas dos materiais supercondutores e uma revisão bibliográfica dos efeitos de pressão hidrostática e da adição de Ca ao sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

No capítulo 2 são descritos os detalhes das atividades e implementações experimentais realizadas, incluindo a síntese e preparação das amostras para as medidas elétricas, o desenvolvimento e funcionamento da célula de pressão, a plataforma PPMS e os procedimentos de medida.

No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados experimentais relativos às medidas realizadas em pressão aplicada nula em amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ , e também os resultados dos efeitos de pressão hidrostática nas amostras com conteúdo nominal de Ca  $x = 0, 0.01$  e  $0.10$ .

Por fim, no capítulo 4 são discutidos os resultados e conclusões obtidos no presente trabalho.

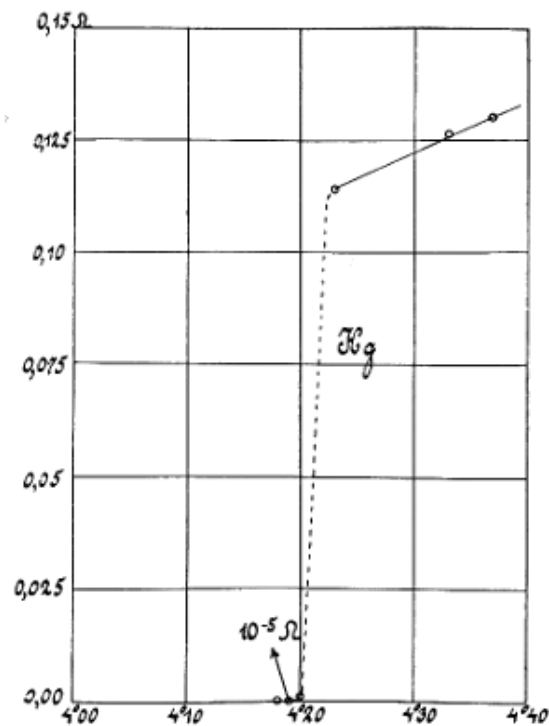
# Capítulo 1 – Propriedades básicas dos materiais supercondutores

## 1.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentadas primeiramente as propriedades básicas dos materiais supercondutores, bem como as principais características dos compostos supercondutores de alta temperatura crítica do tipo cupratos. Em seguida focaremos nos efeitos induzidos por pressão externa e adição de Ca nas propriedades elétricas e estruturais do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

### 1.1.1 O estado de resistência nula

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto em 1911 no laboratório de Leiden, Holanda, pelo físico Heike Kamerlingh Onnes. Ao estudar a variação da resistividade elétrica de uma amostra de mercúrio, Onnes observou que a mesma caía abruptamente a zero a uma temperatura de 4.2 K, conforme mostra a figura 1.1 [1].



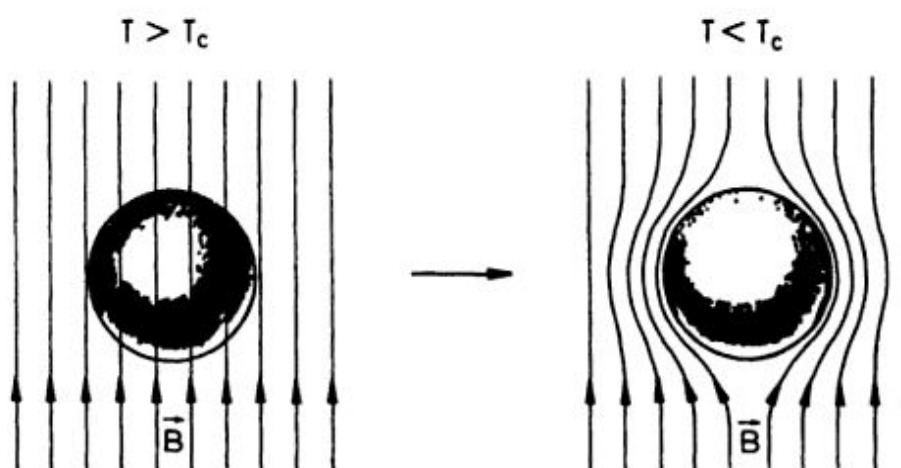
*Figura 1.1: Resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura [1].*

Este estado de resistência elétrica nula foi denominado de estado supercondutor, e a temperatura na qual o material transiciona para este estado passou a ser chamada de temperatura crítica  $T_c$ .

### 1.1.2 O estado Meissner

Outra propriedade importante do estado supercondutor é o efeito Meissner. Ao estudar o comportamento de amostras de estanho em função da temperatura e na presença de um campo magnético, Walther Meissner observou que, quando um campo magnético externo de pequena intensidade é aplicado a um material supercondutor no estado normal ( $T > T_c$ ), o fluxo magnético penetra no interior da amostra. Porém, ao resfriar o material na presença do campo magnético externo, Meissner observou a expulsão total e abrupta do fluxo magnético do interior do material quando  $T < T_c$ . Este fenômeno ficou conhecido como efeito Meissner, e está representado na figura 1.2 [2].

Portanto, quando a transição normal-supercondutora ocorre na presença de um campo magnético de baixa intensidade, o supercondutor se comporta como um diamagneto perfeito. A aplicação de um campo magnético externo induz uma corrente elétrica na superfície do material, a qual gera um campo magnético contrário ao campo aplicado, anulando o fluxo magnético no interior do material.



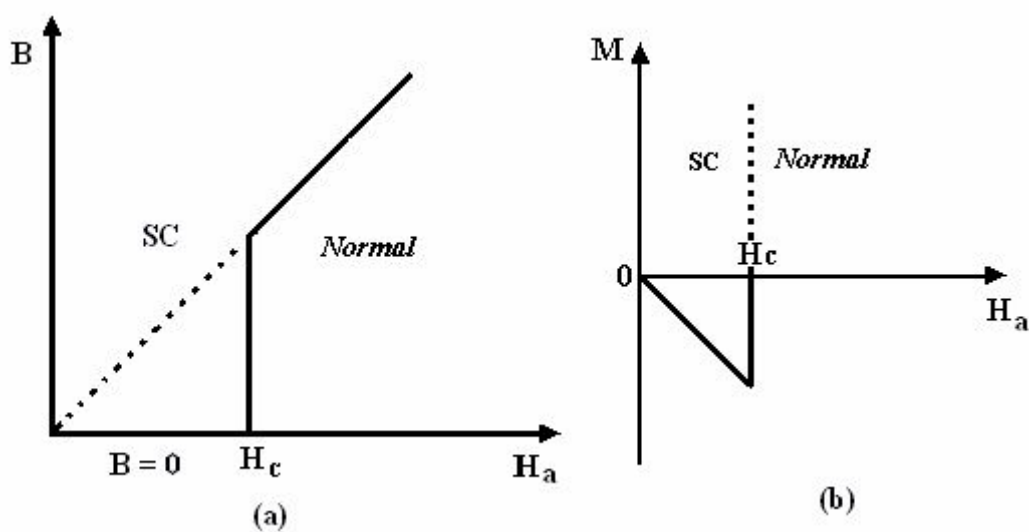
**Figura 1.2:** Efeito Meissner: acima de  $T_c$  as linhas de fluxo magnético penetram no interior do supercondutor. Para temperaturas abaixo de  $T_c$  ocorre a expulsão completa das linhas de fluxo [2].

Se a intensidade do campo magnético aplicado for suficientemente alta, excedendo certo valor de campo crítico  $H_c$ , o fluxo magnético penetra no material, destruindo o estado supercondutor e reestabelecendo o estado normal.

Na presença de campo magnético externo, os supercondutores apresentam dois tipos de comportamento, sendo então classificados em supercondutores do tipo I e do tipo II.

### 1.1.3 Supercondutores do Tipo I

O comportamento magnético dos chamados supercondutores do tipo I é mostrado na figura 1.3. Estes supercondutores exibem apenas o estado Meissner e o estado normal. Deste modo, para um campo magnético aplicado  $H_a$  inferior ao campo crítico  $H_c$ , não ocorre penetração do fluxo magnético e o material se comporta como um diamagneto perfeito.

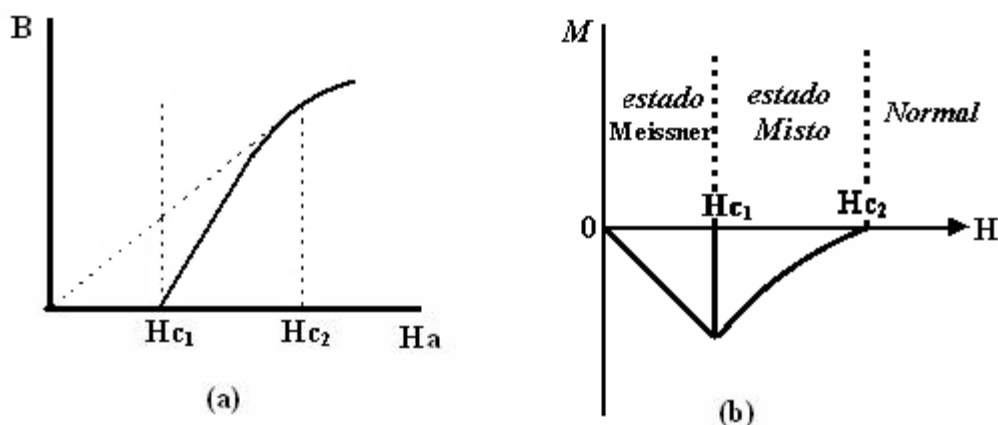


**Figura 1.3:** Comportamento magnético de um supercondutor do tipo I: (a) fluxo magnético  $B$  e (b) magnetização  $M$  em função do campo magnético aplicado  $H_a$  [2].

Se o valor de campo magnético aplicado for superior ao valor  $H_c$ , o material passa a apresentar o estado normal. Nos supercondutores do tipo I, os campos críticos  $H_c$  são, em geral, muito fracos, o que não é interessante do ponto de vista tecnológico.

### 1.1.4 Supercondutores do Tipo II

Os supercondutores do tipo II exibem dois valores de campo crítico, conforme mostra a figura 1.4 [2]. O estado Meissner, com exclusão total do fluxo magnético do interior do material, persiste somente até um campo crítico inferior  $H_{c1}$ , cujo valor é sempre baixo. Para valores de campo acima de  $H_{c1}$ , o fluxo magnético penetra parcialmente na amostra. No entanto, a supercondutividade se mantém até que o campo magnético aplicado atinja o valor crítico superior  $H_{c2}$  que, em geral, é muito maior que  $H_{c1}$ . A fase que ocorre entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  recebe o nome de estado misto, o qual se caracteriza por uma penetração parcial do fluxo magnético na forma de vórtices.



**Figura 1.4:** Comportamento magnético de um supercondutor do tipo II: (a) fluxo magnético  $B$  e (b) magnetização  $M$  em função do campo magnético aplicado  $H_a$  [2].

## 1.2 Os Cupratos Supercondutores

### 1.2.1 Introdução

O primeiro cuprato supercondutor foi descoberto em 1986 por Karl Alex Müller e Johannes Georg Bednorz, em Zurique [3]. Eles anunciaram a ocorrência da supercondutividade a 30 K em um composto cerâmico contendo La-Ba-Cu-O. Até então, o recorde de temperatura crítica era de 23 K para uma liga de nióbio-germânio  $Nb_3Ge$  [4]. A



descoberta do composto  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  inaugurou uma nova era na pesquisa em supercondutividade, abrindo caminho para a investigação de uma nova classe de materiais supercondutores, os chamados cupratos ou óxidos de cobre. Em 1987, Chu e col. substituíram o íon  $\text{La}^{3+}$  pelo íon menor  $\text{Y}^{3+}$ , dando origem ao sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com uma  $T_c \sim 93\text{K}$  [5]. Surgia assim o primeiro material supercondutor a exibir uma temperatura de transição acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). A utilização desse tipo de fluido refrigerante diminuiu drasticamente os custos de manutenção do estado supercondutor, o que aumenta as possibilidades de aplicações tecnológicas destes materiais. Isso ocorre tanto devido à facilidade de liquefação de nitrogênio quanto à segurança em seu manuseio. Desde a sua descoberta até os dias atuais, o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  vem sendo intensamente estudado.

Desde então novos e significativos aumentos de  $T_c$  foram obtidos, seja pela síntese de novos materiais do tipo cupratos ou pelos efeitos positivos da pressão sobre a temperatura crítica desses materiais. A figura 1.5 mostra a evolução temporal da máxima temperatura crítica dos supercondutores desde sua descoberta. Diferentemente do  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  e do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , o óxido  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ( $T_c \sim 123\text{K}$ ), descoberto em 1988, não apresenta elementos terras-raras em sua composição [6]. Neste mesmo ano foi descoberto o composto  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ , que apresenta uma temperatura crítica de aproximadamente 127 K [7, 8].

Em 1993 surgiram os primeiros compostos da série dos cupratos de mercúrio,  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ , com temperaturas críticas que variam entre 94 K e 135 K [9-11]. O composto  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ , com  $T_c = 135\text{K}$ , apresenta a máxima temperatura crítica à pressão ambiente [11].

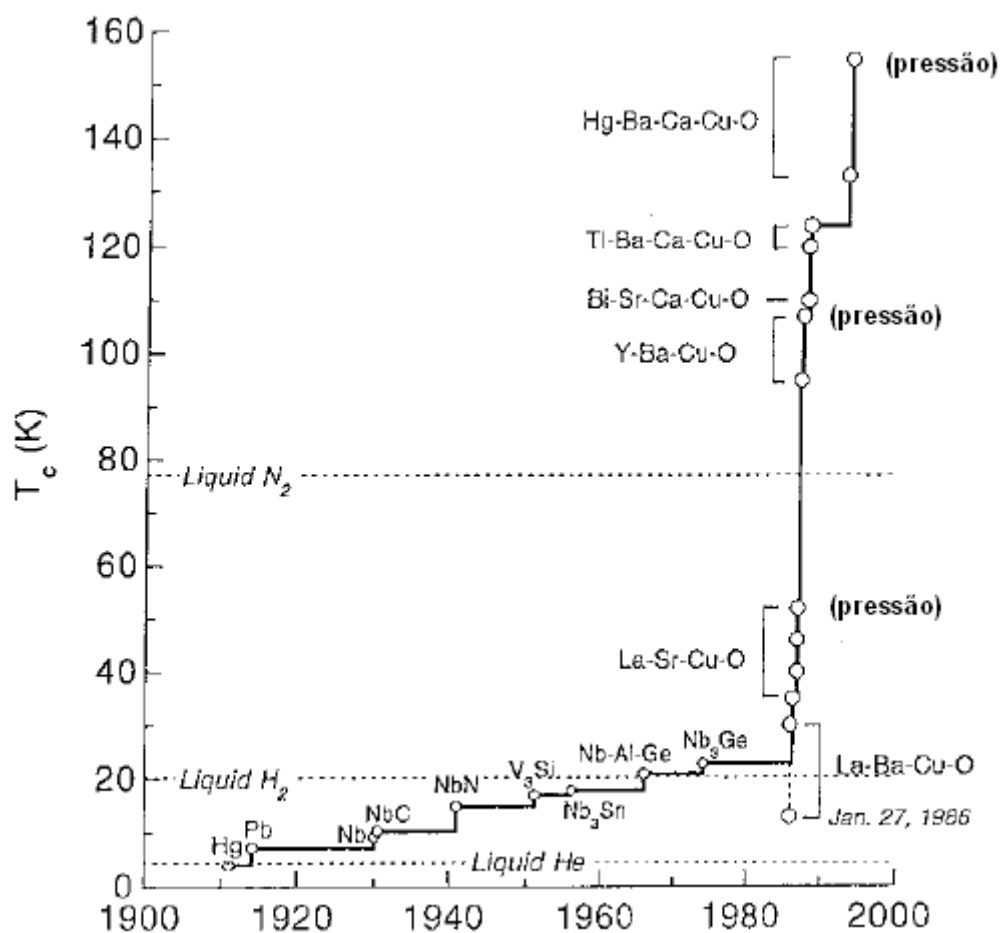


Figura 1.5: Evolução temporal da máxima temperatura crítica dos supercondutores desde sua descoberta [12].

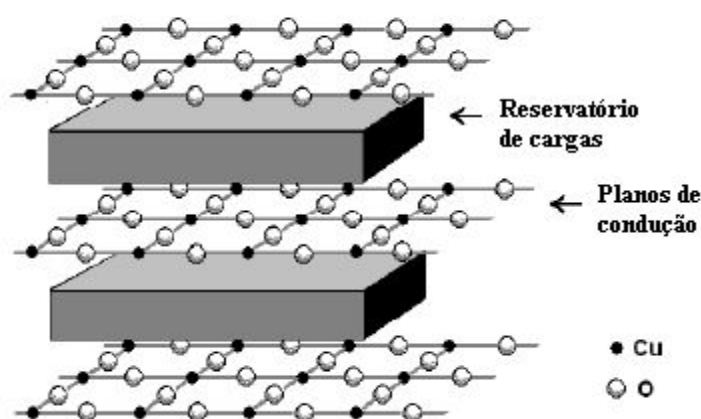
Outra classe muito estudada, e que já era conhecida cerca de 10 anos antes dos cupratos, é a dos férmions pesados. Os supercondutores férmions pesados são compostos intermetálicos de Ce ou U na maioria dos casos, que apresentam baixas temperaturas críticas, inferiores a 20 K. Nestes materiais, a supercondutividade aparece próximo à fronteira de uma fase com ordem magnética de longo alcance. Fortes evidências experimentais sugerem que as flutuações magnéticas são os agentes mediadores da supercondutividade [13].

Em 2008 foram descobertos os supercondutores à base de Fe e As, primeiramente na forma de um óxido  $LaFeAsO_{1-x}F_x$  com uma temperatura crítica de 26 K [14], e poucos meses depois na forma intermetálica livre de oxigênio, tal como o  $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$  com  $T_c=38$  K [15]. Os materiais à base de ferro e arsênio são supercondutores supostamente não convencionais, sendo considerados por muitos como uma potencial segunda classe de materiais supercondutores de alta temperatura crítica.

### 1.2.2 Estrutura cristalina

Os compostos óxidos de cobre supercondutores apresentam variações de uma estrutura conhecida como perovskita. As perovskitas são minerais cuja fórmula genérica é  $ABX_3$ , onde  $A$  e  $B$  são cátions metálicos e  $X$  é um ânion não metálico, usualmente o oxigênio [7].

A característica estrutural comum a estes sistemas é a presença de planos de  $Cu-O_2$ . Estes planos contêm os portadores de carga e também são chamados de planos de condução. A estrutura dos cupratos supercondutores pode ser obtida através do empilhamento de planos de condução separados por reservatórios de cargas [2].



*Figura 1.6: Planos de  $Cu-O_2$  separados pelos planos de reservatórios de cargas [16].*

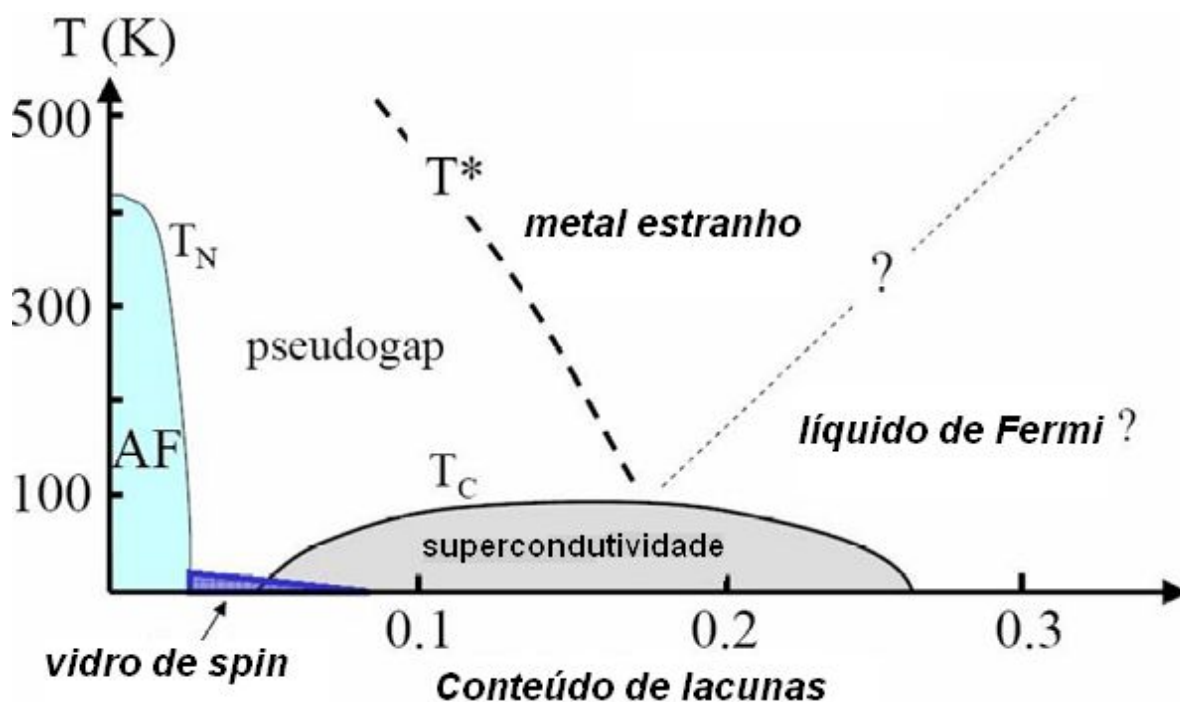
O acoplamento entre os planos de condução é bastante fraco, conferindo alta anisotropia às propriedades físicas dos estados normal ( $T > T_c$ ) e supercondutor ( $T < T_c$ ) destes sistemas.

### 1.2.3 Diagrama de fases temperatura versus conteúdo de lacunas

Existem dois parâmetros importantes que caracterizam os cupratos supercondutores: o conteúdo de portadores de carga  $n$  presentes nos planos de  $Cu-O_2$  e a temperatura  $T$  na qual o sistema se encontra. A quantidade de portadores de carga pode ser razoavelmente controlada continuamente de zero a cerca de 0,3 portadores por célula unitária, o que permite estudar o comportamento das propriedades físicas desses materiais com a dopagem. A quantidade de

portadores de carga pode ser modificada por substituição química, variação do conteúdo de oxigênio ou pela aplicação de pressão externa.

Quando os portadores de cargas são lacunas, como ocorre na maioria dos cupratos supercondutores, vários estados quânticos bastante diferentes entre si emergem nesses sistemas, como pode ser visto no diagrama de fases generalizado  $T$  versus  $n$  mostrado na figura 1.7.



**Figura 1.7:** Diagrama de fases generalizado temperatura  $T$  versus conteúdo de lacunas  $n$  dos materiais supercondutores de alta temperatura crítica. AF refere-se à ordem antiferromagnética de longo alcance que se estabelece abaixo da temperatura de Néel  $T_N$ . A linha  $T_c$  demarca a região do diagrama na qual supercondutividade com simetria de onda  $d$  é induzida [17].

Para baixas concentrações de lacunas, a ordem antiferromagnética (AF) de longo alcance é observada. O aumento da concentração de lacunas suprime a temperatura de Néel  $T_N$  e induz a supercondutividade. Porém, o aumento dos portadores de carga não dá origem imediatamente a um estado basicamente magnético ou supercondutor, mas sim a um regime intermediário, no qual se tem um estado magnético desordenado usualmente descrito como regime de *spin-glass* (SG). Este regime separa o domínio AF da fase supercondutora [17].

Uma vez estabelecida a fase supercondutora, a  $T_c$  segue uma dependência parabólica com a concentração de lacunas  $n$  nos planos de Cu-O<sub>2</sub>, aumentando de zero até um valor

máximo,  $T_{c,máx}$ , que ocorre para uma dopagem ótima  $n_{opt}$ . Para uma concentração de lacunas menor que a concentração ótima, diz-se que o sistema é subdopado. Para concentração de lacunas maiores que  $n_{opt}$ , diz-se que o sistema é superdopado.

Acima da parábola (fase normal), observa-se usualmente para dopagens ótimas uma dependência linear da resistividade com a temperatura em uma ampla faixa de temperaturas [18, 19]. Este comportamento parece estar em contradição com as previsões da teoria para um líquido de Fermi, para o qual a dependência da resistividade é dada por  $\rho = \rho_0 + AT^2$  [20]. Por isso, em 1989, Varma e col. [21] chamaram esta fase de “estranho metal”.

Um aspecto intrigante e ainda pouco compreendido nos cupratos supercondutores é a existência de pares de Cooper pré-formados acima de  $T_c$ , e persistentes abaixo de  $T_c$ . Esta fase recebe o nome de *pseudogap*. Este regime pode ser observado por medidas de calor específico. Sua magnitude é grande na região subdopada e diminui drasticamente com o aumento do nível de dopagem [22, 23].

Desenvolver uma teoria unificada que descreva toda a riqueza de fases do diagrama do cupratos representa, sem dúvida, um dos maiores desafios da física da matéria condensada.

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

O composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  foi descoberto em 1987 por Paul Chu e col. [5]. Este sistema apresenta uma  $T_c$  em torno de 92 K, que está acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido ( $\sim 77\text{K}$ ), o qual justifica o grande interesse despertado por este material. Dentre os cupratos supercondutores, o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é dos materiais mais investigados devido, em parte, à alta reprodutibilidade de suas propriedades físicas, comparativamente aos demais cupratos.

#### 1.3.1 Estrutura cristalina

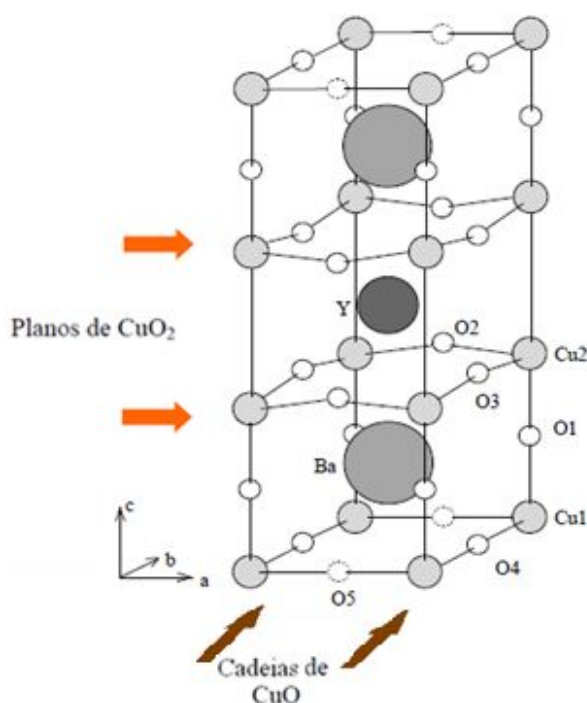
Os cupratos possuem uma estrutura cristalina complexa, na qual a supercondutividade está relacionada à presença dos planos de  $\text{Cu-O}_2$ . O conhecimento da estrutura cristalina e da disposição dos átomos é de fundamental importância para a compreensão das propriedades destes sistemas.

O composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  assume duas simetrias estruturais. A primeira é a fase tetragonal não-supercondutora que ocorre em temperaturas  $T > 500^\circ\text{C}$  e para baixos

conteúdos de oxigênio ( $\delta > 0.65$ ). A outra simetria estrutural corresponde à fase ortorrômbica, observada em temperaturas  $T < 500$  °C e com um conteúdo de oxigênio  $x = 7 - \delta \geq 6.35$ . Esta é a fase responsável pela supercondutividade. Os valores típicos dos parâmetros de rede são:  $a = 3.82$  Å,  $b = 3.89$  Å e  $c = 11.68$  Å [2, 24].

A cela unitária do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  apresenta dois planos de condução  $\text{Cu-O}_2$ , nos quais o estado supercondutor se estabelece. Estes planos são separados por um átomo de ítrio. Acima e abaixo de cada plano de condução temos um plano de  $\text{Ba-O}$ , onde cada átomo de bário é compartilhado por quatro átomos de oxigênio, conforme mostra a figura 1.8. Finalmente, nos extremos superior e inferior da cela unitária estão as cadeias de  $\text{Cu-O}$ , que apresentam deficiência em oxigênio e formam o reservatório de cargas do sistema. A distância entre dois planos de condução é da ordem de 3.4 Å. Uma estrutura de duplos planos de  $\text{Cu-O}_2$  está separada da estrutura seguinte por uma distância de 8 Å, entre as quais se encontra uma sequência de dois planos de  $\text{Ba-O}$  e cadeias de  $\text{Cu-O}$ .

Conforme pode ser observado na figura 1.8, os planos  $\text{Cu-O}_2$  apresentam uma angulação entre os átomos  $\text{Cu}(2)\text{-O}(2,3)\text{-Cu}(2)$ . De acordo com Chmaissem e col. [25], existe uma forte relação entre este ângulo e a  $T_c$  nos compostos  $\text{RBA}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (R= elemento terra rara).



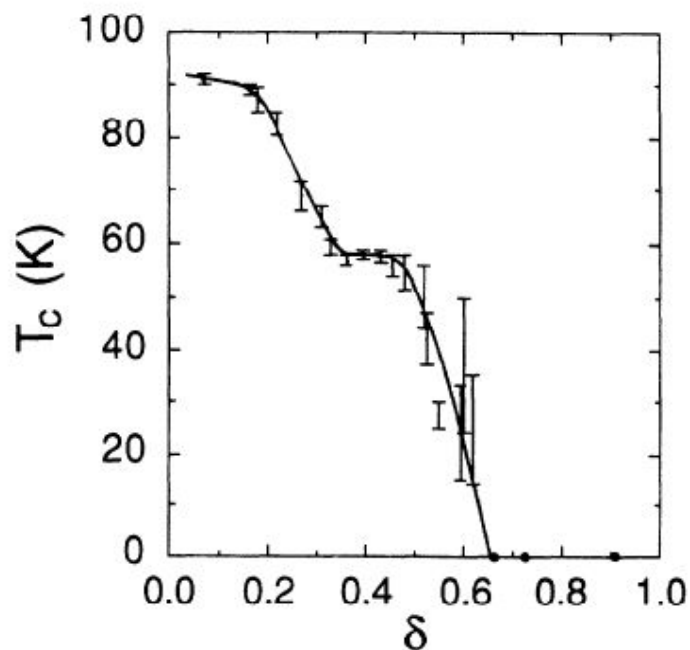
**Figura 1.8:** Estrutura cristalina ortorrômbica do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Figura adaptada da referência [26].

Entretanto, conhecer a estrutura cristalina ideal não é suficiente. Defeitos tais como falhas de empilhamento, maclas, vacâncias, ocupação de sítios da rede por elementos estranhos, entre outros, são bastante frequentes, provocando alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, variações nas propriedades físicas e mecânicas destes materiais. Estes defeitos são inerentes à própria estrutura, sendo alguns deles inevitáveis [27].

Os defeitos podem ser classificados em três escalas: microscópica, mesoscópica e macroscópica. As vacâncias de oxigênio são defeitos que ocorrem em uma escala microscópica, enquanto que as maclas, as falhas de empilhamento e as deslocções dos planos ocorrem em uma escala mesoscópica. As maclas têm sua origem na transição tetragonal-ortorrômbica e consistem na inversão dos eixos cristalográficos  $a$  e  $b$ . Na escala macroscópica temos os poros, precipitados e as fronteiras de grãos [28].

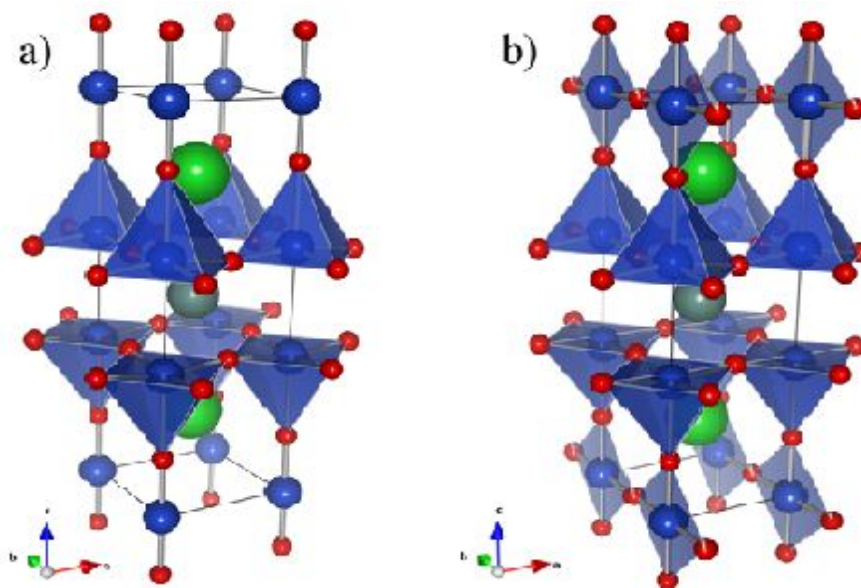
### 1.3.2 O Comportamento da $T_c$ : o modelo de transferência de cargas

As propriedades físicas do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  são fortemente dependentes da concentração e distribuição do conteúdo de oxigênio na célula unitária. A relação entre a temperatura crítica e a deficiência de oxigênio  $\delta$  foi estudada em detalhes por Jorgensen e col. [29]. A figura 1.9 mostra a curva de  $T_c$  em função do desvio estequiométrico ( $\delta$ ) de oxigênio. Comumente os autores referem-se à existência de dois platôs no gráfico da  $T_c$  versus o conteúdo de oxigênio  $\delta$ . Mas, segundo Jorgensen e col. [29], no intervalo  $0 < \delta < 0.15$ , comumente referido como um platô, a  $T_c$  varia ligeiramente com o conteúdo de oxigênio. No entanto, para  $0.3 < \delta < 0.5$ , correspondendo a  $T_c$  de aproximadamente 60 K, a temperatura crítica permanece constante. Este comportamento é explicado pelo modelo de transferência de cargas.



**Figura 1.9:** Comportamento da temperatura crítica  $T_c$  em função do conteúdo de oxigênio do composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [29].

Para conteúdos de oxigênio  $\delta \geq 0.65$  a estrutura do composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  é tetragonal (figura 1.10 (a)). À medida que átomos de oxigênio são inseridos ao longo do eixo  $b$  da estrutura tetragonal, esta se distorce e assume a forma ortorrômbica (figura 1.10 (b)).

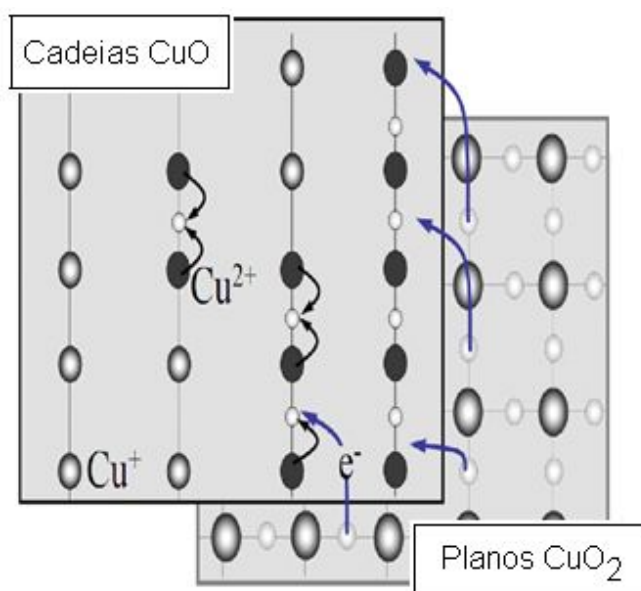


**Figura 1.10:** Célula unitária do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  na fase (a) tetragonal e (b) ortorrômbica [26].



A partir da ligação de um íon de cobre com dois átomos de oxigênios são formadas as cadeias de Cu-O. Essas cadeias são paralelas entre si e não possuem ligação umas com as outras. Devido à formação de cadeias de Cu-O, toda a região que circunda os íons de bário fica desbalanceada eletricamente. Esse desbalanceamento faz com que essa região retire elétrons dos planos de Cu-O<sub>2</sub> que existem acima e abaixo do íon de ítrio. Desse modo, a adição de átomos de oxigênio na estrutura cria lacunas nos planos de Cu-O<sub>2</sub>, que são os portadores de carga nesse tipo de material [2, 17]. O aumento do conteúdo de oxigênio ocasiona, portanto, um aumento do número de portadores de carga.

A evolução da valência do cobre com a variação do oxigênio é mostrada na figura 1.11 [17]. Para o composto parente YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6</sub> ( $\delta = 1$ ), não há nenhum oxigênio nas cadeias lineares, sendo estas formadas apenas por Cu<sup>1+</sup>. Quando então um átomo de oxigênio é inserido entre dois sítios de cobre, ocorre inicialmente uma mudança de valência do íon de Cu<sup>1+</sup> para Cu<sup>2+</sup>, mas não há nenhuma transferência de cargas para os planos de Cu-O<sub>2</sub>. Quando um segmento de cadeia com pelo menos dois átomos de oxigênio é formado, começa a ocorrer a transferência de elétrons dos planos para as cadeias. O lado direito da figura nos mostra as cadeias de Cu-O já formadas, apresentando um padrão ordenado, com valores específicos do conteúdo de lacunas nos planos e mínima desordem [17].



**Figura 1.11:** Um oxigênio é inserido entre dois sítios de cobre pertencentes a uma cadeia linear de cobre, fazendo com que ocorra a mudança da valência do íon de Cu<sup>+</sup> para Cu<sup>2+</sup>. Esta inserção não induz nenhuma transferência de cargas para os planos de Cu-O<sub>2</sub>. Para que comece a ocorrer essa transferência, é necessário que um segmento da cadeia com pelo menos dois átomos de oxigênio seja formado. O lado direito da figura nos mostra cadeias completas, formando um padrão ordenado, com valores específicos do conteúdo de lacunas nos planos e mínima desordem [17].

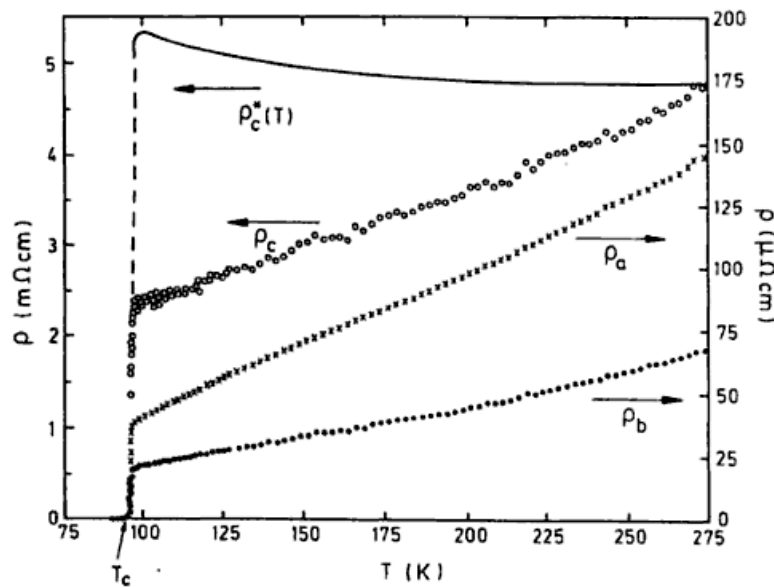
Para  $\delta = 0$  têm-se as cadeias de Cu-O completamente cheias, o que corresponde a uma ligeira superdopagem dos planos (com  $T_c$  cerca de 1 K menor que para a dopagem ótima). Quando  $\delta = 0.5$  uma alternância entre cadeias cheias e vazias pode ser formada e corresponde a uma situação de subdopagem com um pseudogap bem definido. Mas para  $0.5 < \delta < 0.3$ , o oxigênio adicionado entre as cadeias não dopa os planos, uma vez que segmentos de cadeia com pelo menos dois átomos de oxigênio não são formados, o que explica o platô em 60 K [29].

Como a temperatura de transição varia substancialmente com o número de portadores de carga nos planos de Cu-O<sub>2</sub>, costuma-se utilizar a  $T_c$  como parâmetro para estimar o conteúdo de oxigênio das amostras.

### 1.3.3 O comportamento resistivo no estado normal ( $T > T_c$ )

As medidas de resistividade elétrica no estado normal ( $T > T_c$ ) do sistema YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  revelam a forte anisotropia na condutividade elétrica ao longo dos eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$  e  $c$ . Este comportamento deve-se principalmente à estrutura cristalina deste sistema, onde temos os planos condutores Cu-O<sub>2</sub> ao longo do plano  $ab$  e, ao longo do eixo  $c$ , planos de condução intercalados por planos de baixa condutividade.

A figura 1.12 mostra o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para um monocristal de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  de excelente qualidade [30]. A resistividade ao longo dos eixos  $a$  e  $b$  exibem um comportamento do tipo metálico ( $d\rho_{ab}/dT > 0$ ) acima de  $T_c$ . Já o comportamento da resistividade ao longo do eixo  $c$  depende fortemente da dopagem. Em monocristais de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  otimamente dopados ( $7 - \delta \sim 6.93$ ) a resistividade  $\rho_c$  exibe um comportamento linear até valores próximos de  $T_c$ . Nestes casos, a anisotropia da resistividade é  $\rho_c/\rho_{ab} \sim 30-75$  à temperatura ambiente. Para amostras levemente subdopadas,  $\rho_c(T)$  exibe um comportamento do tipo semiconductor até próximo de  $T_c$ , caindo então a zero quando a amostra transiciona ao estado supercondutor.



**Figura 1.12:** Comportamento anisotrópico da resistividade elétrica ao longo dos eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  de um monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [30]. A curva  $\rho_c^*(T)$  refere-se à medida de resistividade elétrica ao longo do eixo  $c$  para uma amostra subdopada.

Para amostras otimamente dopadas e de boa qualidade, a resistividade elétrica nas direções  $a$ ,  $b$  e  $c$  varia linearmente com a temperatura:

$$\rho = \rho_0 + aT \quad (1.1)$$

onde a resistividade residual  $\rho_0$  é obtida através da extrapolação da curva da resistividade à temperatura nula, e  $a$  é uma constante que depende das características da amostra. O valor da resistividade no estado normal depende fortemente da distribuição de granularidade na amostra [27].

### 1.3.4 A transição resistiva

Nos supercondutores convencionais a  $T_c$  separa abruptamente as regiões normal e supercondutora. O mesmo não ocorre para os supercondutores de alta temperatura, uma vez que a transição resistiva se revela mais arredondada. As flutuações térmicas dão origem ao surgimento temporário de pares de Cooper quando o material se encontra a uma temperatura superior a  $T_c$ . Esses pares evanescentes, com tempo de vida finito, podem ser acelerados por

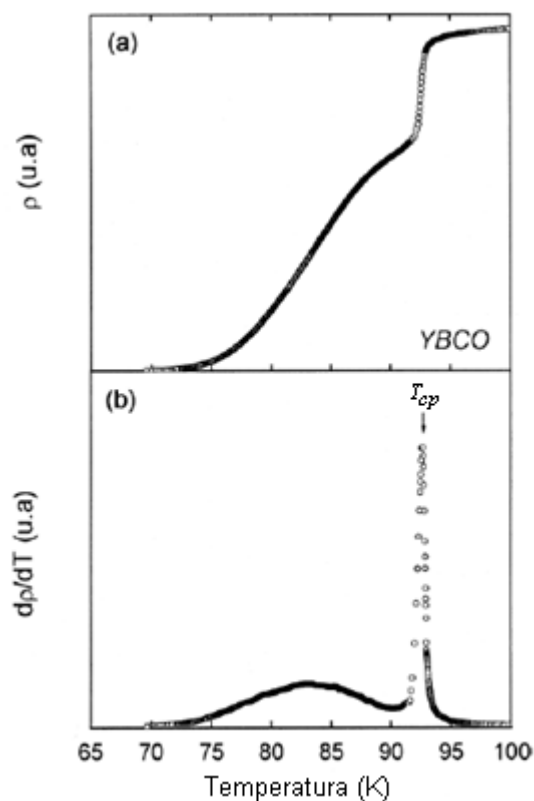
um campo elétrico sem sofrerem espalhamento, o que resulta em gradativos aumentos na condutividade elétrica do material à medida que a temperatura da amostra se aproxima de  $T_c$ . O excesso de condutividade  $\Delta\sigma$  ocasionado pelas flutuações supercondutoras aumenta conforme o material é resfriado em direção ao estado supercondutor, dando origem aos arredondamentos observados nas curvas de resistividade próximo à transição.

Nos HTSC as altas temperaturas críticas, somadas aos pequenos comprimentos de coerência ( $\xi$ ) e à elevada anisotropia, possibilitam a observação de efeitos de flutuações em um amplo intervalo de temperatura em torno de  $T_c$ . Valores típicos do comprimento de coerência no  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  são  $\xi_c = 1.5\text{-}3 \text{ \AA}$  para o eixo  $c$  e  $\xi_{ab} = 14 \pm 2 \text{ \AA}$  para o plano  $ab$  [31-33].

Nos supercondutores convencionais, devido aos baixos valores de  $T_c$  e aos grandes comprimentos de coerência, os efeitos de flutuações térmicas são muito menos significativos. Além disso, o intervalo de temperaturas dominado por flutuações termodinâmicas em torno da temperatura crítica é extremamente estreito, sendo de difícil acesso experimental.

Existem modelos teóricos para avaliarem a paracondutividade, ou excesso de condutividade, gerada pelas flutuações termodinâmicas [34, 35]. Esses modelos estão fundamentados principalmente nas flutuações da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor. Entretanto, os cupratos supercondutores são sistemas inomogêneos, do tipo granular, de forma que a aproximação ao estado de resistência nula é dominada por processos resistivos no transporte de corrente através dos grãos supercondutores.

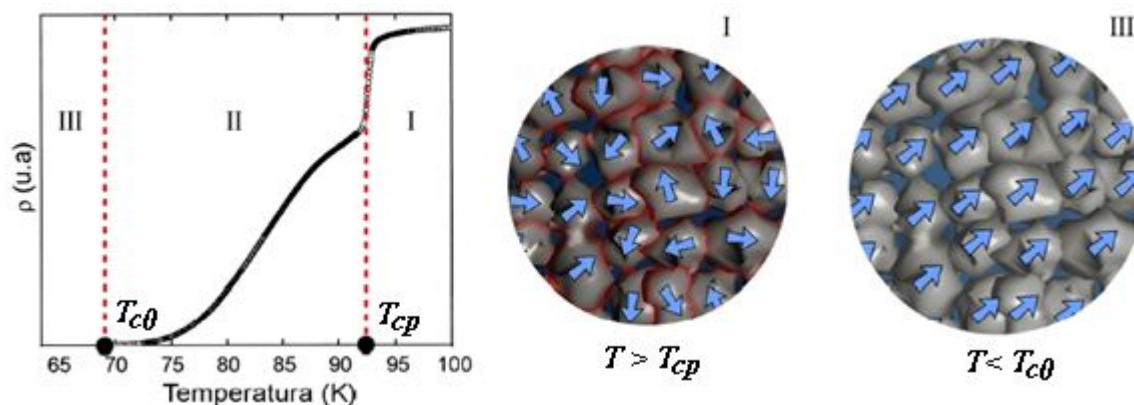
A figura 1.13 mostra os detalhes da transição do estado normal para o estado supercondutor de uma amostra policristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [36]. No painel (a) é mostrada a curva da resistividade em função da temperatura, e no painel (b) é apresentada a curva da derivada da resistividade em relação à temperatura,  $dp/dT$ . A presença de dois picos na curva  $dp/dT$  indica que a transição resistiva é um processo que ocorre em duas etapas. Em temperaturas acima de  $T_{cp}$ , que corresponde à posição do máximo pronunciado em  $dp/dT$ , a supercondutividade é estabelecida em regiões delimitadas da amostra, genericamente denominadas de grãos. Em temperaturas inferiores a  $T_{cp}$ , um estado com coerência de longo alcance é atingido via ativação térmica de ligações fracas entre os grãos. A temperatura  $T_{cp}$  serve, portanto, como uma temperatura de referência que representa um limite inferior para a ocorrência de flutuações na amplitude do parâmetro de ordem.



**Figura 1.13:** Comportamento (a) da resistividade elétrica  $\rho(T)$  e (b) da derivada da resistividade  $d\rho/dT$  no intervalo de temperaturas em torno de  $T_c$  para uma amostra policristalina de YBCO [36].

O comportamento típico da transição resistiva de uma amostra policristalina está representado na figura 1.14. Em temperaturas mais elevadas, correspondentes à região normal (I), a supercondutividade estabelece-se dentro dos grãos (transição intragranular). Nesse momento as fases do parâmetro de ordem de cada grão encontram-se descorrelacionadas, como podemos ver na representação esquemática da figura [36]. O máximo secundário em  $d\rho/dT$  identifica uma região (II) na qual as fases dos parâmetros de ordem dos grãos supercondutores vão se tornando correlacionadas através da ativação de ligações fracas entre os grãos. Este estado é chamado de paracoerente.

Finalmente, com a queda da temperatura abaixo de  $T_{c0}$ , ocorre uma transição intergranular, na qual a fase do parâmetro de ordem de todos os grãos assume uma coerência de longo alcance (região III). Em  $T_{c0}$  se estabelece, então, um estado de resistência nula chamado de coerente.



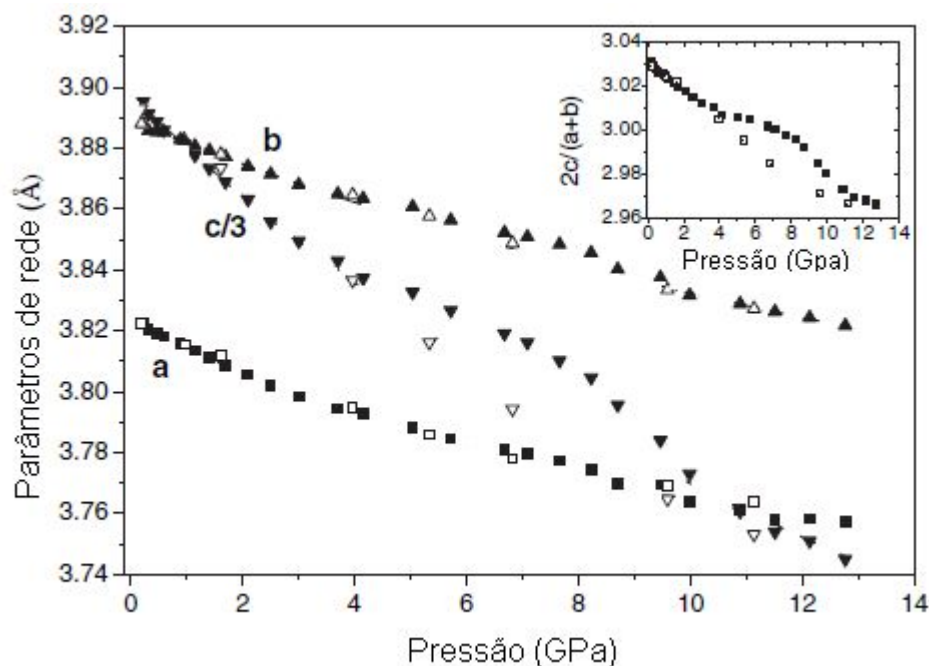
**Figura 1.14:** Etapas de uma transição resistiva para uma amostra policristalina de YBCO, na qual uma transição paracoerente-coerente é observada. O gráfico  $\rho \times T$  é adaptado de [36]. Os números I, II e III ilustram as regiões da transição. A direção das setas azuis representa a fase do parâmetro de ordem, e as regiões avermelhadas no círculo II representam as ligações fracas nos contornos de grão.

## 1.4 Efeitos de pressão

A seguir serão discutidos os efeitos causados pela aplicação de pressão hidrostática no sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Discutiremos os efeitos induzidos na estrutura cristalina e nas propriedades elétricas deste sistema nas fases normal e supercondutora.

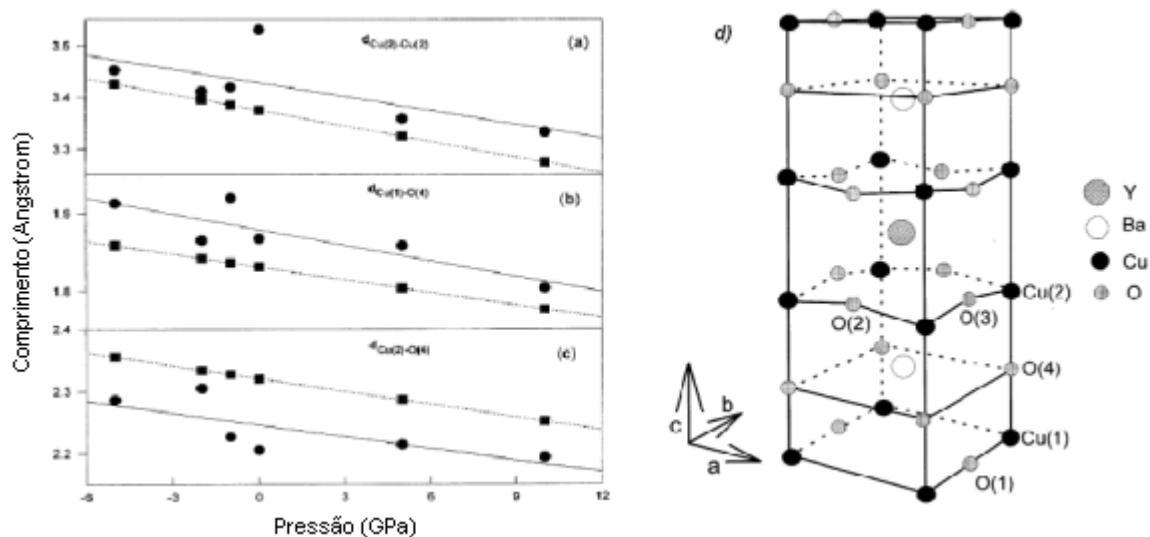
### 1.4.1 Propriedades estruturais do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A pressão é um dos parâmetros termodinâmicos que afeta as propriedades normais e supercondutoras dos cupratos supercondutores. A aplicação de pressão hidrostática ocasiona uma diminuição dos parâmetros de rede, sendo que ocorre uma maior variação do parâmetro de rede  $c$ , caracterizando uma compressibilidade anisotrópica [37]. A figura 1.15 apresenta a variação dos parâmetros de rede versus a pressão hidrostática determinada à temperatura  $T = 293$  K, por medidas de difração de raios-x por dispersão em ângulo, utilizando radiação síncrotron. A dependência da ortorrômbicidade do sistema, definida como  $2c/(a+b)$ , em função da pressão aplicada é mostrada no inset da figura [37]. Para a aplicação de pressão foi utilizada uma célula de diamante do tipo bigorna. Uma mistura de metanol e etanol 4:1 foi usada como líquido transmissor de pressão.



**Figura 1.15:** Evolução dos parâmetros de rede ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) em função da pressão hidrostática ( $T=293$  K) de um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  determinados por medidas de difração de raios-x por dispersão em ângulo, utilizando radiação sincrotron. Inset: variação da ortorrômbicidade do sistema em função da pressão. Os símbolos fechados correspondem à aplicação da pressão, enquanto que os símbolos abertos referem-se aos dados obtidos a partir de medidas relaxando a pressão. Figura adaptada da ref. [37].

De acordo com um estudo de difração de nêutrons [38] as principais mudanças estruturais induzidas pela aplicação de pressão ocorrem nas distâncias das ligações Cu(1)-O(4) e Cu(2)-O(4). Com base em dados experimentais encontrados na literatura, Khosroabadi e col. [39] realizaram um estudo teórico sobre as mudanças induzidas por pressão na estrutura do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Os resultados deste trabalho estão resumidos na figura 1.16(a) que mostra a variação das distâncias Cu(1)-O(4), Cu(2)-O(4) e Cu(2)-Cu(2), com a aplicação de pressão. O estudo mostra que a distância entre os átomos de Cu(2) dos planos e Cu(1) das cadeias diminui e, portanto, os planos Cu-O<sub>2</sub> afastam-se uns dos outros. Por esta razão ocorre uma redistribuição da densidade de cargas eletrônicas no sistema devido a um aumento do número de lacunas nos planos de Cu-O<sub>2</sub>.

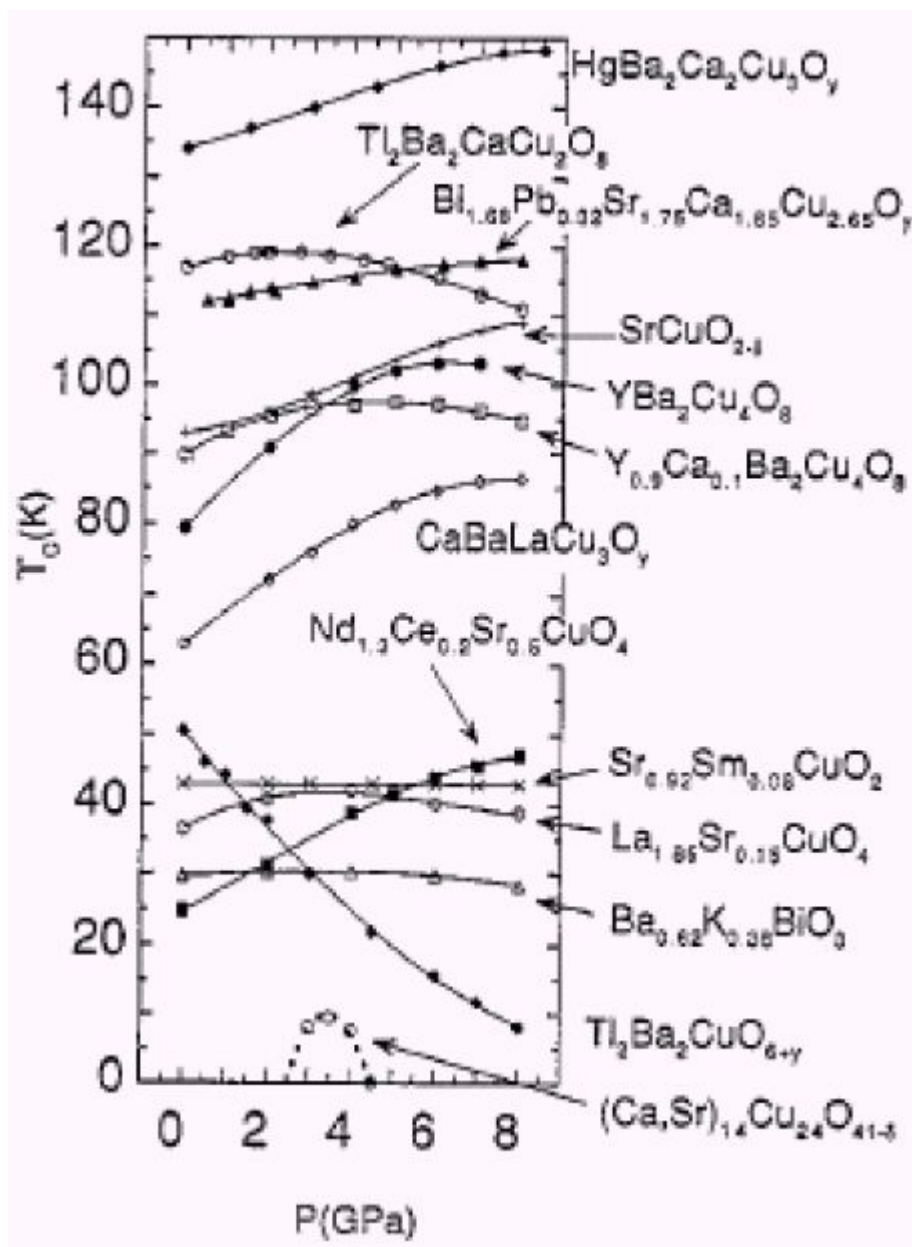


**Figura 1.16:** Variação da distância entre (a) os planos de Cu-O<sub>2</sub>; (b) Cu(1) e O(4); (c) Cu(2) e O(4) antes (quadrados) e depois (círculos) da relaxação iônica. (d) Disposição atômica do YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [39].

### 1.4.2 Propriedades elétricas do YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>

A aplicação de pressão externa afeta fortemente as propriedades dos estados normal e supercondutor dos cupratos [40, 41]. A figura 1.17 mostra o comportamento da temperatura crítica  $T_c$  em função da pressão para uma série de cupratos supercondutores. Com exceção do composto Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>6+y</sub>,  $T_c(P)$  inicialmente aumenta com a pressão e passa por um valor máximo em pressões mais elevadas. Os valores da máxima temperatura crítica e da pressão na qual ela ocorre dependem do material em questão.





**Figura 1.17:** Variação de  $T_c$  com a pressão para vários cupratos supercondutores [42].

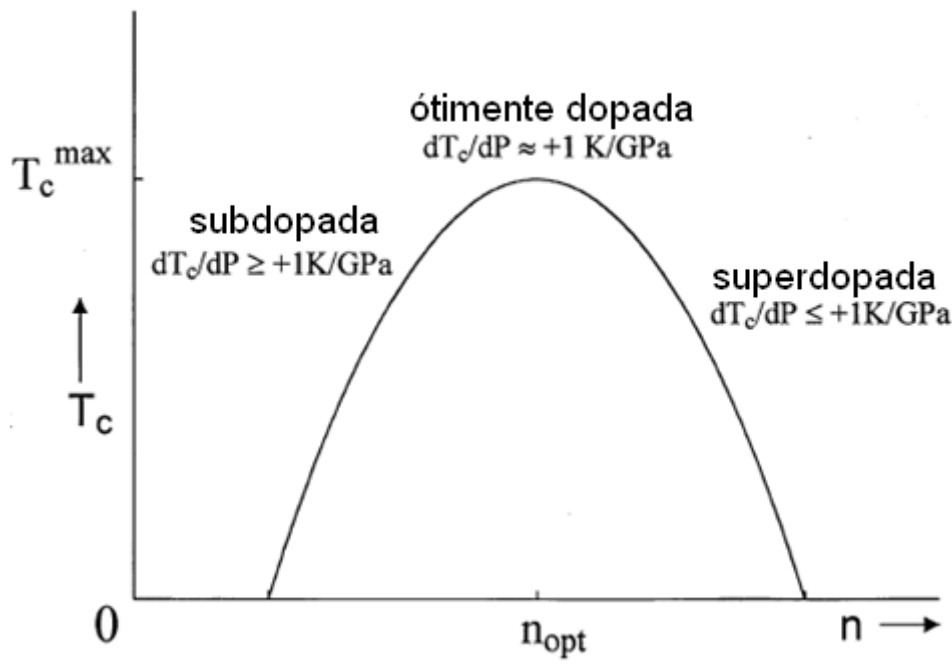
Nos cupratos supercondutores, a taxa de variação da  $T_c$  depende da concentração de portadores de carga. O comportamento geral está resumido na figura 1.18 [43]. Para amostras subdopadas, a taxa de variação  $dT_c/dP \geq 1$  K/GPa, para amostras com dopagem ótima,  $dT_c/dP \approx 1$  K/GPa e, finalmente, para amostras superdopadas,  $dT_c/dP \leq 1$  K/GPa.

Um estudo de pressão realizado por Vovk e col. [44] em monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes conteúdos de oxigênio confirma estes valores. Os resultados de Vovk, obtidos a partir de medidas de resistência elétrica ao longo do plano-*ab*, revelaram que a aplicação de pressão induz um aumento da temperatura crítica com taxas de variação  $dT_c/dP$  da ordem de

6.3-8.5 K/GPa para amostras com menor conteúdo de oxigênio, excedendo substancialmente valores obtidos para a amostra com maior concentração de oxigênio, para as quais  $dT_c/dP \approx 1.2$  K/GPa.

Acredita-se que a aplicação de pressão altera a concentração de lacunas nos planos de condução através da transferência de elétrons dos planos de condução para as camadas reservatório de cargas, causando um aumento da  $T_c$ . Este modelo é conhecido como PICT (*Pressure Induced Charge Transfer*) [38, 45]. De acordo com a figura 1.18, para amostras otimamente dopadas ( $n = n_{opt}$ ), ou seja, para as quais  $T_c$  é máximo, teríamos:

$$\frac{dT_c}{dP} = \left( \frac{dT_c}{dn} \right) \left( \frac{dn}{dP} \right) = 0. \quad (1.2)$$



**Figura 1.18:** Dependência da  $T_c$  com o conteúdo de portadores de carga para os óxidos supercondutores [43].

Porém, observa-se experimentalmente um incremento de  $T_c$  com a pressão para amostras com conteúdo ótimo de portadores. Deste modo, o aumento da  $T_c$  não pode ser atribuído unicamente a um mecanismo de transferência de cargas, mas sim a dois mecanismos distintos:

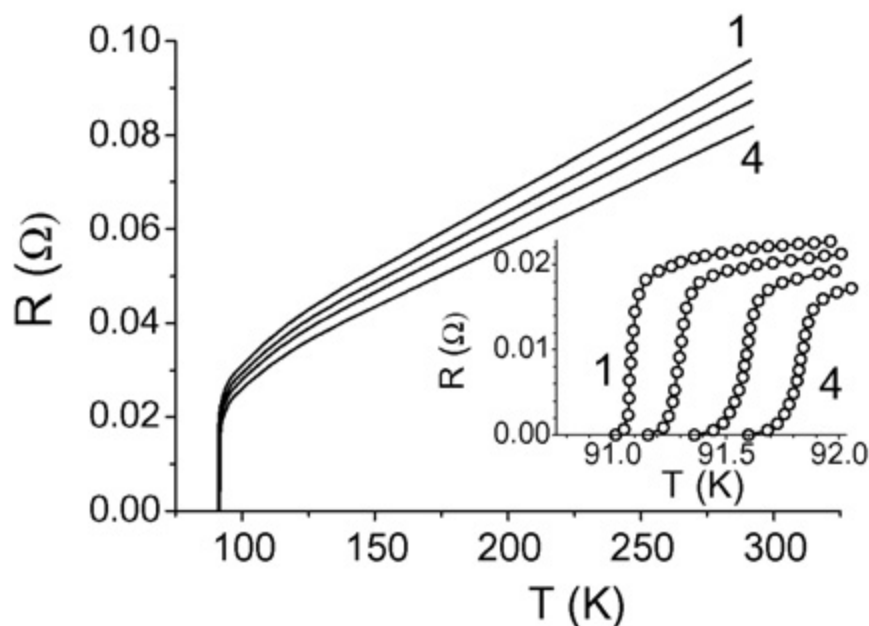
$$\frac{dT_c}{dP} = \left( \frac{dT_c}{dP} \right)^{intrinsic} + \left( \frac{dT_c}{dn} \right) \left( \frac{dn}{dP} \right). \quad (1.3)$$

O primeiro termo consiste de uma variação intrínseca da  $T_c$  com a pressão (chamado de termo intrínseco) de origem desconhecida, mas provavelmente relacionada a mudanças estruturais, enquanto que o segundo termo consiste de uma contribuição devido à transferência de cargas induzidas por pressão (PICT).

O trabalho de Wijngaarden e col. [46] propõe um cenário geral para explicar a evolução de  $T_c(P)$  nos cupratos. A pressão tem como efeito aproximar os blocos dos planos Cu-O<sub>2</sub>, promovendo um aumento da dopagem de lacunas. Se os planos de Cu-O<sub>2</sub> estão originalmente subdopados, ocorre um aumento de  $T_c$ . Porém, se os planos encontram-se superdopados, a  $T_c$  decresce. Ao mesmo tempo, um efeito intrínseco, possivelmente relacionado a uma compressão do eixo- $a$ , produz um acréscimo em  $T_c$ . A  $T_c$  resultante do composto é determinada pela soma desses efeitos nas várias camadas de Cu-O<sub>2</sub>. De fato, um estudo experimental [47] mostra uma clara correlação entre  $T_c$  e a variação de  $a$ , também prevista em um trabalho teórico [48]. Experimentos de expansão térmica e compressão uniaxial indicam que a compressão dos planos é importante para definir  $T_c(P)$  [48].

Por outro lado, a dopagem está intimamente relacionada ao parâmetro de rede  $c$  [46]. O trabalho de Meingast e col. [49] mostra que  $dT_c/da$  e  $dT_c/db$  são pouco afetados pela dopagem, enquanto  $dT_c/dc$  é grande para as amostras subdopadas e aproximadamente nula para amostras otimamente dopadas.

A aplicação de pressão também afeta fortemente as propriedades do estado normal dos cupratos supercondutores. Para amostras otimamente dopadas, na forma policristalina [50] ou monocristalina [44], a resistividade elétrica diminui com taxas entre -10% e -20% GPa<sup>-1</sup>. O comportamento elétrico típico exibido pelo YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  sob pressão hidrostática é mostrado na figura 1.19 para uma amostra monocristalina com conteúdo ótimo de oxigênio [44].



**Figura 1.19:** Dependência da resistência elétrica para uma amostra monocristalina de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sob diferentes pressões aplicadas (curvas 1-4: 0, 2.5, 6.51 e 9.5 kbar, respectivamente) [44].

A taxa com que a resistividade  $\rho$  decresce com o aumento da pressão também depende do conteúdo de oxigênio na amostra. Estudos revelam que a maior variação  $d\rho/dP$  ocorre em amostras com menor teor de oxigênio [43, 44, 51, 52].

Ainda não se entende o forte efeito da pressão sobre a resistividade no estado normal dos cupratos, uma vez que a natureza das propriedades de transporte nos supercondutores de alta temperatura ainda não é clara. Tozer e col. [53] observaram que a resistividade planar de um monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  diminui com o aumento da pressão mesmo quando a temperatura crítica decresce após atingir o seu máximo valor, mostrando assim não haver uma correlação clara entre o sinal das variações de  $T_c$  e da resistividade com a pressão. Schilling [41] sugere que as propriedades que definem o comportamento da resistividade no estado normal devem ser, em parte, distintas daquelas responsáveis pela supercondutividade.

## 1.5 Efeitos de substituição química no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

### 1.5.1 Introdução

O número de portadores de cargas é um parâmetro que afeta fortemente as propriedades dos cupratos supercondutores. Este parâmetro pode ser modificado através da variação do conteúdo de oxigênio, aplicação de pressão externa ou, ainda, por substituição química. Dentre as mais estudadas, podemos citar as substituições nos sítios do Ba, do Cu e do Y.

As substituições de terras raras no sítio do  $\text{Y}^{3+}$  são substituições homovalentes. Diversos trabalhos [54-57] relatam que a substituição do Y no sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  pela maioria dos elementos terras-raras não provoca mudanças significativas nas propriedades supercondutoras deste composto. Na maioria dos casos, os momentos magnéticos dos íons terras-raras interagem fracamente com os planos de  $\text{Cu-O}_2$ . Sendo assim, estas substituições têm sido utilizadas como “sondas” para investigar experimentalmente as propriedades magnéticas dos planos de  $\text{Cu-O}_2$ . Uma pequena porcentagem de  $\text{Gd}^{3+}$  já permite a realização de experimentos de ressonância de spin eletrônico (ESR) [58], enquanto que a adição de  $\text{Yb}^{3+}$  possibilita estudos do efeito Mössbauer [59].

As substituições mais importantes no sítio do Cu são aquelas nas quais os átomos de cobre pertencentes aos planos  $\text{Cu-O}_2$  são parcialmente substituídos por metais magnéticos ou não magnéticos com configuração eletrônica do tipo  $3d$ , tais como o Ni e o Zn [60], por exemplo. A adição de íons metálicos  $3d$  suprime a temperatura crítica  $T_c$ , mas a taxa de decréscimo da temperatura depende do elemento específico em substituição ao cobre. Em especial, a adição de Zn deteriora fortemente as propriedades supercondutoras, sendo mais eficaz que qualquer outra impureza magnética.

Como o foco do presente trabalho são os efeitos induzidos pela adição de Ca no composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , nos concentraremos nos resultados reportados na literatura para o  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

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

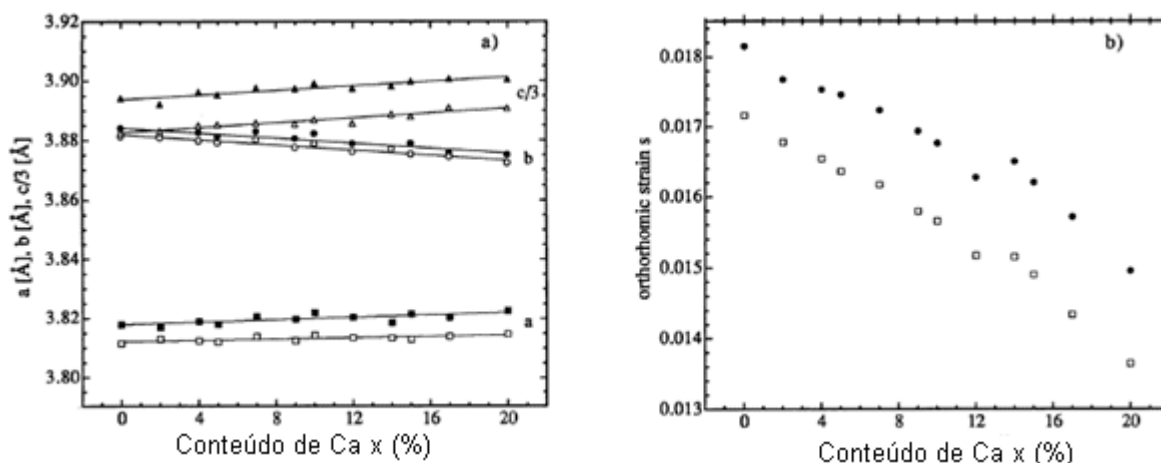
### 1.5.2.1 Aspectos estruturais

Estudos de difração de nêutrons [61, 62], de espectroscopia Raman [63] e difração de raios-x [63, 65, 66], indicam que o  $Ca^{2+}$  entra no sítio do  $Y^{3+}$  com uma solubilidade limite de 20%. Acima deste valor, o Ca começa a substituir também no sítio do  $Ba^{2+}$ .

Os resultados relacionados a aspectos estruturais do sistema Y123 com o aumento do teor de Ca são contraditórios. Em particular, não há um consenso quanto à variação do parâmetro de rede  $c$ . Alguns trabalhos relatam um aumento [64], um decréscimo [65], e até mesmo nenhuma mudança na variação de  $c$  com o teor de Ca [66, 67].

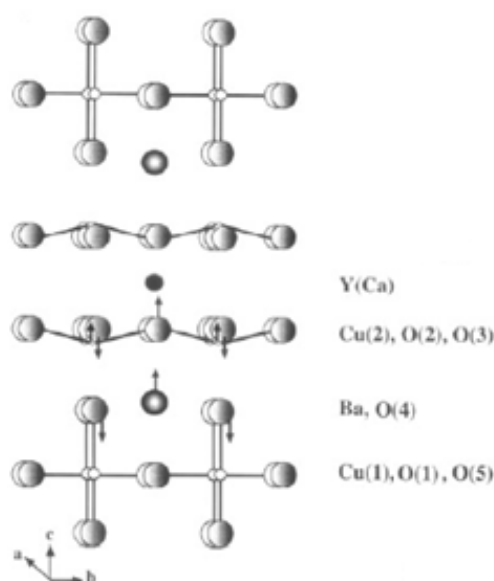
De acordo com a referência [66], os parâmetros de rede do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  permanecem invariantes com a adição de Ca, não sendo encontrada nenhuma mudança na ortorrômbicidade do sistema. Segundo os autores, o fato de não ter sido notada mudança no parâmetro de rede  $c$  evidencia que o  $Ca^{2+}$  substitui no sítio do  $Y^{3+}$  com mesmo raio iônico, ou seja, com coordenação seis ( $r = 1.0 \text{ \AA}$ ).

Este resultado é totalmente contrário às conclusões das referências [62, 68, 69]. Os autores argumentam que a substituição parcial de Ca no sítio do Y provoca uma diminuição do parâmetro  $b$  e um aumento dos parâmetros  $c$  e  $a$ , implicando na diminuição da ortorrômbicidade do sistema, conforme indica a figura 1.20 [62]. Neste caso, o aumento do eixo  $c$  é considerado como uma evidência de que o  $Ca^{2+}$  substitui no sítio do  $Y^{3+}$  ( $r = 1.02 \text{ \AA}$ ) com coordenação oito ( $r = 1.12 \text{ \AA}$ ), em vez de coordenação seis ( $r = 1.0 \text{ \AA}$ ). Segundo os autores [62], a incorporação de Ca na estrutura ortorrômbica do  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  induz um decréscimo na ocupação do sítio O(1) ao longo das cadeias e um aumento da ocupação do sítio O(5), resultando em uma redução do parâmetro de rede  $b$  e um aumento do parâmetro  $a$ .



**Figura 1.20:** (a) Parâmetros de rede do sistema  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , determinados por difração de raios-x à temperatura ambiente (símbolos fechados) e difração de nêutrons a 1.5 K (símbolos abertos). (b) Ortorrômbicidade do  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  determinada por difração de raios-x à temperatura ambiente (quadrados) e difração de nêutrons a 1.5 K (círculos) [62].

Além da variação dos parâmetros de rede, foram constatadas as seguintes mudanças nas distâncias interatômicas: uma diminuição das distâncias Cu(2)–Cu(2), Ba–O(2) e Ba–O(3), e um aumento das distâncias Y(Ca)–O(2) e Y(Ca)–O(3). Além disso, os átomos Cu(2) e O(3) são movidos em sentidos contrários, o que faz com que a distância Cu(2)–O(1) aumente, resultando nos deslocamentos atômicos mostrados na figura 1.21 [62].



**Figura 1.21:** Estrutura do  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . As setas indicam o sentido dos deslocamentos atômicos induzidos pela adição de  $Ca^{2+}$  em substituição ao  $Y^{3+}$  [62].

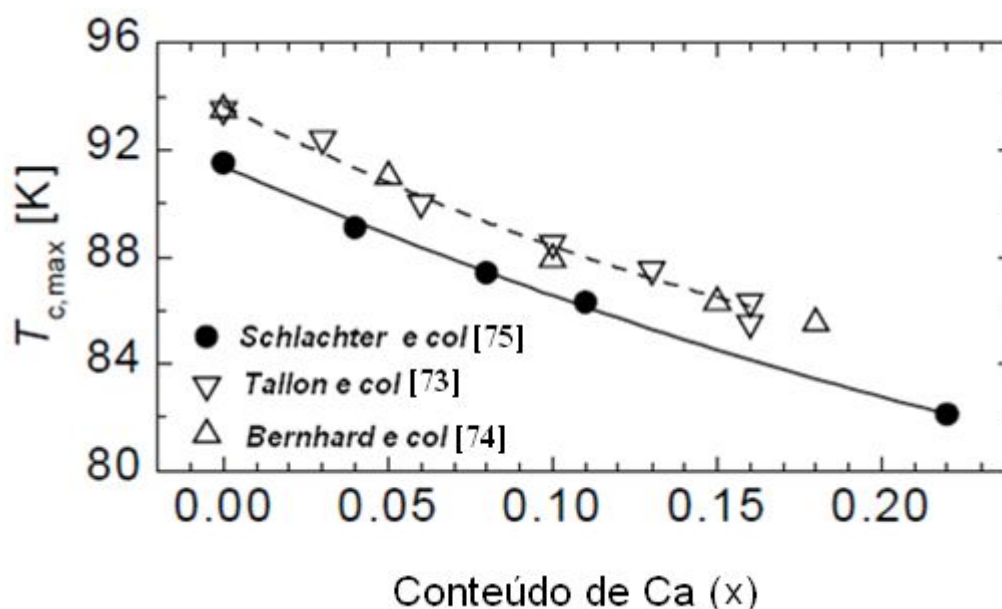
### 1.5.2.2 Propriedades elétricas

Conforme foi discutido anteriormente, a estequiometria de oxigênio é uma quantidade crucial para determinar a ocorrência ou supressão da supercondutividade no sistema  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , pois esta altera a concentração de lacunas nos planos de Cu-O<sub>2</sub>.

A substituição parcial de Ca<sup>2+</sup> no sítio do íon Y<sup>3+</sup> na família Y-Ba-Cu-O leva a diferentes efeitos. Enquanto que no Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> (“124”) a  $T_c$  pode aumentar para 90 K [70], no sistema Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15-δ</sub> (“247”) a substituição parcial de Ca no sítio do Y não tem nenhuma influência sobre a  $T_c$  [71].

No sistema YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ocorrem dois efeitos com a dopagem de Ca. A fase tetragonal, pobre em oxigênio ( $\delta = 1$ ), torna-se supercondutora com  $T_c \sim 50$  K [72]. Já para a fase ortorrômbica, a adição de Ca eleva a  $T_c$  em amostras com baixo conteúdo de oxigênio, enquanto que em amostras ricas em oxigênio a mesma adição suprime a temperatura crítica [67, 73].

A diminuição da  $T_{c,max}$  com a dopagem de Ca é semelhante para amostras policristalinas [73, 74] e monocristalinas [75]. Os resultados reportados nestes trabalhos estão resumidos na figura 1.22, a qual mostra o comportamento da temperatura crítica máxima,  $T_{c,max}$ , em função do conteúdo de Ca no sistema  $Y_xCa_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  [73-75].

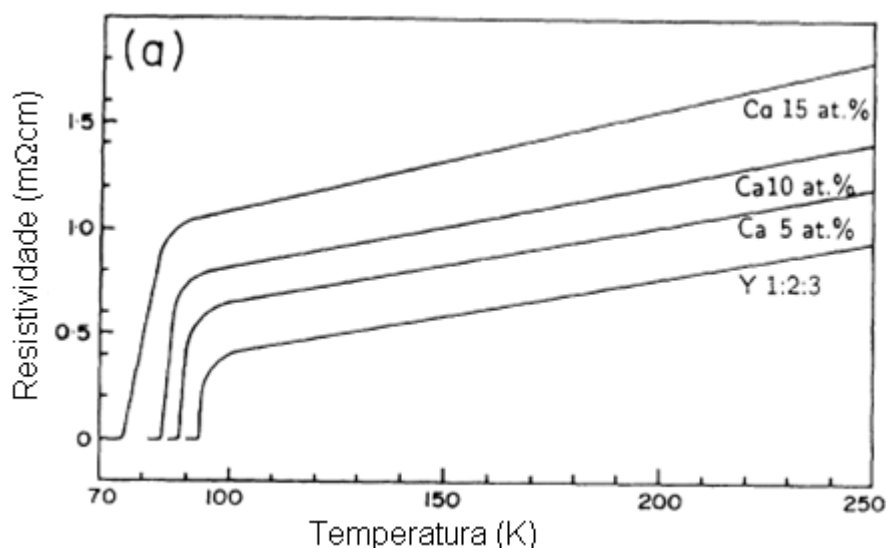


**Figura 1.22:** Temperatura crítica máxima ( $T_{c,max}$ ) em função do conteúdo de Ca no sistema  $Y_xCa_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Os símbolos abertos correspondem a amostras policristalinas [73, 74] em função do conteúdo efetivo de Ca. Os símbolos fechados referem-se a medidas de amostras monocristalinas [75] em função do conteúdo nominal de Ca.



Segundo Schlachter e col. [75] a diminuição da  $T_{c,máx}$  não pode ser atribuída a um efeito de tamanho de íons observado no sistema  $\text{R}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  [76]. Uma vez que o  $\text{Ca}^{2+}$  possui raio iônico maior que o íon  $\text{Y}^{3+}$ , seria esperado um aumento da  $T_{c,máx}$  com o aumento do teor de Ca, similar ao efeito induzido pela substituição de terras-raras. Segundo Merz e col. [77], a redução da  $T_{c,máx}$  deve-se a um teor reduzido de oxigênio nas cadeias de Cu-O no sistema  $\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  idealmente dopado.

Além da variação da temperatura crítica, as propriedades elétricas no estado normal também são afetadas pela adição de Ca. Neste caso, porém, o número de estudos dedicados ao assunto é bastante restrito [66, 78]. A figura 1.23 apresenta a resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra policristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes conteúdos de Ca [66].



**Figura 1.23:** Resistividade elétrica em função da temperatura para uma amostra policristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes conteúdos de Ca [66].

A supressão do estado supercondutor é acompanhada por um aumento da resistividade elétrica no estado normal. Segundo a referência [62], o íon de  $\text{Ca}^{2+}$  substitui no sítio do  $\text{Y}^{3+}$  preferencialmente com mesmo raio iônico, entrando assim com coordenação seis. Desta forma, são criadas vacâncias de oxigênio nos planos de Cu-O<sub>2</sub> adjacentes. Supondo que a supercondutividade resida nestes planos, a criação de desordem de oxigênio fará com que ocorra uma diminuição da temperatura crítica e da condutividade no  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  devido à adição de Ca.

## Capítulo 2 – Procedimento Experimental

### 2 - Introdução

O presente trabalho consiste em um estudo experimental sobre os efeitos de substituição química e pressão hidrostática na condutividade elétrica do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Foram realizadas medidas de resistividade elétrica DC em função da temperatura à pressão ambiente e em condições de pressão hidrostática aplicada em monocristais de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes conteúdos de Ca. Condições de pressão hidrostática foram estabelecidas com uma célula de pressão do tipo pistão-cilindro adaptada ao equipamento PPMS (*Physical Properties Measurement System*).

Nas seções seguintes serão descritos os procedimentos experimentais relacionados às diferentes etapas deste trabalho. Serão descritas, primeiramente, a síntese, caracterização estrutural e preparação das amostras para as medidas de resistividade elétrica. Na sequência, será apresentada a plataforma PPMS, equipamento utilizado nas medidas elétricas, e descrita em detalhes a técnica de altas pressões empregada neste trabalho. Será dada particular ênfase a este tópico, pois o desenvolvimento da célula de pressão e todos os procedimentos relacionados à implementação da técnica constituíram uma etapa crucial para realização do estudo proposto. Por fim, será descrito o procedimento adotado para a aquisição de um conjunto de medidas elétricas em condições de pressão externa aplicada.

### 2.1– As amostras investigadas

#### 2.1.1 – Síntese dos monocristais de $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

##### 2.1.1.1 - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 0$ )

O monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  foi sintetizado e cedido pelo Dr. Pascal Lejay do Centre des Recherches sur les Très Basses Températures, do C.N.R.S. de Grenoble. Esta amostra foi crescida de acordo com a técnica de fluxo [79]. A síntese partiu da mistura de pós

de alta pureza de  $Y_2O_3$  (99,99%),  $CuO$  (99,999%) e  $BaCO_3$  (99,999%). Os cristais foram crescidos num fluxo de  $BaCuO_2$  e  $CuO$ , em cadinho de ouro.

Os cristais foram extraídos mecanicamente do fluxo e tratados termicamente a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 15 dias numa atmosfera de  $O_2$  (99,9999%) com o objetivo de otimizar o conteúdo de oxigênio. O cristal escolhido para ser estudado apresenta o formato de uma pequena plaqueta de forma que a superfície maior é paralela ao plano cristalográfico *ab*.

### 2.1.1.2 – $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x = 0.01, 0.05$ e $0.10$ )

#### a) Crescimento

Os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  foram crescidos e cedidos pelo Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira do Instituto de Física e Matemática da UFPel. Eles foram crescidos pela técnica de auto-fluxo (“*flux-growth*”) [80, 81], a qual se caracteriza pelo crescimento de monocristais em temperaturas abaixo da fase líquida.

Os óxidos e carbonatos utilizados para o crescimento foram os seguintes:  $Y_2O_3$  (99.999%),  $CaO_3$  (99.999%),  $BaO_3$  (99.999%) e  $CuO$  (99.999%). Na primeira etapa os pós passaram separadamente por um tratamento térmico a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 horas com o objetivo de eliminar alguma umidade eventualmente presente. Os pós foram então pesados em uma balança com precisão de 0.01mg, sendo então misturados e macerados num almofariz de ágata até se obter uma mistura bem homogênea. As proporções escolhidas para os compostos precursores correspondem à estequiometria  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , onde  $x = 0.01, 0.05$  e  $0.1$ .

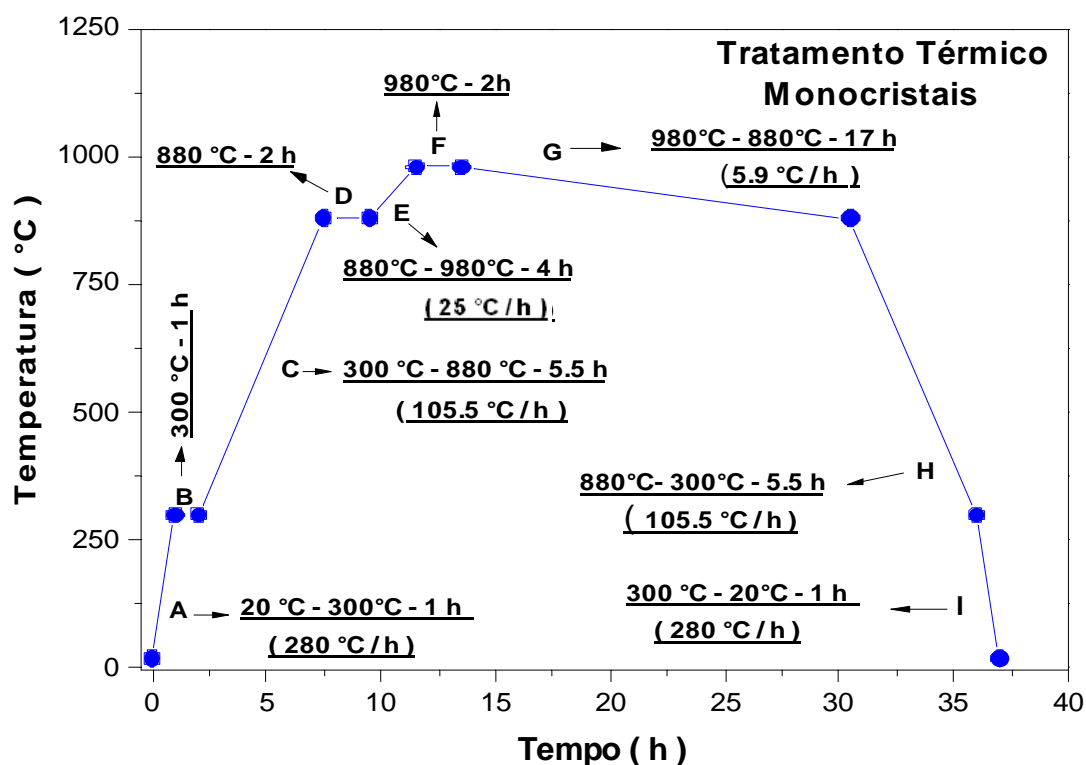
A mistura resultante foi então compactada sobre uma das laterais de um cadinho de zircônia estabilizada com ítrio, e este foi posicionado no forno com uma inclinação de aproximadamente  $20^\circ$  em relação à horizontal. A mistura deve permanecer na parte elevada do cadinho, tendo-se o cuidado para que o mesmo não fique exposto diretamente à radiação das resistências do forno, para evitar a evaporação excessiva do fluxo.

#### b) Tratamento térmico

A figura 2.1 ilustra o ciclo térmico adotado para o crescimento dos monocristais [80]. Inicialmente a temperatura é elevada até  $300\text{ }^\circ\text{C}$  (etapa A), permanecendo então por 1h (etapa B) para eliminação de possível umidade adquirida durante o processo de pesagem e

maceração. A etapa C caracteriza-se pela elevação da temperatura de 300 °C a 880 °C a uma taxa de 105.5 °C / h, durante a qual ocorre a queima total dos carbonatos. A temperatura é então mantida estabilizada em 880 °C por 2 h (etapa D). A lenta elevação da temperatura na etapa E, 880 °C – 980 °C, a uma taxa de 25 °C / h, proporciona a formação inicial do fluxo de BaO-CuO saturado de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CaO.

Na etapa F, a temperatura permanece estabilizada em 980 °C por duas horas. Nesta etapa ocorre a chamada dissolução iônica, ou seja, as soluções saturadas formadas na etapa anterior, onde o BaO e o CuO são os solventes e o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o CaO são os solutos. A formação da solução saturada ocorre à medida que a mesma escorre para a parte inferior do cadinho juntamente com o fluxo de CuO-BaO. A etapa G caracteriza - se por um resfriamento de 980 °C para 880 °C a uma taxa de 5.9 °C / h. É a etapa mais importante do processo de crescimento dos monocristais. Nesta etapa ocorre a evaporação parcial do fluxo e o surgimento dos centros de nucleação que dão origem aos monocristais.

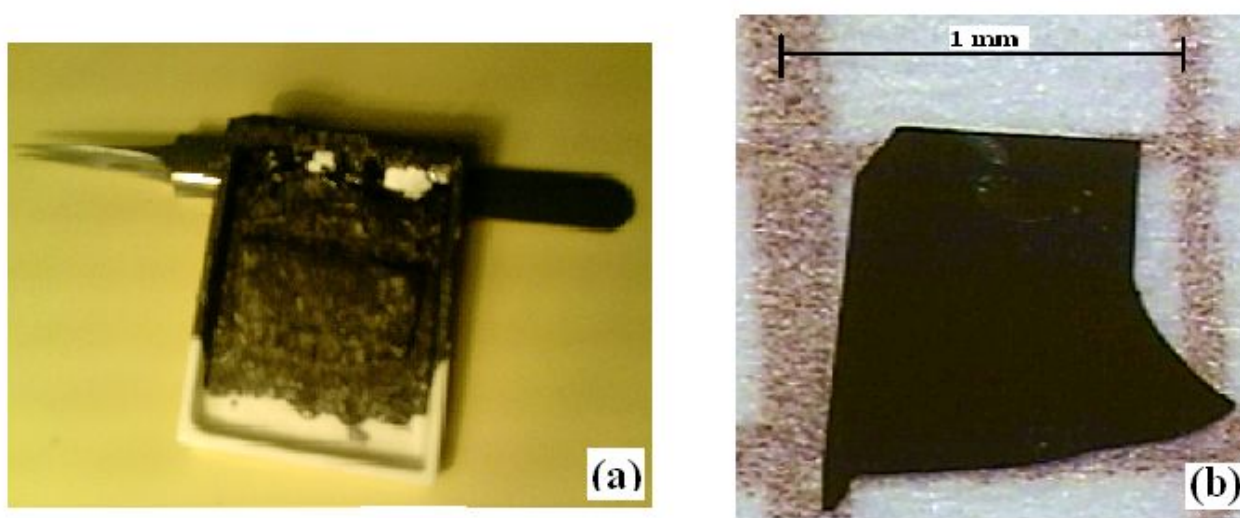


**Figura 2.1:** Tratamento térmico aplicado para o crescimento das amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Na etapa H a temperatura é reduzida de 880 °C para 300 °C a uma taxa de 105.5 °C / h, ocorrendo a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica. Finalmente a

temperatura é reduzida para a temperatura ambiente a uma taxa de 280 °C / h (etapa I).

Os monocristais assim crescidos apresentam a forma de pequenas plaquetas. Na figura 2.2(a) temos a imagem do cadinho contendo o fluxo e os monocristais (pontos brilhantes) que são extraídos mecanicamente. A figura 2.2(b) mostra a imagem de um monocristal típico obtido a partir da técnica de auto-fluxo. O monocristal apresenta a forma de uma pequena plaqueta de dimensões da ordem de 1mm e espessura entre 30 µm e 100 µm.



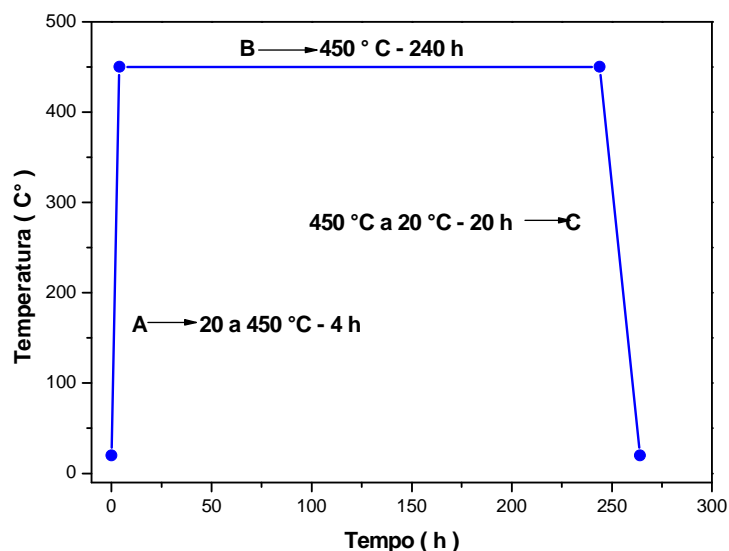
**Figura 2.2:** Imagem (a) do cadinho com o fluxo excedente da mistura e os monocristais (pontos brilhantes) após o tratamento térmico, e (b) de um monocristal de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  após ser extraído mecanicamente do fluxo.

### c) Oxigenação

Os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , obtidos a partir da técnica de auto-fluxo são deficientes em oxigênio, apresentando uma baixa temperatura crítica  $T_c$ . Para otimizar a  $T_c$  é necessário que os monocristais passem por um processo adicional de oxigenação.

Para a etapa de oxigenação, os monocristais selecionados foram encapsulados entre duas pastilhas policristalinas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Este procedimento proporciona uma atmosfera homogênea de oxigênio em torno da superfície dos monocristais. As amostras encapsuladas foram acondicionadas em um cadinho de alumina de formato apropriado.

A figura 2.3 ilustra o tratamento térmico empregado para o processo de oxigenação dos monocristais.



**Figura 2.3:** Tratamento térmico empregado para a oxigenação dos monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Inicialmente a temperatura é elevada para 450 °C a uma taxa de 112.5 °C/h (etapa A). Os monocristais permanecem nesta temperatura durante 240 h (etapa B). É nesta etapa que ocorre a oxigenação dos mesmos. Na etapa C a temperatura é diminuída até a temperatura ambiente a uma taxa de 21.5 °C / h.

### 2.1.2- Caracterização por difração de raios-X

As amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com  $x = 0.05$  e  $0.10$ , tiveram suas estruturas cristalográficas analisadas por meio de difração de raios-X, utilizando-se a radiação  $CuK\alpha$ , ( $\lambda_{CuK\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ ). Usando a lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

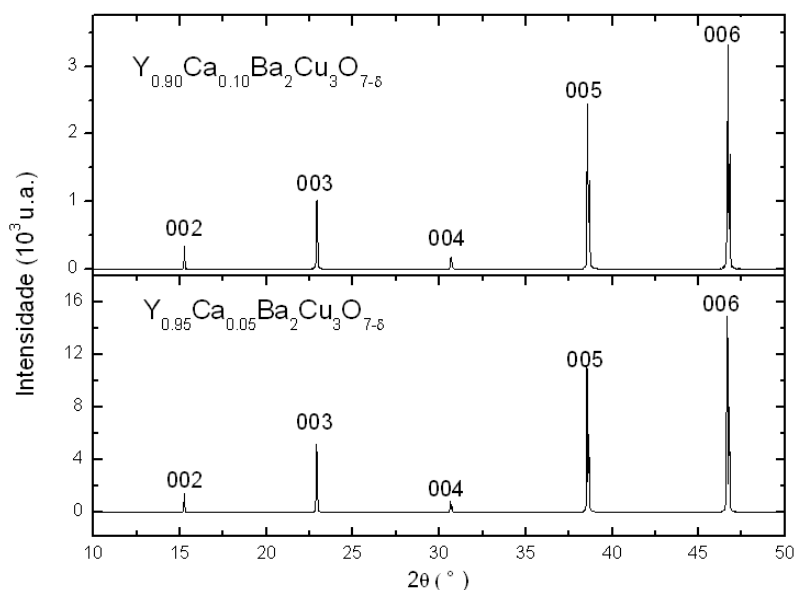
juntamente com a equação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad , \quad (2.2)$$

é possível calcular os valores dos parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  a partir da análise por difração de raios-X.

Nos difratogramas da figura 2.4, obtidos para os monocristais orientados ao longo do eixo  $c$ , pode-se observar a presença apenas das linhas  $[00l]$ , onde  $l = 1, 2, 3..$ , mostrando que a

superfície dos monocristais está orientada paralelamente ao plano cristalográfico  $ab$ . As posições angulares dos picos estão relacionadas aos respectivos planos de difração, a partir dos quais o parâmetro  $c$  médio é calculado. Observa-se ainda que a adição de até 10% de Ca em substituição ao Y não provocou a formação de fases espúrias. Os valores do parâmetro  $c$  assim determinados estão relacionados na tabela 2.1.



**Fig. 2.4** - Difratogramas de raios-X para os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  com  $x=0.05$  e  $0.10$ .

Parâmetro de Rede	
Amostras	$c$ (Å)
$Y_{0.95}Ca_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	11.694
$Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	11.685

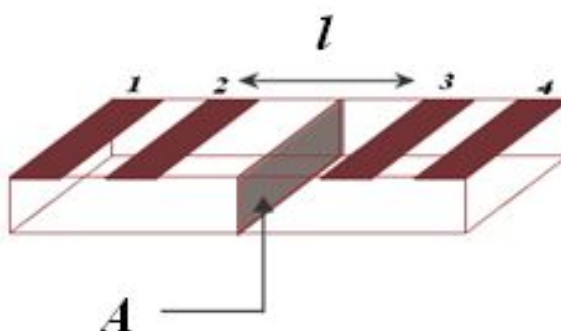
**Tabela 2.1:** Valores do parâmetro de rede  $c$  dos monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  com  $x=0.05$  e  $0.10$ , obtidos a partir da análise por difração de raios-X.

### 2.1.3- Instalação dos contatos elétricos

As amostras foram inicialmente caracterizadas através de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura à pressão ambiente com o objetivo de selecionar aquelas que apresentavam as melhores propriedades supercondutoras para posterior caracterização sob

condições de pressão aplicada. Dentre os cristais com uma mesma estequiometria de Ca, foi selecionado aquele que apresentou uma temperatura crítica compatível com dados da literatura [75,76] e uma transição estreita ao estado de resistência nula. As medidas foram realizadas no equipamento PPMS (*Physical Properties Measurements System*) modelo 6000 da Quantum Design, no Laboratório de Resistividade e Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS, onde aplicou-se uma corrente contínua  $i_{DC} = 500 \mu\text{A}$  paralela aos planos cristalográficos  $ab$ .

Para as medidas de resistividade elétrica foi utilizada a técnica de quatro pontas, cuja configuração é mostrada na figura 2.5 [82]. A corrente  $I$  é injetada nos terminais 1 e 4 e a medida de tensão  $V$  é feita nos terminais 2 e 3.



**Figura 2.5:** Configuração dos contatos elétricos para as medidas de resistividade elétrica. A corrente é injetada através dos terminais 1 e 4, e a leitura da tensão na amostra é feita nos terminais 2 e 3 [82]. Os parâmetros  $l$  e  $A$  são, respectivamente, a distância entre os contatos de tensão e a área da secção transversal da amostra.

A resistividade  $\rho$  é determinada a partir da relação:

$$\rho = \frac{RA}{l} , \quad (2.3)$$

onde  $R = V/I$  é a resistência,  $A$  é a área da secção transversal da amostra, e  $l$  é a distância entre os contatos de tensão, conforme indicado na figura 2.5 [82]. Na tabela 2.2 são apresentados os valores de  $A$  e  $l$  para os monocristais investigados no presente trabalho.

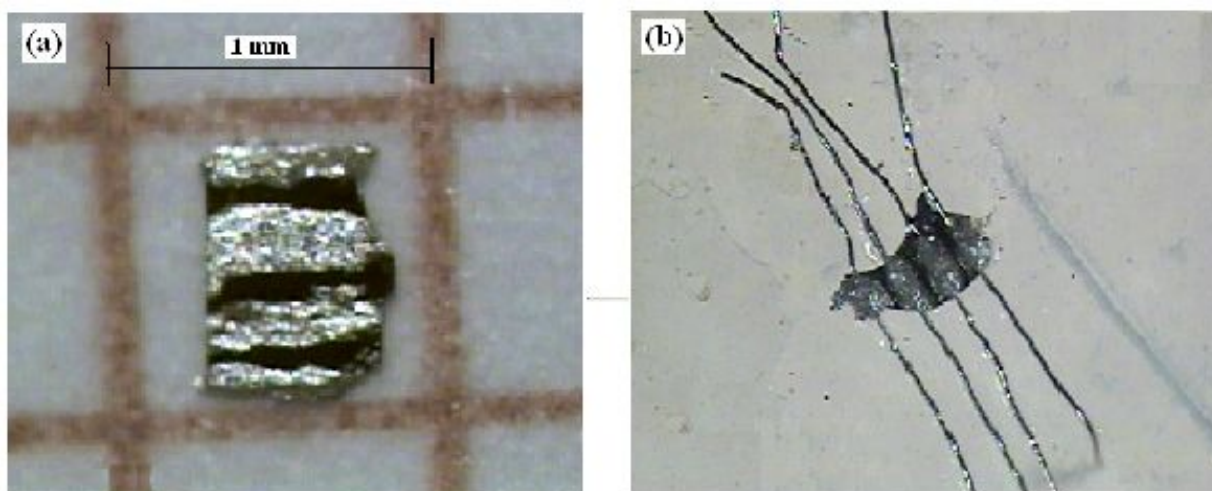


$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$A (\mu m^2)$	$l (\mu m)$
$x = 0$	15885	47
$x = 0.01$	45360	130
$x = 0.05$	17230	108
$x = 0.10$	36000	60

**Tabela 2.2:** Valores da área da seção transversal  $A$  e da distância entre os contatos de tensão  $l$  dos monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  com  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ .

Inicialmente as amostras foram limpas com acetona em um banho de ultrassom por aproximadamente cinco minutos. Em seguida, foram pintadas quatro trilhas estreitas e paralelas com cola prata, dispostas ao longo do plano  $ab$ , a qual foi curada a uma temperatura de  $250\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h. Este procedimento propicia melhor aderência da cola prata à superfície da amostra, reduzindo assim a resistência de contato. Posteriormente, fios de platina de diâmetro de  $40\text{ }\mu\text{m}$  foram fixados com epóxi de prata às trilhas. Para isso foi utilizada uma mistura de partes iguais das partes A e B da epóxi. Na sequência, as amostras com os contatos fixados foram levados ao forno a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 1h para a cura da epóxi.

O painel (a) da figura 2.6 mostra uma imagem de um monocristal com as quatro trilhas de cola prata e o painel (b) a imagem de um monocristal de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  com os fios de platina já fixados.



**Figura 2.6:** Imagem de um monocristal de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : (a) com as quatro trilhas de cola prata e (b) com os fios de platina já fixados.

Verificamos que o procedimento da cura das trilhas de cola prata nem sempre implicava em baixos valores de resistência dos contatos. Passamos então a realizar a cura da cola prata colocando a amostra no forno por cinco minutos a  $350\text{ }^\circ\text{C}$ , após os quais o forno é

desligado e a amostra é retirada ao atingir 100 °C. Este método se mostrou bastante eficiente, uma vez que passamos a obter valores de resistência de contato em torno de 1  $\Omega$ . Porém, deve-se ter cuidado para que as amostras não permaneçam por mais de 5 minutos a 350 °C para não correr o risco de desoxigená-las.

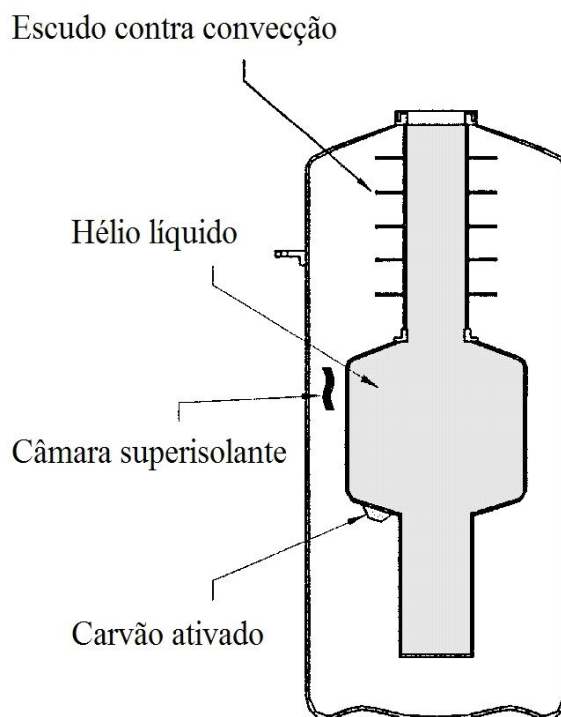
## 2.2 – A plataforma PPMS

As medidas de resistividade elétrica DC em função da temperatura à pressão ambiente e em condições de pressão externa aplicada foram realizadas no equipamento comercial PPMS (“*Physical Properties Measurement System*”) modelo 6000 da Quantum Design. Esse equipamento opera numa faixa de temperatura de 2K a 400K, sendo possível aplicar valores de campo magnético de 0 a 9 T.

Uma imagem do equipamento é apresentada na figura 2.7. O equipamento PPMS é composto de três partes principais: criogenia, controladores e módulos opcionais. A criogenia (figura 2.8) é formada por um criostato super-isolado contendo hélio líquido.

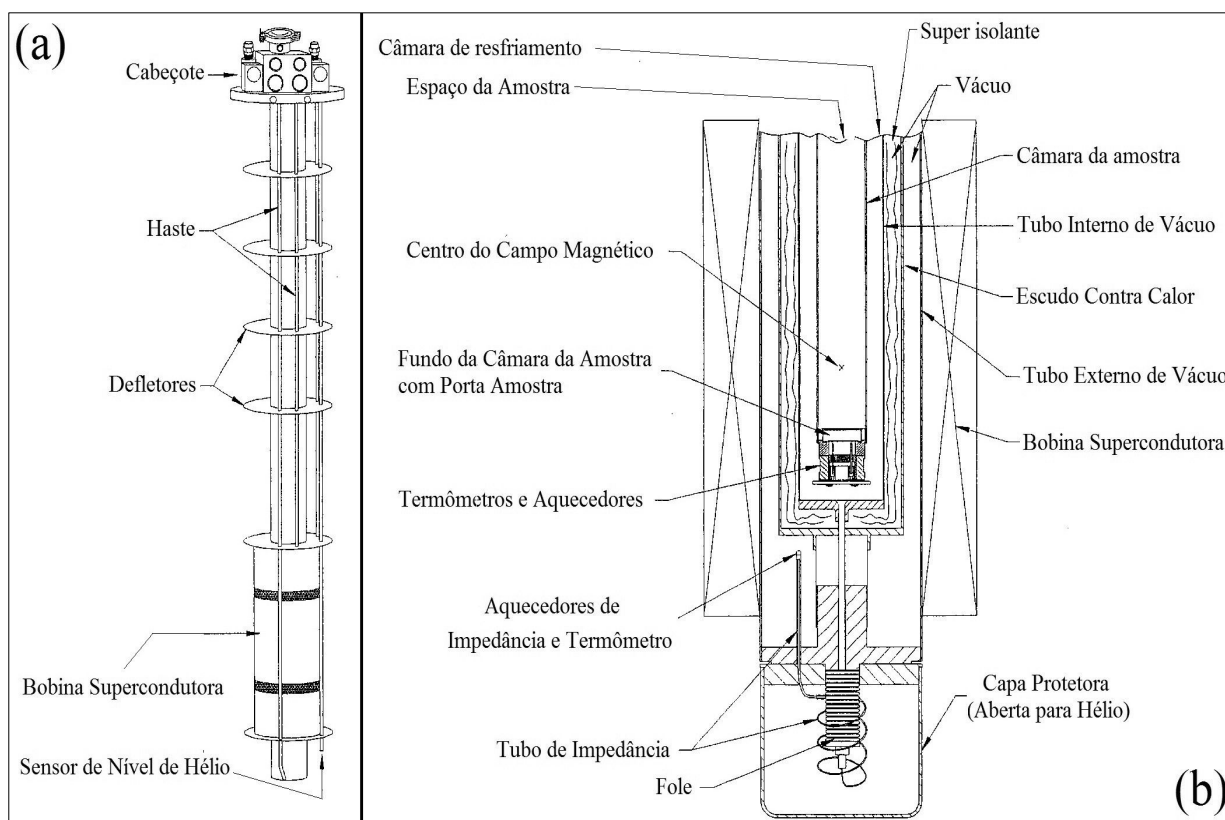


**Figura 2.7:** Equipamento PPMS (*Physical Properties Measurement System*), modelo 6000, da Quantum Design: à esquerda, os módulos opcionais e controladores e, à direita, a parte criogênica [83].



**Figura 2.8:** Corte transversal do criostato. O criostato contém cinco escudos de calor dispostos ao longo do pescoço, um reservatório de hélio líquido com capacidade de 30 litros, carvão ativado e uma câmara evacuada revestida com uma camada super-isolante [83].

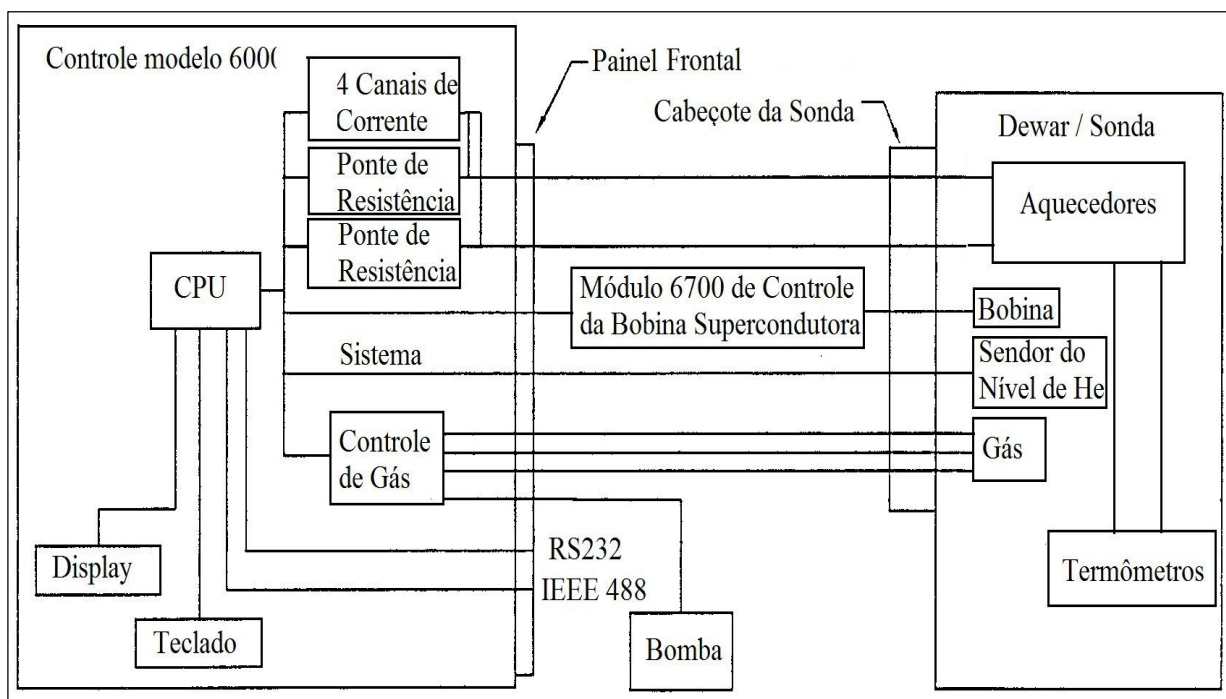
No interior do criostato estão situados o magneto supercondutor, o sistema de termometria e a câmara da amostra formando a chamada sonda PPMS, mostrada na figura 2.9.



**Figura 2.9:** (a) Principais componentes da sonda PPMS. (b) Corte transversal da região da bobina supercondutora [83].

A eletrônica base é formada pelo módulo 6000, o qual é responsável por gerenciar todas as operações necessárias para o funcionamento da plataforma PPMS. O diagrama em blocos do PPMS (figura 2.10) ilustra, de forma esquemática, como os dispositivos são gerenciados pelo módulo 6000. Os comandos são enviados para o módulo 6000 via computador, utilizando-se, para tanto, um software desenvolvido pelo fabricante do equipamento.

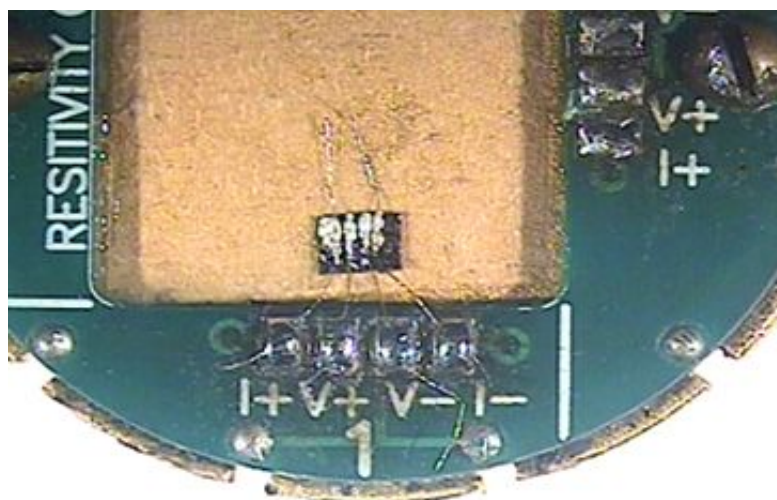
O controle dos três sensores de temperatura, do aquecimento do gás hélio, do sensor do nível de hélio líquido, da chave de fluxo de ar e do sistema de vácuo é feito pelo módulo 6000. O controle da fonte de corrente para a bobina supercondutora é realizado pelo módulo 6700. Apenas o abastecimento de hélio e a instalação das amostras são feitos manualmente.



**Figura 2.10:** Diagrama em blocos do PPMS [83].

As medidas elétricas foram realizadas na opção “*Resistivity*”, que utiliza a mesma eletrônica que mede a temperatura nos termômetros. Antes de iniciar a medida são informados os valores de corrente, tensão e potência máxima a serem aplicados. O equipamento limita a corrente em 5 mA, a tensão em 95 mV e a potência em 1 mW. A máxima resolução desta opção depende dos valores máximos de corrente e tensão. Por exemplo, para uma corrente máxima de 5 mA e uma tensão máxima de 20 mV, a sensibilidade máxima é de 4  $\mu\Omega$ . Para determinar a resistência elétrica da amostra, o equipamento aplica uma corrente de valor conhecido e mede a tensão. Logo após, o sistema aplica o mesmo valor de corrente a um resistor de referência. A tensão neste resistor é medida para determinar um fator de ajuste. Este procedimento aumenta a acurácia da medida. O fabricante denomina esta opção de medida como modo “*standard*”.

É possível medir até três amostras simultaneamente, dependendo do tamanho das mesmas. Devido às dimensões reduzidas das nossas amostras, conseguimos medir três monocristais simultaneamente na etapa de triagem. As amostras são instaladas em um porta amostra chamado de “*puck*”, o qual é instalado no interior da câmara da amostra. Uma foto de um “*puck*” com um cristal instalado é mostrada na figura 2.11.



**Figura 2.11:** “Puck” com uma amostra instalada no canal 1.

## 2.3 – Técnica de altas pressões

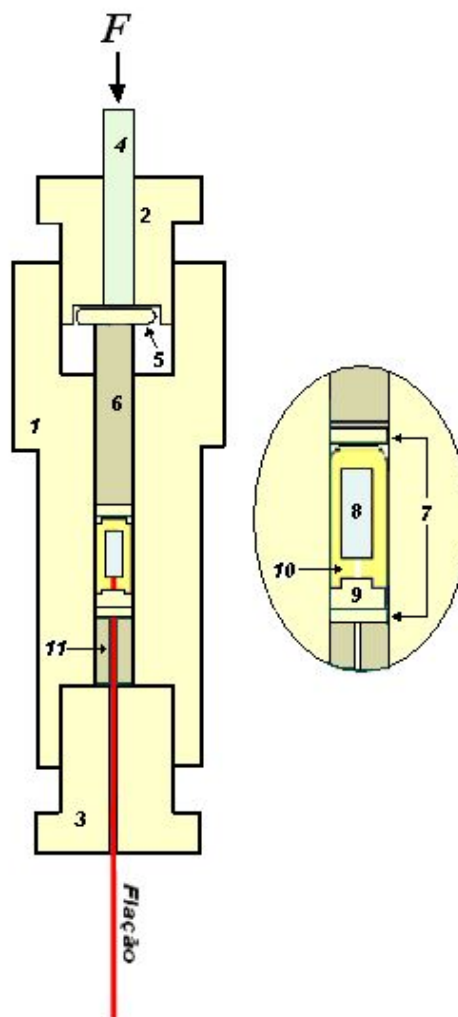
### 2.3.1 – A célula de pressão hidrostática

Uma etapa fundamental deste trabalho foi o desenvolvimento de uma célula de pressão para medidas de transporte elétrico em condições de pressão hidrostática. Para tanto, foi confeccionada uma célula de alta pressão do tipo pistão-cilindro (figura 2.12) adaptável ao equipamento PPMS modelo 6000 da Quantum Design.



**Figura 2.12:** Célula de pressão de Cu-Be e seus componentes internos.

Uma representação esquemática da célula de pressão e da disposição de seus componentes é apresentada na figura 2.13.



- |                                |                                 |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1 – Câmara de pressão de Cu-Be | 7 – Anéis antiextrusão de Cu-Be |
| 2 – Parafuso móvel de Cu-Be    | 8 – Porta amostra de capton     |
| 3 – Parafuso fixo de Cu-Be     | 9 – Plug de Cu-Be               |
| 4 – Pistão externo             | 10 – Cápsula de teflon          |
| 5 – Disco de Cu-Be             | 11 – Pistão interno fixo de WC  |
| 6 – Pistão interno móvel de WC |                                 |

**Figura 2.13:** Representação esquemática da célula de pressão e de seus componentes. À direita da figura é mostrada uma visão ampliada dos componentes internos centrais.

O corpo principal da célula de pressão é confeccionado em uma liga de cobre-berílio (98% Cu e 2% Be). Esta liga apresenta alta resistência mecânica, boa condutividade térmica e baixo sinal magnético. O corpo da célula consiste de três componentes principais: (1) câmara de pressão cilíndrica, no interior da qual são instalados a amostra e os elementos internos; (2) parafuso móvel, que bloqueia a pressão interna uma vez aplicado o valor de pressão desejado; (3) parafuso fixo, provido de um orifício central que permite a passagem da fiação elétrica fixada à amostra para o exterior da célula.

Os demais componentes da célula são:

- (4) Pistão externo, confeccionado em aço, cuja função é transmitir a força aplicada externamente aos elementos internos da célula;
- (5) Disco de Cu-Be;
- (6) Pistão interno de carbeto de tungstênio (WC), que transmite a força aplicada externamente à região onde se situa a amostra;
- (7) Anéis antiextrusão confeccionados em Cu-Be;
- (8) Porta amostra confeccionado com fina placa de capton, tendo como função dar suporte à amostra;
- (9) Plug de Cu-Be, utilizado para vedar a cápsula de teflon, retendo assim o líquido transmissor em seu interior;
- (10) Cápsula de teflon, que contém o líquido transmissor de pressão, o porta amostra e a amostra;
- (11) Pistão interno fixo, em WC, com um orifício central para a passagem da fiação.

Para que não ocorra a deformação de alguns componentes de Cu-Be da célula quando aplicada pressão à amostra, foi realizado um tratamento térmico dos componentes (1), (2), (3), (5) e (9), o qual consiste em mantê-los a uma temperatura de 300° C por aproximadamente 20 minutos.

A aplicação de pressão ocorre da seguinte forma: uma força  $F$  é aplicada ao pistão externo (4) da célula, através de uma prensa hidráulica. A força é transmitida ao pistão interno (6), movimentando-o e fazendo com que a cápsula de teflon (10) se deforme, comprimindo assim o líquido no seu interior. Desta forma, uma pressão hidrostática é gerada na região da amostra. Para as medidas de pressão do monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , utilizamos como líquido transmissor o fluorinert (FC-75). Por motivos que serão discutidos posteriormente, para as medidas das demais amostras utilizamos óleo de transformador como

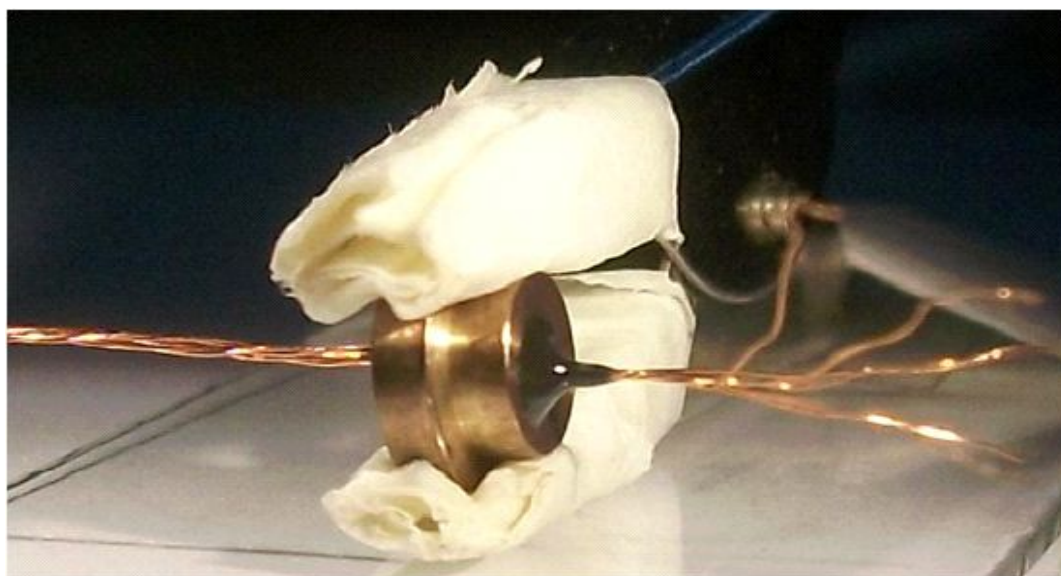


líquido transmissor.

### 2.3.2 - Preparação do “Plug”

Para a obtenção de uma seqüência de medidas de uma dada amostra em condições de pressão aplicada faz-se necessário instalar uma nova fiação elétrica. Para tanto foram utilizados dez fios de cobre esmaltados (AWG 41) enrolados aos pares, sendo quatro fios para a amostra, quatro para o manômetro de pressão e dois fios de reserva. Como mencionado anteriormente, a fiação passa através do orifício do “plug”, sendo necessário, portanto, a vedação do mesmo para evitar o escoamento do líquido transmissor de pressão do interior da cápsula de teflon para o meio externo. Para a vedação foi utilizada a cola epóxi Stycast FT-2850, uma vez que ela resiste a elevadas pressões e baixas temperaturas sem rachar ou quebrar. A Stycast é preparada a partir de uma mistura cuidadosa de 96.5% de epóxi com 3.5% de líquido catalisador. A cura foi feita a uma temperatura de 120°C por duas horas.

Na figura 2.14 é mostrado um “plug” com a fiação instalada e com a Stycast já aplicada e curada. Uma boa dica para avaliar a qualidade final da cura da cola é que ela deve apresentar um aspecto brilhoso e uma superfície lisa e desprovida de poros.

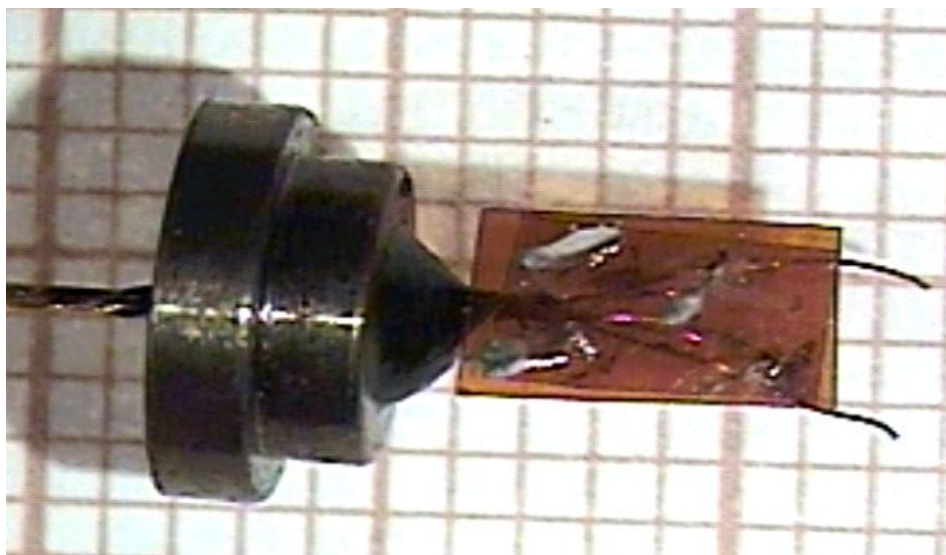


**Figura 2.14:** “Plug” com a fiação instalada e orifício devidamente coberto com a cola Stycast.

Em seguida é removida a camada de verniz das extremidades dos fios de cobre, sendo

os mesmos devidamente identificados com o auxílio de um multímetro na função ohmímetro.

Para fixar as amostras foram utilizadas pequenas placas de capton, uma vez que este material resiste bem a grandes variações térmicas. Conforme pode ser visto na figura 2.15, quatro pequenos orifícios são feitos sobre as placas, através dos quais os fios de Cu passam e são fixados com Araldite.



**Figura 2.15:** “Plug” com a pequena placa de capton confeccionada para servir como suporte para a amostra e a fiação.

### 2. 3. 3 Determinação da pressão no ambiente da amostra

#### a) Sensor de pressão de manganina

A calibração do manômetro da prensa hidráulica foi realizada em função da variação da resistência elétrica de um fio de manganina induzida pelo aumento da pressão. O comportamento da variação da resistência elétrica da manganina com a aplicação da pressão é conhecido na literatura [84]. No limite de baixas pressões hidrostáticas, a resistência da manganina depende linearmente da pressão aplicada de acordo com a seguinte relação:

$$\Delta R = R_p - R_0 = 2,5 \cdot 10^{-2} R_0 \cdot P, \quad (2.4)$$

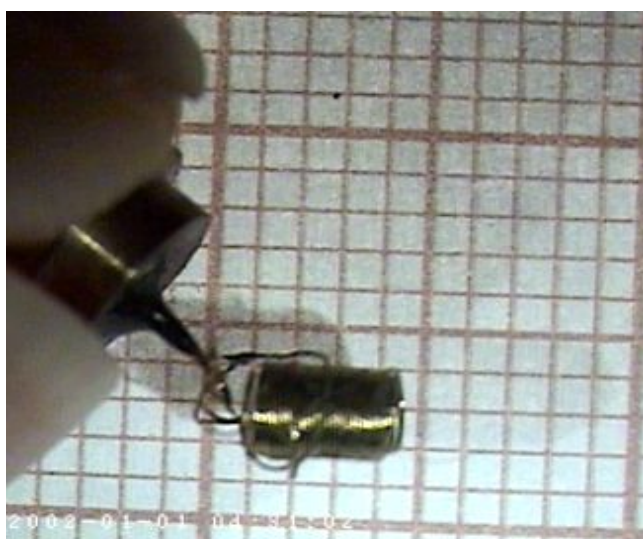
onde:

$R_p$  é a resistência da manganina a uma dada pressão  $P$ ;

$R_0$  é a resistência da manganina à pressão ambiente;

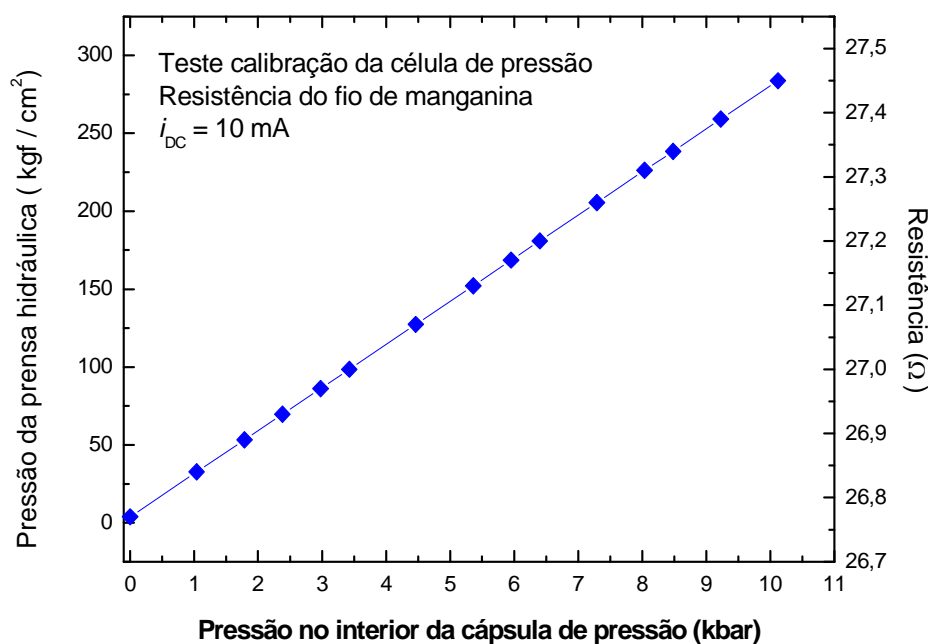
$P$  é a pressão em GPa.

Para a calibração do manômetro, foi feito um pequeno enrolamento de fio de manganina, cuja resistência é de  $26.77 \Omega$  à temperatura ambiente. Este enrolamento foi instalado no “plug” (figura 2.16) e colocado dentro da cápsula de teflon juntamente com o líquido transmissor de pressão, sendo então inseridos no interior da câmara de pressão.



**Figura 2.16:** Enrolamento de manganina com resistência  $R = 26.77 \Omega$  instalado no plug.

Utilizamos a técnica de quatro pontas para as medidas de resistência da manganina. Para tanto injetamos uma corrente  $I$  de 10 mA através de dois terminais e realizamos a leitura do sinal de tensão  $V$  nos outros dois terminais com um multímetro de alta resolução. O valor da resistência  $R$  ( $\Omega$ ) da manganina foi registrado para cada valor de pressão indicado no manômetro (em unidades de  $\text{Kgf/cm}^2$ ), onde  $R = V/I$ . De posse destes dados, foi construída uma curva da resistência da manganina em função da pressão acusada pelo manômetro, mostrada na figura 2.17.



**Figura 2.17:** Curva de calibração do manômetro da prensa hidráulica. O valor da pressão no interior da cápsula é determinado a partir da variação da resistência elétrica de um fio de manganina em função da pressão aplicada externamente e acusada pelo manômetro.

Assumindo que a variação da resistência da manganina em função do aumento da pressão no interior da cápsula é  $\Delta R / R_0 = 2,3 \cdot 10^{-2}$  por GPa, calculamos o valor da pressão no ambiente da amostra (em unidades de GPa) para cada ponto experimental da curva acima.

## b) Sensor de Pressão de Chumbo

Para as medidas de transporte elétrico sob pressão optamos por utilizar o chumbo como sensor de pressão. A não utilização do enrolamento de manganina como manômetro deve-se ao fato de que o mesmo ocupa um espaço considerável no interior da cápsula de teflon, dificultando a instalação da amostra. Além disso, a confecção do enrolamento requer um tempo muito maior do que a preparação dos contatos do Pb.

O Pb é um supercondutor do tipo I, cuja  $T_c$  à pressão ambiente é igual a 7.2 K. Uma característica dos supercondutores do tipo I é que a aplicação de pressão induz um decréscimo na temperatura crítica. O comportamento da  $T_c$  do Pb com a pressão é bem conhecido na literatura [85], sendo dado pela relação abaixo:

$$P \text{ (kbar)} = 0,0059 + 27,00398.(\Delta T_c) + 2,4271.(\Delta T_c)^2, \quad (2.5)$$

onde

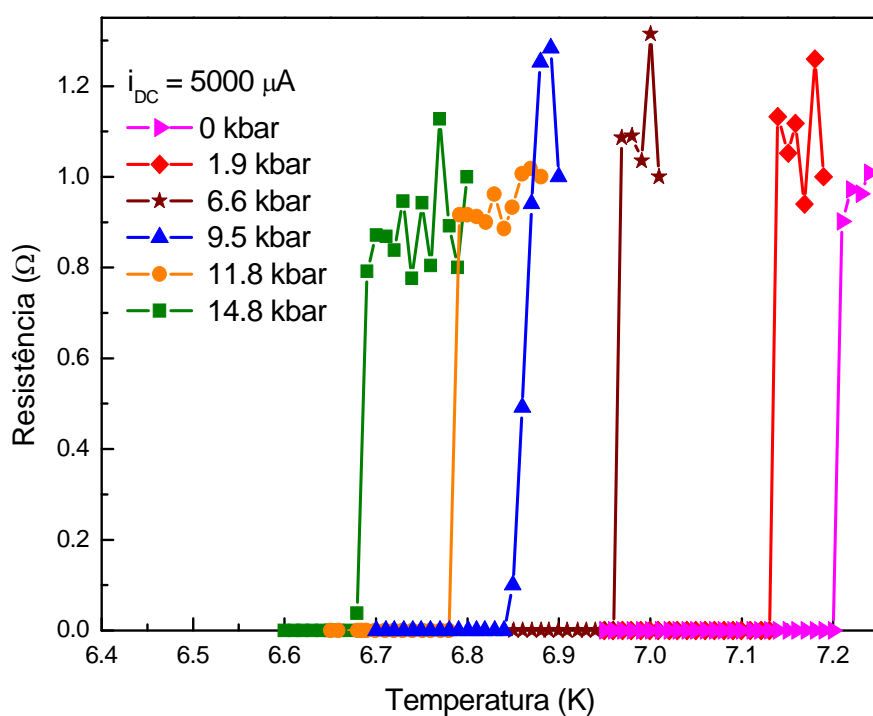
$$\Delta T_c = T_0 - T_P, \quad (2.6)$$

e,

$T_0$  = temperatura de transição do Pb à pressão ambiente;

$T_P$  = temperatura de transição do Pb a uma pressão específica.

Deste modo, o chumbo pode ser usado para determinar a pressão no interior da cápsula de teflon, ou seja, a pressão a qual a amostra está submetida. A figura 2.18 mostra a evolução da transição supercondutora do chumbo quando submetido a pressões hidrostáticas.



**Figura 2.18:** Resistência do chumbo em função da temperatura nas vizinhanças da transição supercondutora para diferentes valores de pressão determinados pela eq. (2.5).

A medida da resistência do Pb é feita pela técnica de quatro pontas. Pequenos paralelepípedos de chumbo de alta pureza são cortados muito finos e longos, possibilitando assim que a distância entre os contatos de tensão seja a maior possível. Este cuidado garante um aumento do fator geométrico, maximizando a razão sinal ruído. Os contatos elétricos são

preparados seguindo os mesmos procedimentos adotados para as amostras.

### **2. 3. 4 – Procedimentos**

#### **a) Aplicação de Pressão**

Terminadas todas as etapas anteriores, a célula está pronta para ser cuidadosamente carregada. Depois de fechada, deve-se checar as ligações elétricas antes e após a aplicação de pressão.

A célula de pressão é colocada dentro de um suporte de aço inox temperado, confeccionado para este fim, e o conjunto é posicionado na prensa hidráulica, conforme mostrado na figura 2.19. Uma prensa hidráulica manual, com capacidade de 10 toneladas força, é utilizada para exercer uma força sobre o pistão externo da célula.

É importante que o conjunto fique bem posicionado e alinhado antes de iniciar o procedimento de aplicação da pressão, tomando cuidado também para não danificar a fiação elétrica. O procedimento é realizado lentamente e, à medida que a pressão é aplicada ao pistão, o parafuso móvel é rosqueado com o auxílio de uma chave de boca. Uma vez atingida a pressão desejada, indicada no manômetro da prensa, deve-se certificar que o parafuso esteja firmemente apertado antes de começar a relaxar a prensa. Ao apertar o parafuso devemos tomar cuidado para não aplicar nenhum torque que possa mover a célula de sua posição, evitando assim possíveis acidentes.



*Fig. 2.19: Célula de pressão dentro do suporte de aço inox temperado, posicionada na prensa hidráulica para aplicação de força externa ao sistema.*

### **b) Relaxação de Pressão**

Uma vez realizada uma sequência de medidas de transporte elétrico sob pressão para uma dada amostra, a pressão na célula deve ser relaxada para que a mesma seja aberta. A célula é colocada novamente dentro do suporte de inox e posicionada adequadamente na prensa. Deve-se, então, aplicar pressão sobre o pistão, até que se consiga afrouxar o parafuso.

Geralmente a pressão necessária para liberar o parafuso é ligeiramente maior do que a última pressão aplicada (maior valor de pressão). Após o destravamento inicial do parafuso, a relaxação deve ser sincronizada com o desrosqueamento do mesmo, evitando desta maneira que o disco (5) (figura 2.13) saia do encaixe do parafuso.

### 2.3.5 – Instalação da célula de pressão no PPMS

Para a instalação da célula de pressão no PPMS foi confeccionado um adaptador de cobre que possibilita a fixação da célula ao “*puck*”. Uma imagem do adaptador fixado ao “*puck*” é mostrada na figura 2.20. A parte superior do adaptador é presa às laterais do parafuso fixo da célula e a parte inferior é presa ao “*puck*”, ambos com auxílio de pequenos parafusos. O orifício na região central do adaptador permite o acesso da fiação proveniente do interior da célula de pressão aos terminais do “*puck*”.



**Figura 2.20:** Imagem do adaptador que fixa a célula de pressão ao “*puck*”.



Para a instalação da célula de pressão no interior da câmara da amostra do PPMS, foi confeccionada uma vareta em aço inox provida de uma flange e um suporte em cada uma de suas extremidades. Uma imagem da vareta é mostrada na figura 2.21. A flange situada na extremidade superior da vareta pode ser movida ao longo da mesma. Sua função é vedar a câmara de amostra do PPMS. O suporte, situado na extremidade inferior, serve para prender a vareta à célula de pressão. O mesmo é fixado à célula por meio de três parafusos, rosqueados no parafuso móvel da célula de pressão.



**Figura 2.21:** Vareta utilizada para a instalação da célula de pressão no interior da câmara da amostra do PPMS.

#### 2. 4 – Procedimento de medida

Depois de instalada a célula na câmara de amostra do PPMS, o sistema é resfriado até a temperatura de 6.8 K para a medida da resistência do Pb. Este procedimento demora em torno de 1h30 min. As medidas são iniciadas 1h30min após a estabilização da temperatura desejada. Este procedimento garante que ocorra o equilíbrio térmico entre a célula de pressão e o “*puck*”, uma vez que os termômetros estão localizados logo abaixo do mesmo. Para as medidas de transporte elétrico do Pb, foi aplicada uma corrente contínua de 5000  $\mu\text{A}$ . As medidas foram realizadas na opção “*Hi- resolution*”, a uma taxa de aquecimento de 0.01 K / min.

Finalizada a medida do Pb, a temperatura é elevada próximo ao valor da  $T_c$  da amostra, onde então permanece estabilizada por 1h30min antes de começar as medidas. Uma corrente de 500  $\mu\text{A}$  é aplicada paralelamente ao plano *ab* no modo “*Standard*” do PPMS. As medidas são realizadas desde uma temperatura pouco abaixo da  $T_c$  até 300 K. Nas

proximidades da  $T_c$  a varredura em temperatura ocorre a uma taxa de 0.01 K/min e, em temperaturas superiores, a uma taxa de 2 K/min.

## Capítulo 3 – Resultados

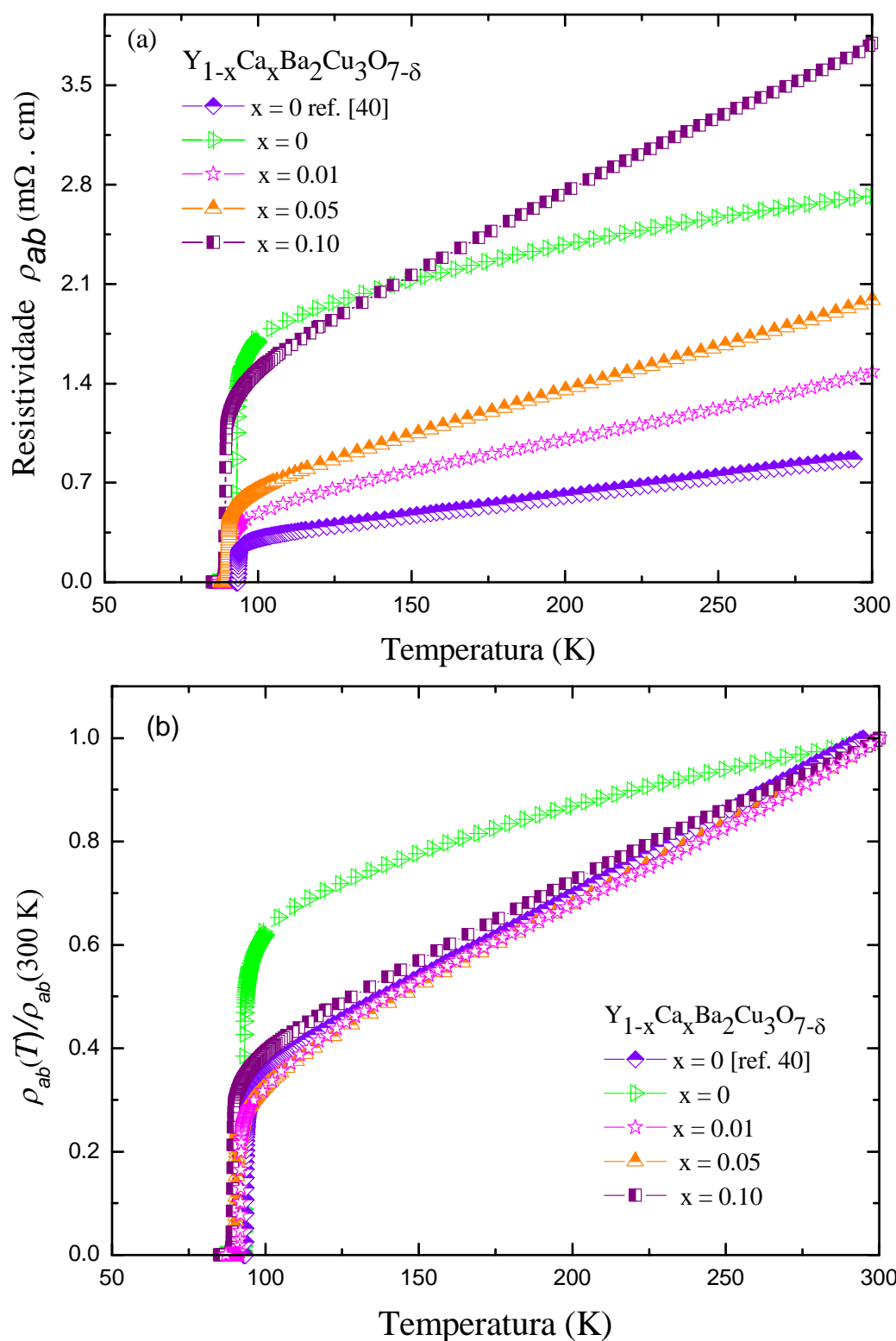
Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes aos efeitos de substituição química e de pressão hidrostática em monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopados com Ca. Primeiramente serão apresentados os dados e análise de medidas de resistividade elétrica à pressão ambiente de amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , para conteúdos nominais de Ca  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ . Em um segundo momento serão apresentados os resultados referentes aos efeitos de pressão hidrostática na resistividade elétrica de amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para  $x = 0, 0.01$  e  $0.10$ .

### 3.1– Efeitos da adição de Ca no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

#### 3.1.1 – Comportamento resistivo na fase normal

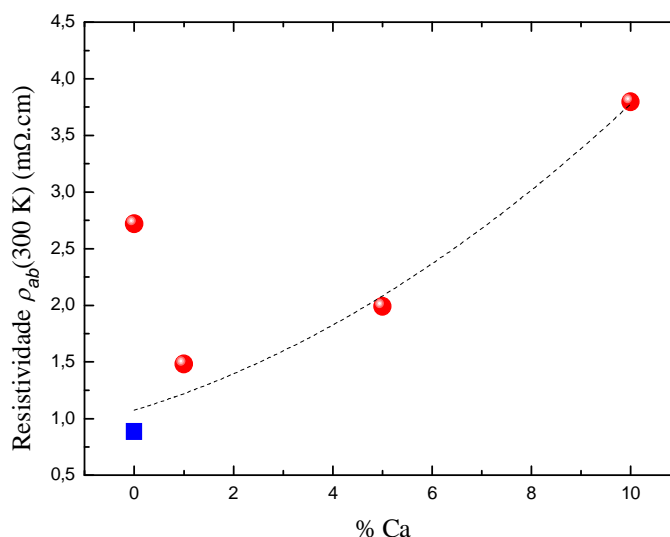
A figura 3.1(a) apresenta as curvas da resistividade elétrica medida ao longo dos planos  $ab$ ,  $\rho_{ab}(T)$ , para amostras monocristalinas de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ . Para fins de comparação, são apresentados os resultados reportados por Ferreira e col. [40] para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  da mesma origem do cristal puro ( $x = 0$ ) investigado neste trabalho.

A amostra monocristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  investigada no presente trabalho apresenta uma resistividade elétrica à temperatura ambiente igual a  $2.72 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Este valor é muito superior aos valores encontrados usualmente na literatura [86] para amostras de boa qualidade, para as quais a resistividade elétrica medida ao longo dos planos  $\text{Cu-O}_2$  varia entre  $0.15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  e  $0.25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . O valor  $\rho_{ab}(300\text{K}) = 0.870 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$  reportado por Ferreira e col. [40] para o monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é igualmente alto. Como sugerido pela autora, os valores elevados de  $\rho_{ab}(T)$  no estado normal podem ser um indício de contaminação por Au durante a síntese em cadinho de Au. Este fato foi notado por primeira vez por Cieplak e col. [87] com base em um estudo sistemático sobre os efeitos da adição de Au nas propriedades elétricas do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Assim, acreditamos que nossa amostra também apresenta um certo grau de contaminação por Au.



**Figura 3.1:** (a) Curvas da resistividade elétrica em função da temperatura medidas ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , das amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , para  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ . Também são apresentadas os dados obtidos por Ferreira e col. [40] para um monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  de mesma origem que o cristal puro investigado neste trabalho. (b) Correspondentes curvas de resistividade  $\rho_{ab}(T)$  normalizadas pelo valor da resistividade a 300 K.

Tomando como referência a amostra estudada por Ferreira e col. [40], os resultados mostrados na figura 3.1(a) revelam que, em todo o intervalo de temperaturas investigado, a resistividade elétrica do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  aumenta à medida em que íons de  $\text{Ca}^{2+}$  são inseridos nos sítios do  $\text{Y}^{3+}$ . A evolução da resistividade elétrica à temperatura ambiente,  $\rho_{ab}$  (300K), em função do conteúdo nominal de Ca é mostrada na figura 3.2. Para a faixa de concentrações investigada, a resistividade cresce monotonicamente com o aumento do conteúdo de Ca.



**Figura 3.2:** Valores da resistividade elétrica à temperatura ambiente versus conteúdo percentual de Ca do composto  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Os círculos correspondem aos dados deste trabalho, e o símbolo quadrado corresponde ao resultado de Ferreira e col. [40]. A linha tracejada serve de guia para os olhos.

O número de trabalhos sobre os efeitos de adição de Ca nas propriedades elétricas do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é bastante restrito [66, 88, 89], sendo que a maior parte dos resultados experimentais referem-se a estudos em policristais. Comparativamente aos resultados reportados na literatura para amostras policristalinas [66], os monocristais de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  investigados neste trabalho apresentam valores maiores de resistividade que diferem, minimamente, por um fator dois. Além disso, comparando com os resultados do trabalho de Masui e col. [89] para um monocristal com 10% de Ca, verificamos que a resistividade da nossa amostra com conteúdo nominal de Ca  $x = 0.10$  é uma ordem de magnitude superior. Assim, os altos valores de  $\rho_{ab}(T)$  exibidos pelas nossas amostras dopadas com Ca não podem ser atribuídos exclusivamente a um erro na estimativa dos parâmetros geométricos das amostras. Os valores de resistividade medidos para a configuração  $i // ab$  podem estar refletindo uma pequena contribuição da componente da resistividade perpendicular aos planos basais, cujos valores são, pelo menos, uma ordem de magnitude

superiores.

Com relação à evolução da componente planar da resistividade com a temperatura  $T$ , as amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ , exibem um comportamento do tipo metálico ( $d\rho_{ab}/dT > 0$ ) em toda a faixa de temperaturas investigada. O painel 3.1(b) apresenta as curvas normalizadas  $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$  versus  $T$ . No intervalo de altas temperaturas, a curva correspondente à amostra de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  apresenta uma curvatura convexa ( $d^2\rho_{ab}/dT^2 < 0$ ). Este comportamento contrasta fortemente com a dependência linear usualmente observada em amostras otimamente dopadas. Com exceção da amostra de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  investigada neste trabalho, a dependência de  $\rho_{ab}(T)$  das amostras dopadas com Ca é linear em  $T$  ao longo de um amplo intervalo de temperaturas. Assim, o comportamento de  $\rho_{ab}(T)$  é descrito por:

$$\rho_{ab}(T) = \rho_0 + \alpha T, \quad (3.1)$$

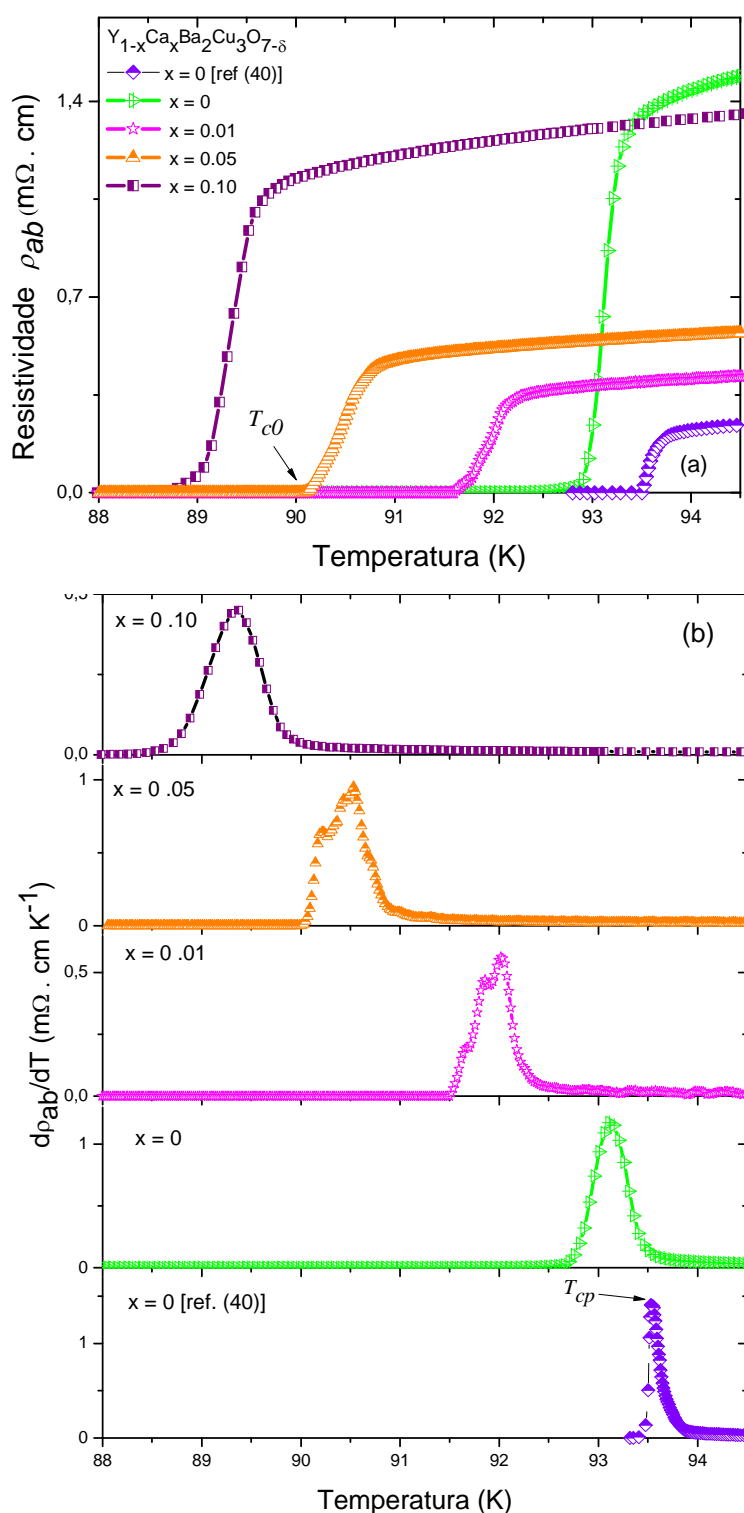
onde  $\rho_0$  é a resistividade residual e  $\alpha = d\rho_{ab}/dT$  é a taxa de variação da resistividade com a temperatura. Os valores de  $\rho_0$  e  $d\rho_{ab}/dT$  obtidos a partir do ajuste da eq.(3.1) aos dados experimentais no intervalo  $120\text{ K} < T < 300\text{ K}$  estão relacionados na tabela 3.1. Os dados revelam que a adição de Ca em substituição ao Y no  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  provoca um aumento na taxa de variação  $d\rho_{ab}/dT$  na região de altas temperaturas.

### 3.1.2 – A transição supercondutora

Os detalhes da transição resistiva normal-supercondutora das amostras monocristalinas de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , podem ser visualizados na figura 3.3. Também são apresentados os resultados para a amostra de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  estudada por Ferreira e col. [40]. O painel (a) mostra as curvas da resistividade elétrica  $\rho_{ab}$  em função da temperatura, enquanto que o painel (b) mostra as curvas da derivada da resistividade em relação à temperatura,  $d\rho_{ab}/dT$ .

As curvas  $\rho_{ab}$  exibem os efeitos de arredondamentos associados à formação de pares de Cooper evanescentes na fase normal ( $T > T_c$ ), característicos de cupratos supercondutores. As curvas  $d\rho_{ab}/dT$ , por sua vez, revelam que a transição resistiva da amostra de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  é típica de sistemas monocristalinos, sendo caracterizada pela presença de um único pico pronunciado e simétrico centrado na temperatura  $T_{cp}$ . Porém, a amostra de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  apresenta uma transição mais larga que a amostra estudada na ref. [40], indicando uma possível degradação do cristal. A temperatura  $T_{cp}$  na qual se observa o máximo principal nas

curvas  $d\rho_{ab}/dT$  é denominada de temperatura crítica de pareamento, e serve para delimitar os efeitos de flutuações na fase normal.



**Figura 3.3:** Detalhes da transição resistiva para as amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : (a) curvas da resistividade ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , em função da temperatura; (b) correspondentes curvas da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ . Também são apresentados os resultados obtidos por Ferreira e col. para um monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [40].

A adição de Ca introduz alguns efeitos notáveis na transição resistiva. As amostras com  $x = 0.01$  e  $0.05$  apresentam uma estrutura com vários picos, cujo comportamento é típico de sistemas não homogêneos. A presença de múltiplos picos em  $d\rho_{ab}/dT$  revela que a transição ao estado de resistência nula ocorre em várias etapas, cuja origem pode ser atribuída a efeitos de inomogeneidades devido à presença de regiões da amostra com diferentes concentrações de Ca e/ou O e, conseqüentemente, distintos valores de temperatura crítica. Já a curva  $d\rho_{ab}/dT$  referente à amostra com maior conteúdo de Ca ( $x = 0.10$ ) se caracteriza por um único pico, sendo este mais largo que o verificado para as amostras com menor concentração.

Na tabela 3.1 estão relacionados os valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente  $\rho_{ab}(300K)$ , e da temperatura crítica segundo dois critérios:  $T_{cp}$  denota a temperatura correspondente ao máximo pronunciado na curva  $d\rho_{ab}/dT$ , e  $T_{c0}$  refere-se à temperatura na qual a resistividade cai a zero. A figura 3.4(a) apresenta a evolução da temperatura  $T_{cp}$  e  $T_{c0}$  com o conteúdo nominal de Ca adicionado ao composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$\rho_{ab}(300K)$ ( $m\Omega.cm$ )	$\rho_0$ ( $m\Omega.cm$ )	$d\rho_{ab}/dT$ ( $m\Omega.cm K^{-1}$ )	$T_{c0}$ (K)	$T_{cp}$ (K)
x = 0 (ref. [40])	0.89	0.048	0.0028	93.50	93.55
x = 0	2.72	-	-	92.86	93.11
x = 0.01	1.48	0.106	0.0045	91.58	92.02
x = 0.05	1.99	0.089	0.0063	90.02	90.53
x = 0.10	3.80	0.537	0.0109	88.80	89.37

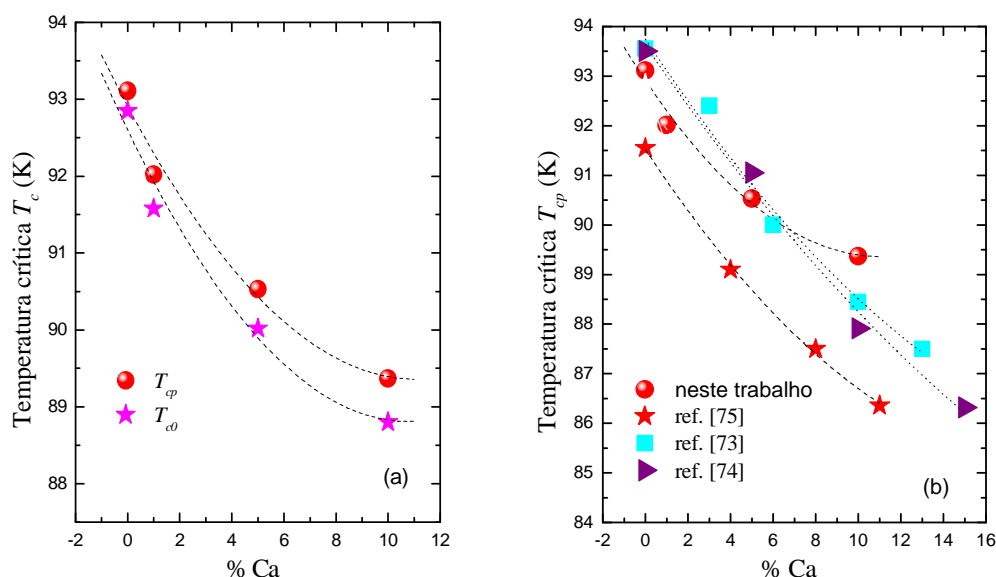
**Tabela 3.1:** Valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente  $\rho_{ab}(300K)$  e da temperatura crítica segundo os dois critérios adotados neste trabalho:  $T_{cp}$  corresponde à temperatura do máximo observado nas curvas das derivadas,  $d\rho_{ab}/dT$ , e  $T_{c0}$  corresponde ao valor da temperatura na qual a resistividade cai a zero.

Tomando como critério para  $T_c$  a temperatura correspondente ao máximo pronunciado em  $d\rho_{ab}/dT$ , a amostra pura estudada neste trabalho apresenta uma  $T_c = 93.10$  K maior que a  $T_c$  exibida por amostras de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  otimamente dopadas, para as quais  $T_c \approx 92.5$  K. Portanto, a elevada temperatura crítica é mais uma característica que corrobora a hipótese de contaminação por Au nesta amostra, levantada anteriormente em função da alta resistividade.

Qualquer que seja o critério adotado para a definição de  $T_c$ , os resultados das figuras 3.3(b) e 3.4(a) indicam claramente que a adição de Ca induz um decréscimo da temperatura crítica do composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Verifica-se ainda que, na medida em que íons de  $Ca^{2+}$  são inseridos nos sítios do  $Y^{3+}$ , ocorre um distanciamento entre  $T_{cp}$  e  $T_{c0}$ , evidenciando assim o



alargamento da transição normal-supercondutora.



**Figura 3.4:** (a) Evolução da temperatura crítica  $T_c$  em função do conteúdo nominal de Ca adicionado ao composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . (b) Evolução da  $T_{cp}$  em função do conteúdo de Ca substituído parcialmente no composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Também são mostrados os valores da  $T_{cp}$  reportados para policristais [73, 74] e monocristais [75] de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Os valores da  $T_{cp}$  correspondem à temperatura do máximo da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ , e os valores de  $T_{c0}$  referem-se ao valor de temperatura na qual a resistividade cai a zero. As linhas tracejadas servem de guia para os olhos.

No painel (b) da figura 3.4 são apresentados os valores de  $T_{cp}$  juntamente com os resultados de temperatura crítica relatados por outros autores para policristais [74, 73] e monocristais [75] de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  em função do conteúdo de Ca. Os resultados da figura 3.4(b) indicam uma tendência de saturação de  $T_c$  com a adição de Ca para a série de monocristais estudada neste trabalho, diferentemente dos resultados reportados na literatura [73-75]. Esse fato sugere que o conteúdo efetivo de  $Ca^{2+}$  em substituição ao  $Y^{3+}$  é menor que o conteúdo nominal. Com base nos resultados das referências [73,74], a amostra de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  com  $x = 0.10$  deve conter efetivamente de 7% a 8% de Ca.

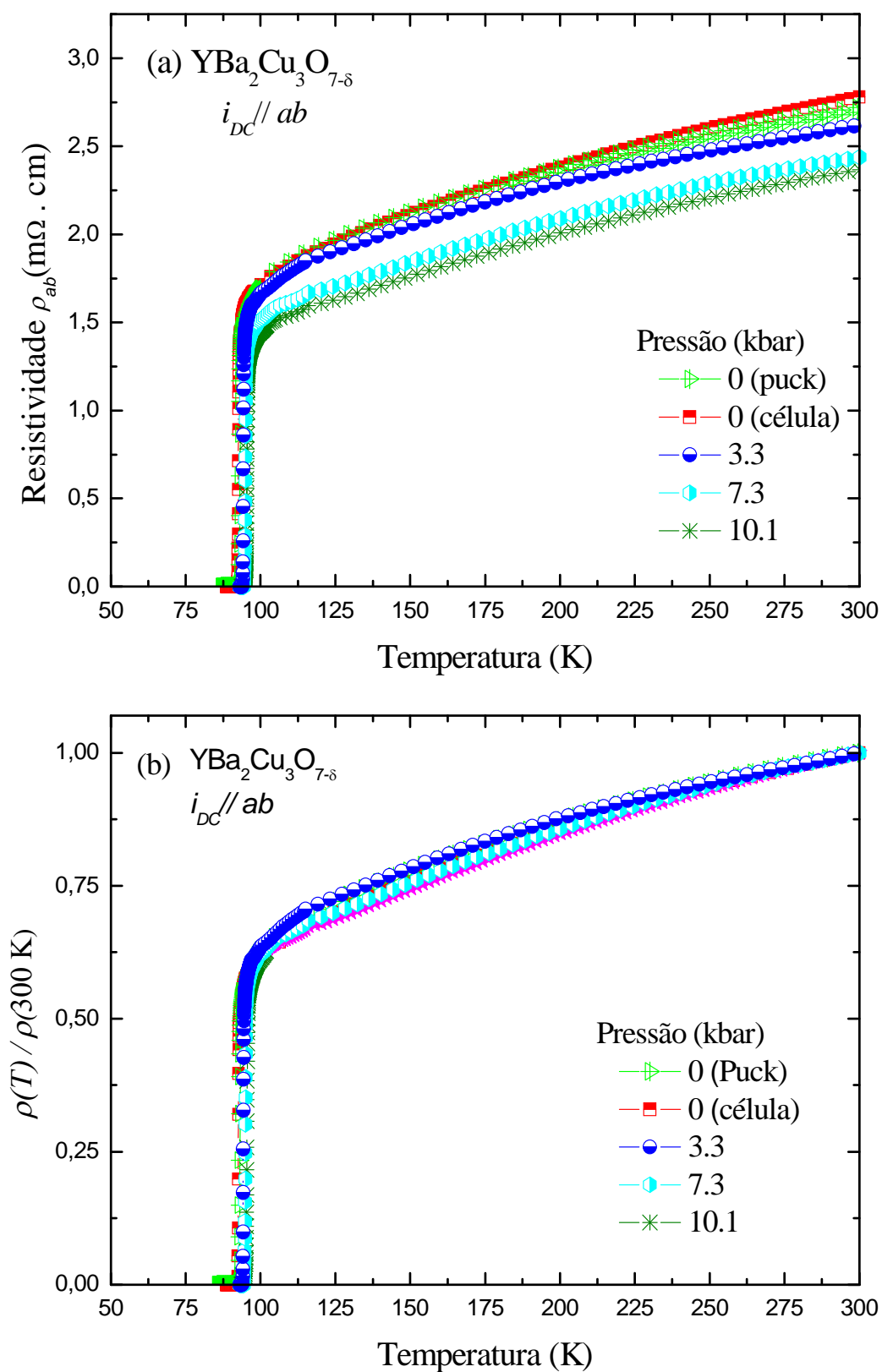
## 3.2– Efeitos de pressão hidrostática em monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

### 3.2.1 - Amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $x = 0$ )

#### 3.2.1.1 – Comportamento resistivo na fase normal

A figura 3.5 apresenta o comportamento elétrico do monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  em condições de pressão hidrostática aplicada. No painel (a) são mostradas as curvas  $\rho_{ab}(T,P)$  e no painel (b) são apresentadas as mesmas curvas normalizadas pelo valor de resistividade à temperatura de 300 K.

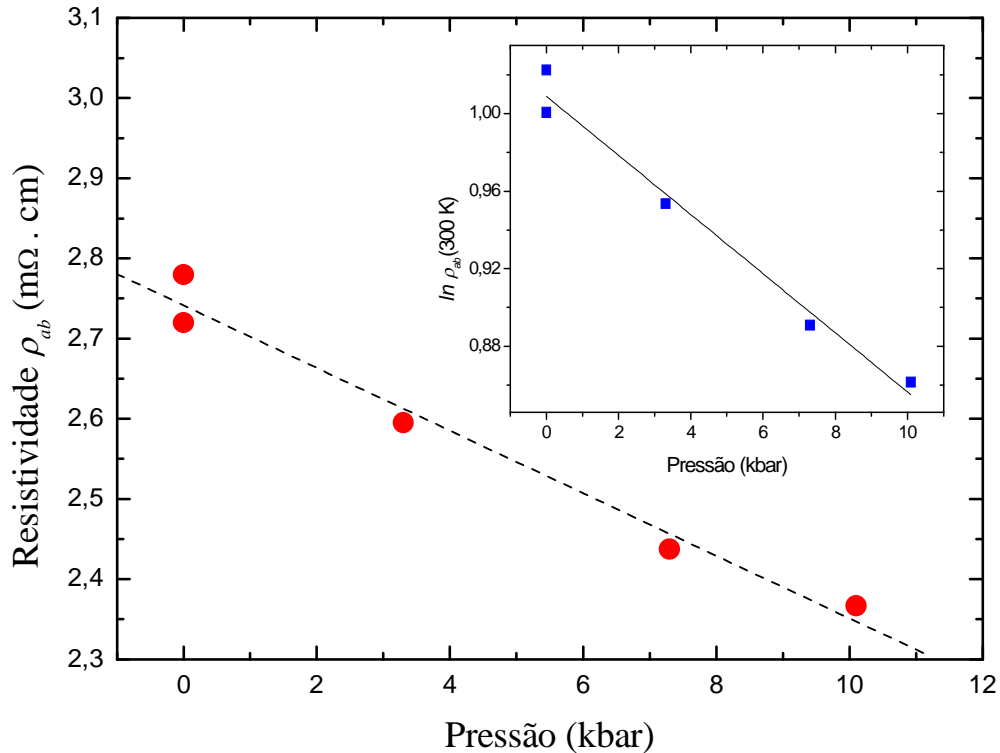
Verificamos que a amostra, quando medida no “*puck*” ( $P = 0$ ), apresentou uma resistividade à temperatura ambiente  $\rho_{ab}(300K) = 2.72 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Porém, quando medida na célula de pressão em pressão aplicada nula ( $P = 0$ ), constatou-se que a resistividade da amostra evoluiu para  $\rho_{ab}(300K) = 2.78 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , o qual sugere que a mesma tenha sofrido uma degradação após instalada na célula. Para os demais valores aplicados de pressão, verificamos que a componente planar da resistividade elétrica do monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  decresce em função do incremento da pressão em toda a faixa de temperaturas investigada.



**Figura 3.5:** (a) Curvas da resistividade elétrica em função da temperatura medidas ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , no composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  monocristalino em condições de pressão externa aplicada. (b) Correspondentes curvas da resistividade normalizadas pelo valor da resistividade a 300 K.

A figura 3.6 mostra a evolução, com a pressão, da resistividade elétrica à temperatura ambiente,  $\rho_{ab}(300K)$ , para o monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . A aplicação de pressão hidrostática induz um decréscimo linear da resistividade a uma taxa  $d\ln\rho_{ab}/dP = -15 (\pm 1)\% \text{ GPa}$ . Este valor é consistente com observações anteriores em amostra monocristalinas [40, 90] e policristalinas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [41, 91]. Como sugerido por alguns autores [91], a observação sistemática deste comportamento em amostras preparadas segundo distintas técnicas parece indicar que a forte variação da resistividade com a pressão é uma propriedade intrínseca a este sistema.

Conforme podemos comprovar pela figura 3.5(b), o comportamento de  $\rho_{ab}(T,P)$  permanece metálico em todo o intervalo de temperaturas investigado. Além disso, o caráter do comportamento resistivo de alta temperatura é pouco sensível à pressão. O incremento de  $P$  não altera a concavidade ( $d^2\rho_{ab}/dT^2 < 0$ ) observada na medida em pressão nula, tampouco a taxa de variação  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ . A resposta das propriedades de transporte na fase normal da amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  frente a aplicação de pressão não concorda, portanto, com o comportamento usual exibido por sistemas otimamente dopados ou mesmo subdopados [40, 44].



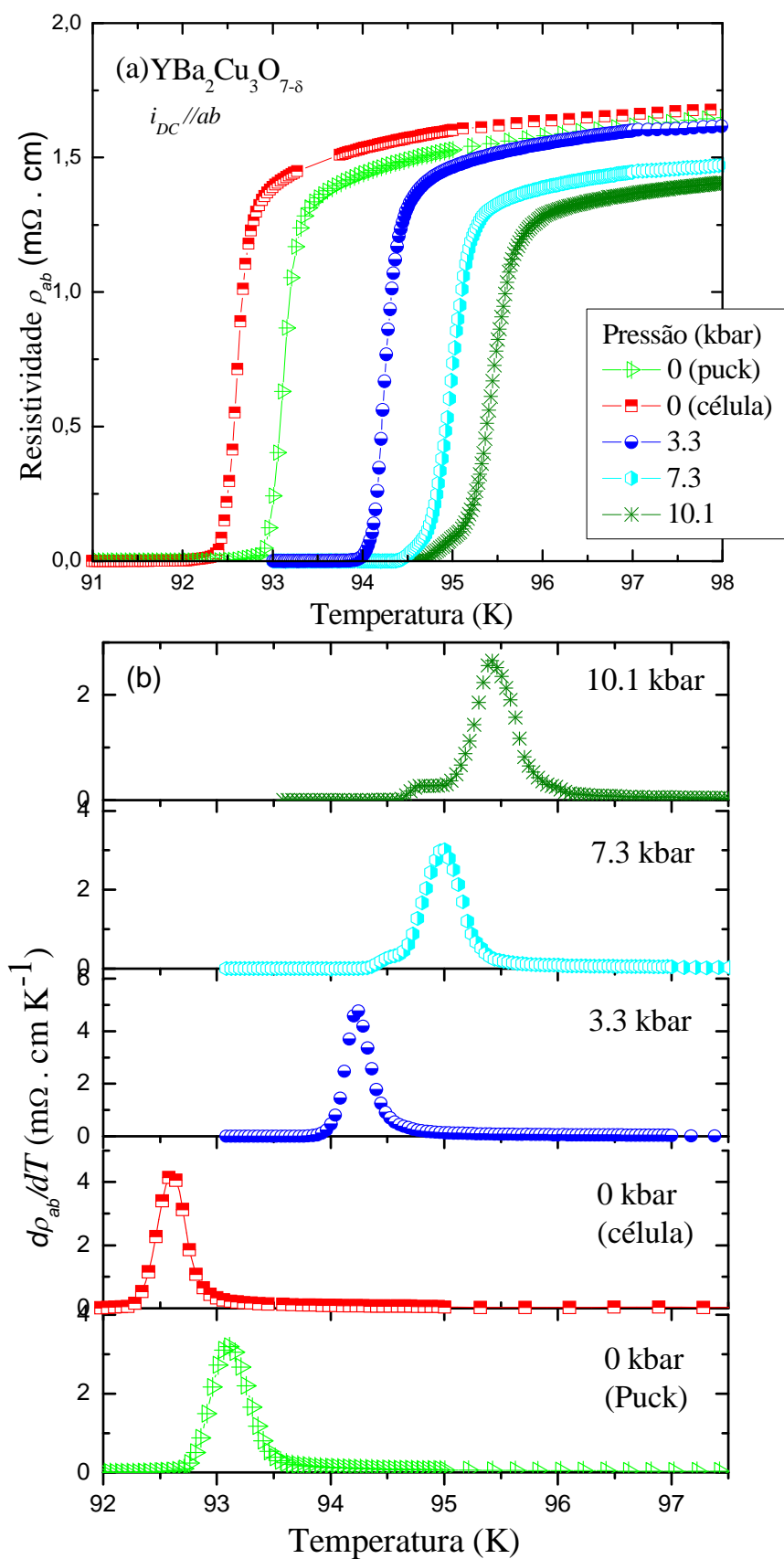
**Figura 3.6:** Evolução da resistividade elétrica à temperatura ambiente,  $\rho_{ab}(300 \text{ K})$ , em função da pressão hidrostática aplicada ao monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . A linha tracejada serve de guia para os olhos. Inset: Comportamento de  $\ln(\rho_{ab}(300 \text{ K}))$  em função da pressão aplicada. A linha sólida representa o ajuste linear.

### 3.2.1.2 – A transição supercondutora

A figura 3.7 apresenta os detalhes da transição resistiva normal-supercondutora no composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . O painel (a) mostra as curvas da resistividade elétrica  $\rho_{ab}(T,P)$  em função da temperatura, enquanto que o painel (b) mostra as respectivas curvas da derivada da resistividade em relação à temperatura,  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ .

Conforme indica o painel (a) da figura, a aplicação de pressões  $P \leq 10.1$  kbar ao monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  induz um deslocamento da transição resistiva para temperaturas mais elevadas. Também bastante notáveis são os efeitos de arredondamentos nas curvas  $\rho_{ab}(T,P)$  relacionados a flutuações termodinâmicas que dominam o comportamento da condutividade na fase normal ( $T \rightarrow T_c$ ). Por sua vez, a aproximação ao estado de resistência nula desenvolve uma estrutura visível, principalmente, na máxima pressão aplicada ( $P = 10.1$  kbar).

As curvas  $d\rho_{ab}/dT$  permitem avaliar melhor os efeitos de pressão sobre a transição normal-supercondutora. Para pressões inferiores a 7.3 kbar, as curvas  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$  exibem um único pico pronunciado e simétrico, centrado em uma temperatura  $T_{cp}$  dependente da pressão, como usualmente observado em sistemas homogêneos. No entanto, à pressão de 7.3 kbar percebe-se uma pequena estrutura na curva  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$  em temperaturas inferiores a  $T_{cp}$ , antecedendo a aproximação ao estado de resistência nula. Essa estrutura fica mais definida quando aplicada uma pressão de 10.1 kbar. Neste caso, o máximo pronunciado torna-se levemente assimétrico e um segundo máximo aparece em temperaturas inferiores a  $T_{cp}$ .

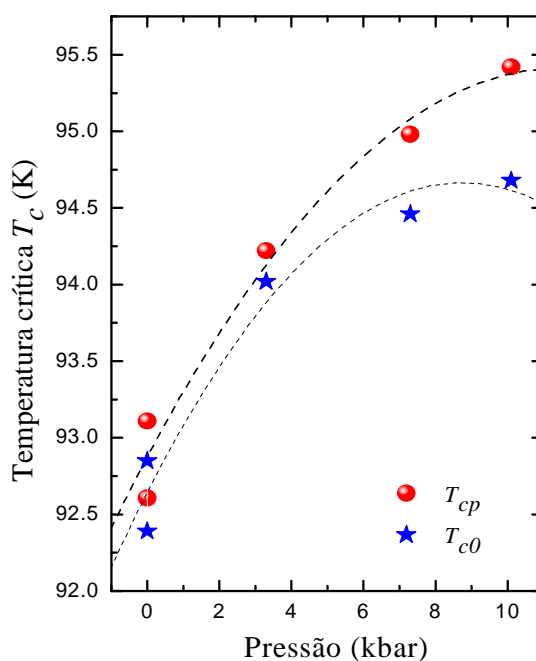


**Figura 3.7:** Detalhes da transição resistiva para a amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para diferentes valores de pressão aplicada: (a) curvas da resistividade ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , em função da temperatura; (b) correspondentes curvas da derivada,  $d\rho_{ab}/dT$ .

Os valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente,  $\rho_{ab}(300\text{K})$ , e das temperaturas  $T_{cp}(P)$  e  $T_{c0}(P)$ , são apresentados na tabela 3.2. A temperatura  $T_{cp}(P)$  corresponde à temperatura na qual ocorre o pico mais intenso nas curvas  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ , e  $T_{c0}(P)$  refere-se ao valor de  $T$  no qual a resistividade cai a zero. A figura 3.8 apresenta a evolução de  $T_{cp}$  e  $T_{c0}$  em função da pressão aplicada.

<b>Pressão (kbar)</b>	<b><math>\rho_{ab}</math> (300K) (m<math>\Omega</math>.cm)</b>	<b><math>T_{cp}</math> (K)</b>	<b><math>T_{c0}</math> (K)</b>
0 (puck)	2.72	93.11	92.86
0 (célula)	2.78	92.61	92.39
3.3	2.60	94.22	94.02
7.3	2.44	94.98	94.46
10.1	2.37	95.42	94.68

**Tabela 3.2:** Valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente e da temperatura crítica segundo os dois critérios adotados:  $T_{cp}$  corresponde à temperatura do máximo da derivada,  $d\rho_{ab}/dT$ , e  $T_{c0}$  corresponde à temperatura na qual a resistividade cai a zero para o monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para distintos valores de pressão aplicada.



**Figura 3.8:** Dependência da temperatura crítica  $T_c$  em função da pressão aplicada ao monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Na figura são apresentados os valores de  $T_{cp}$ , referentes à temperatura do máximo observado nas curvas da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ , e de  $T_{c0}$ , ou seja, da temperatura na qual a resistividade cai a zero. As linhas tracejadas servem de guias para os olhos.

Tomando como critério para  $T_c(P)$  a temperatura correspondente ao máximo pronunciado em  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ , a medida realizada no “puck” ( $P = 0$ ), forneceu uma  $T_c$  igual a 93.11 K para o monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Porém, a medida realizada na seqüência, com a amostra instalada na célula e em pressão aplicada nula ( $P = 0$ ), revelou que a temperatura crítica decresceu para 92.61 K. Para os demais valores aplicados de pressão, verificamos um aumento progressivo da temperatura crítica. O decréscimo de  $T_c$  e o aumento da resistividade verificados logo após a instalação da amostra na célula, além do aparecimento de uma estrutura na região que antecede a transição ao estado de resistência nula, são consistentes com uma degradação progressiva do monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , possivelmente causada pelo contato com o líquido transmissor fluorinert (FC-75). Por esta razão, para as medidas sob pressão das demais amostras estudadas neste trabalho, foi utilizado óleo de transformador como líquido transmissor.

Os dados da figura 3.8 revelam que as temperaturas  $T_{cp}(P)$  e  $T_{c0}(P)$  experimentam um aumento não linear com o incremento da pressão, sendo mais significativo em pressões menores. Em pressões mais elevadas, ambas as temperaturas mostram uma tendência à saturação. Este fato também está em desacordo com a evolução de  $T_c(P)$  apresentada por policristais [50] e monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de boa qualidade [40, 44, 92], para os quais  $T_c$  aumenta linearmente com  $P$  quando submetidos a pressões de até 20 kbar. Também de acordo com a figura 3.8, ocorre um distanciamento entre  $T_{cp}(P)$  e  $T_{c0}(P)$  à medida em que a pressão é aumentada, evidenciando assim o alargamento da transição normal-supercondutora.

Como acreditamos que o cristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  tenha sido degradado pelo fluorinert (FC-75), não realizamos a análise da contribuição de flutuações termodinâmicas à condutividade elétrica para esta amostra. Para efeitos de comparação, utilizamos os resultados do trabalho de Ferreira e col. [40] sobre os efeitos de pressão hidrostática em um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Nesse estudo utilizou-se igualmente óleo de transformador como líquido transmissor de pressão.

### **3.2.2 - Amostra de $\text{Y}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ( $x = 0.01$ )**

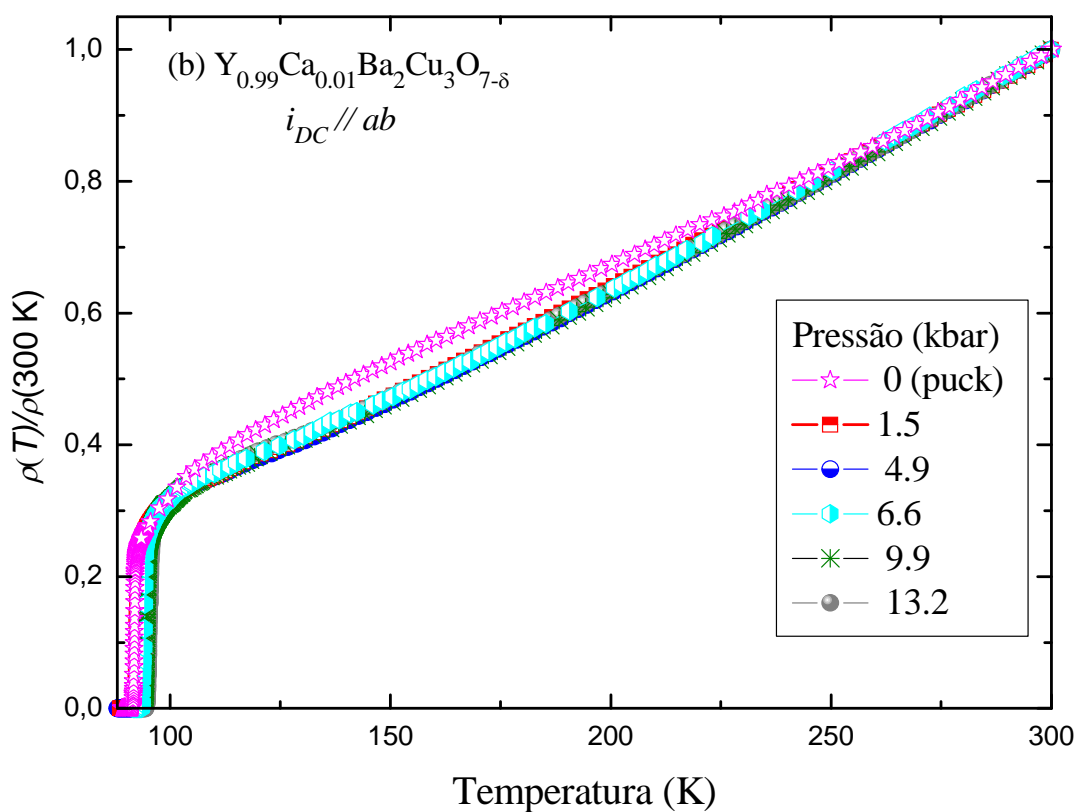
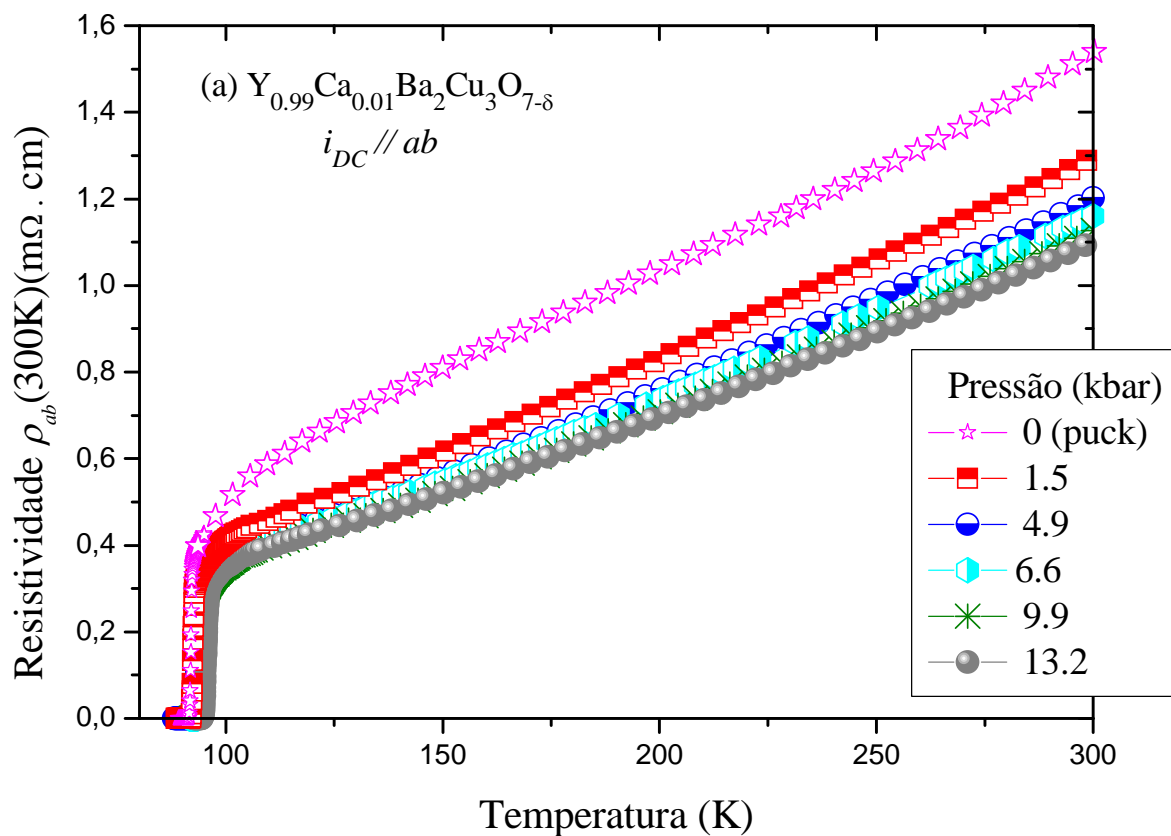
#### **3.2.2.1 – Comportamento resistivo na fase normal**

A figura 3.9 mostra o comportamento da resistividade planar em função da temperatura para o monocristal de  $\text{Y}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  medido em pressões  $P \leq 13.2$  kbar.



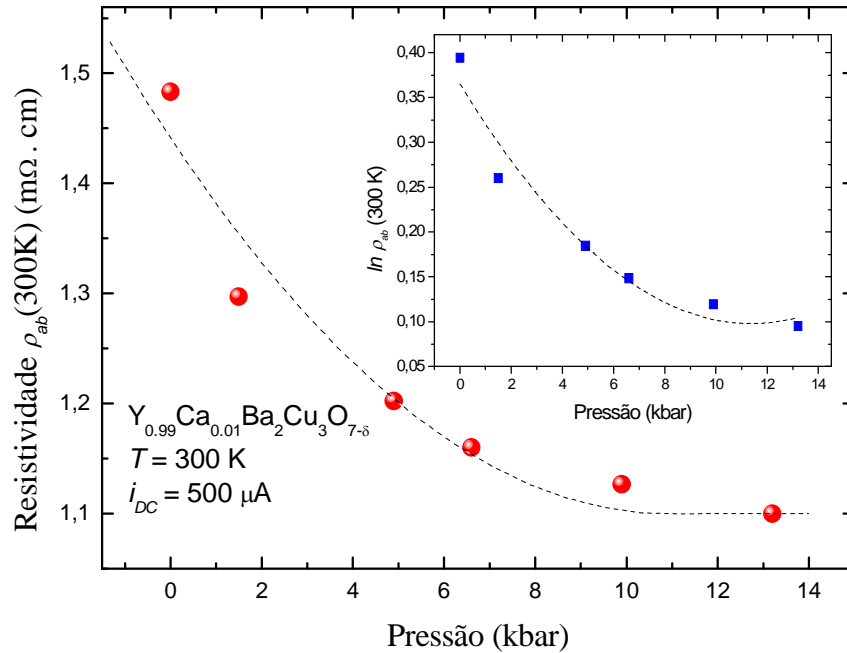
No painel (a) são apresentadas as curvas  $\rho_{ab}(T,P)$  e no painel (b) são mostradas as mesmas curvas normalizadas pelo valor de resistividade à temperatura de 300 K.

Segundo os dados da figura 3.9(a), para todos os valores aplicados de pressão, o comportamento de  $\rho_{ab}(T,P)$  é metálico ( $d\rho_{ab}/dT > 0$ ) em todo o intervalo de temperaturas investigado. Porém, uma clara mudança no comportamento de alta temperatura foi verificada após a amostra ter sido submetida à primeira pressão. A medida realizada em  $P = 1.5$  kbar revela (i) uma redução significativa nos valores medidos de  $\rho_{ab}$  e (ii) uma mudança na dependência da resistividade com a temperatura. Este efeito fica mais evidente na figura 3.9(b), onde são apresentadas as curvas de resistividade normalizadas pelo valor à temperatura ambiente. A diferença de comportamento se torna mais acentuada para temperaturas abaixo de 250 K, quando claramente se observa uma mudança na concavidade da curva referente à medida em  $P = 0$ , realizada no “*puck*”, com relação à concavidade observada na medida em  $P = 1.5$  kbar. No entanto, o comportamento resistivo observado para as demais pressões aplicadas é bastante similar ao apresentado pela amostra em  $P = 1.5$  kbar.



**Figura 3.9:** (a) Curvas da resistividade elétrica em função da temperatura medidas ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , no composto  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  monocristalino em condições de pressão externa aplicada. (b) Correspondentes curvas da resistividade normalizadas pelo valor da resistividade a 300 K.

A evolução do comportamento da resistividade elétrica a  $T = 300$  K em função da pressão é mostrada na figura 3.10. O valor da resistividade elétrica à pressão e temperatura ambientes é igual a  $1.48 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Na máxima pressão aplicada ( $13.2 \text{ kbar}$ ), a resistividade decresce para o valor de  $1.10 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ . Porém, como podemos constatar na figura, o decréscimo de  $\rho_{ab}(300\text{K})$  com a temperatura para a amostra com conteúdo de  $\text{Ca } x = 0.01$  não é linear, sendo que a taxa de variação  $d\rho_{ab}(300\text{K})/dT$  diminui com o aumento de  $P$ .



**Figura 3.10:** Evolução da resistividade elétrica,  $\rho_{ab}$ , à temperatura ambiente em função da pressão hidrostática aplicada ao monocristal de  $\text{Y}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Inset: Comportamento de  $\ln(\rho_{ab}(300\text{K}))$  em função da pressão aplicada. As linhas tracejadas servem de guias para os olhos.

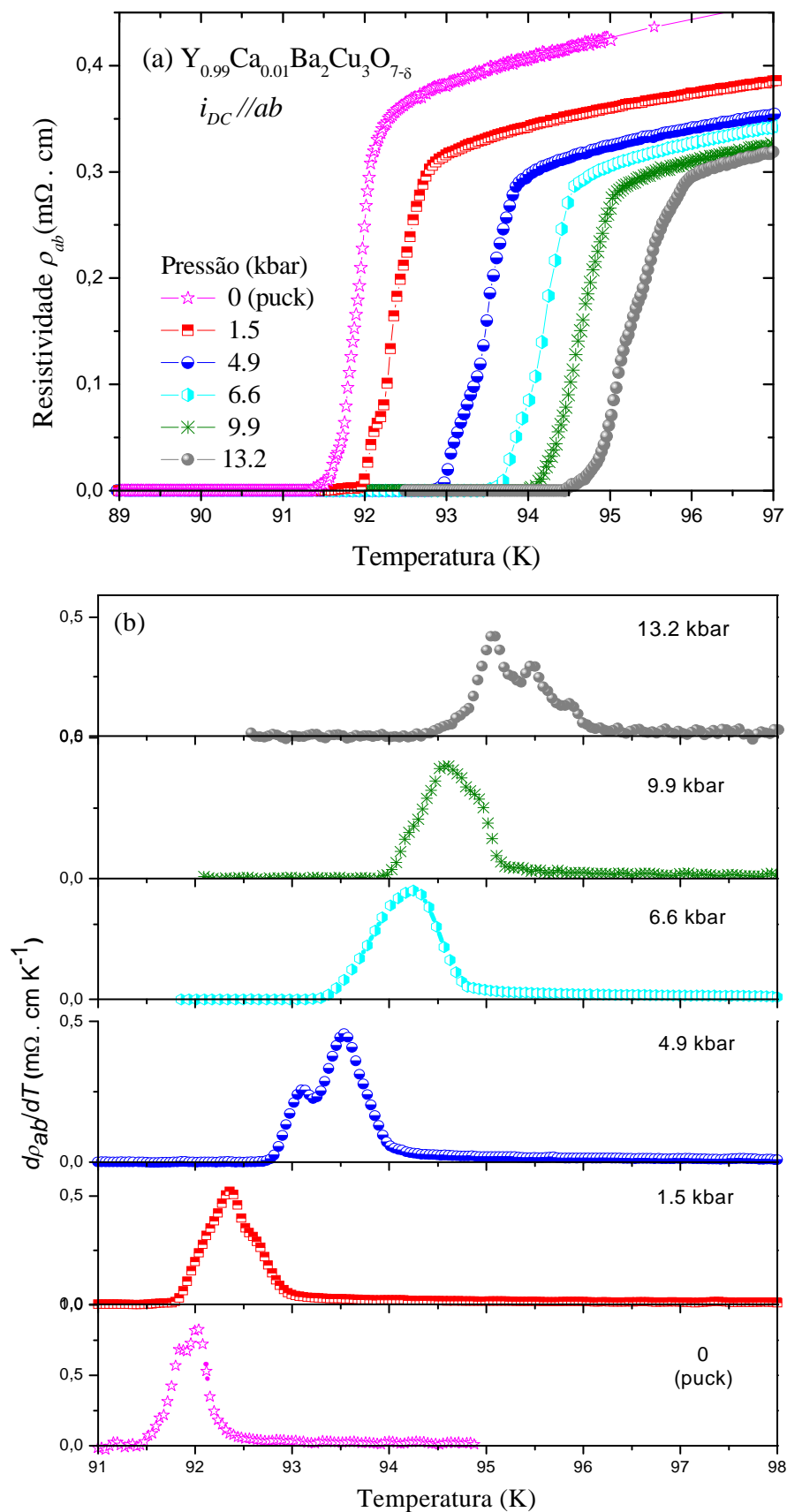
### 3.2.2.2 – A transição supercondutora

O painel (a) da figura 3.11 apresenta ao detalhes das curvas  $\rho_{ab}(T,P)$  para a amostra de  $\text{Y}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  em pressões  $P \leq 13.2 \text{ kbar}$ , e o painel (b) apresenta as correspondentes curvas da derivada  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ . De acordo com os resultados mostrados na figura, o incremento da pressão desloca progressivamente a transição normal-supercondutora para temperaturas maiores e induz um alargamento crescente da transição.

A evolução da estrutura das curvas  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$  em função do aumento da pressão não apresenta, porém, uma sistemática clara. Para valores de pressão  $P \leq 4.9 \text{ kbar}$ , observa-se a

ocorrência de dois picos, cujas intensidades relativas variam com o aumento de  $P$ . Para valores intermediários de pressão (6.6 kbar e 9.9 kbar) observa-se um máximo largo e assimétrico, que evolui para uma estrutura de múltiplos picos à pressão mais elevada de 13.2 kbar.

Como discutido na seção 3.1.2, acreditamos que a presença dos picos na curva  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$  referente ao comportamento à pressão ambiente ( $P = 0$ ) pode estar relacionada a efeitos de inhomogeneidades na distribuição de Ca e/ou O na amostra com conteúdo nominal  $x = 0.10$ . A evolução dos picos pode ser interpretada como sendo devido a diferentes respostas, frente à aplicação da pressão, da  $T_c$  de regiões com distintos teores de Ca, os quais conferem à amostra uma distribuição de temperaturas críticas. Não acreditamos que o comportamento observado possa ser atribuído a efeitos não-hidrostáticos, visto que a transição supercondutora do Pb, submetido às mesmas condições da amostra em questão, não apresentou efeitos de alargamento que seriam esperados se as condições do ambiente fossem não-hidrostáticas.

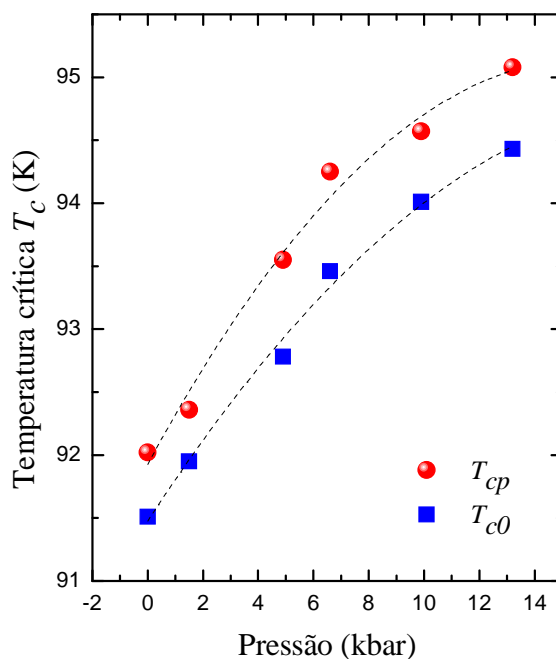


**Figura 3.11:** Detalhes da transição resistiva para a amostra de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  para diferentes valores de pressão aplicada: (a) curvas da resistividade ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , em função da temperatura; (b) correspondentes curvas da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ .

Os valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente,  $\rho_{ab}(300\text{K})$ , e das temperaturas  $T_{cp}(P)$  e  $T_{c0}(P)$ , são apresentados na tabela 3.3. A temperatura  $T_{cp}(P)$  corresponde à temperatura na qual ocorre o pico mais intenso nas curvas  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ , e  $T_{c0}(P)$  refere-se ao valor de  $T$  no qual a resistividade cai a zero. A figura 3.12 apresenta a evolução de  $T_{cp}$  e  $T_{c0}$  em função da pressão aplicada.

<b>Pressão (kbar)</b>	<b><math>\rho_{ab}</math> (300 K) (m<math>\Omega</math>.cm)</b>	<b><math>\rho_0</math> (m<math>\Omega</math>.cm)</b>	<b><math>d\rho_{ab}/dT</math> (m<math>\Omega</math>.cm K<math>^{-1}</math>)</b>	<b><math>T_{cp}</math> (K)</b>	<b><math>T_{c0}</math> (K)</b>
0 ( <i>puck</i> )	1.48	0.106	0.0045	92.02	91.51
1.5	1.30	- 0.069	0.0045	92.36	91.96
4.9	1.20	- 0.084	0.0042	93.55	92.78
6.6	1.16	- 0.073	0.0041	94.25	93.46
9.9	1.13	- 0.081	0.0040	94.57	94.01
13.2	1.10	- 0.043	0.0037	95.08	94.46

**Tabela 3.3:** Valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente e da temperatura crítica segundo os dois critérios adotados:  $T_{cp}$  corresponde à temperatura do máximo da derivada,  $d\rho_{ab}/dT$ , e  $T_{c0}$  corresponde à temperatura na qual a resistividade cai a zero para o monocristal de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  submetido a distintos valores de pressão aplicada.



**Figura 3.12:** Dependência da temperatura crítica  $T_c$  em função da pressão aplicada ao monocristal de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Na figura são apresentados os valores de  $T_{cp}$ , referentes à temperatura do máximo observado nas curvas da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ , e de  $T_{c0}$ , ou seja, da temperatura na qual a resistividade cai a zero. As linhas tracejadas servem de guias para os olhos.

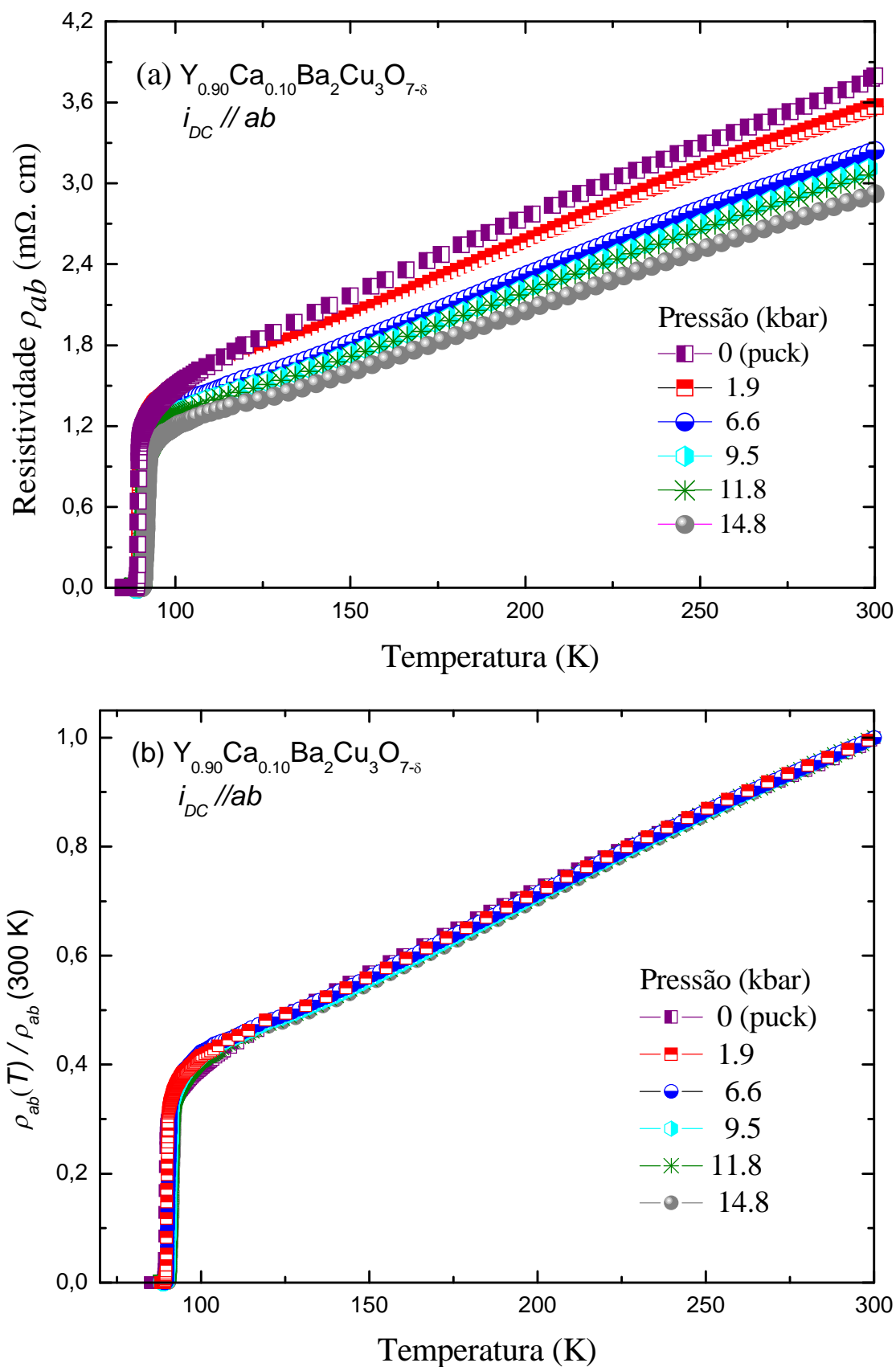
À pressão ambiente, a amostra de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  apresenta uma  $T_c$  de 92.18 K e, após aplicação da máxima pressão de 13.2 kbar, a  $T_c$  evoluiu para 95.08 K. Devido à presença de múltiplos picos nas curvas  $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ , os valores de  $T_{cp}$  determinados segundo o critério exposto na seção 3.1.2 apresentam uma maior dispersão. Por esta razão, o alargamento sistemático da transição com o aumento da pressão é menos evidente nos dados mostrados na figura 3.12.

Nossos resultados para o monocristal de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  mostram que o aumento da temperatura crítica com a pressão não é linear. A taxa de variação  $dT_{cp}/dP$  é maior no limite de baixas pressões e decresce com o incremento de  $P$ .

### **3.2.3 - Amostra de $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$**

#### **3.2.3.1 – Comportamento resistivo na fase normal**

O painel (a) da figura 3.13 mostra o comportamento da resistividade planar,  $\rho_{ab}(T,P)$ , em função da temperatura referente à amostra de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  medida em pressões hidrostáticas  $P \leq 14.8$  kbar. O painel (b) mostra as curvas  $\rho_{ab}(T,P)$  normalizadas pelo valor da resistividade a 300 K.

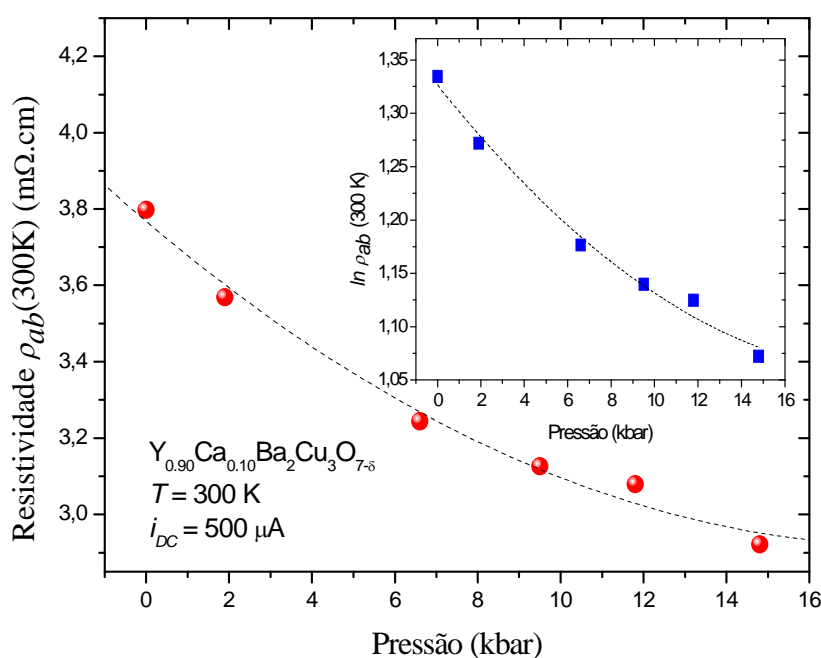


**Figura 3.13:** (a) Curvas da resistividade elétrica em função da temperatura medidas ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , no composto  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  monocristalino em condições de pressão externa aplicada. (b) Correspondentes curvas da resistividade normalizadas pelo valor da resistividade a 300 K.



A evolução do comportamento da resistividade elétrica à temperatura de 300 K em função da pressão é mostrada na figura 3.14. O valor da resistividade elétrica à pressão e temperatura ambiente é igual a 3.78 mΩ.cm. Na máxima pressão aplicada (14.2 kbar) a resistividade decresce para o valor de 2.92 mΩ.cm. Porém, como podemos constatar na figura, a variação de  $\rho_{ab}(300\text{K})$  com a temperatura para a amostra com conteúdo de Ca  $x = 0.10$  não é linear. De forma análoga à amostra dopada com 1% de Ca, a taxa de variação de  $\rho_{ab}(300\text{K})$  com a temperatura diminui com o aumento da pressão.

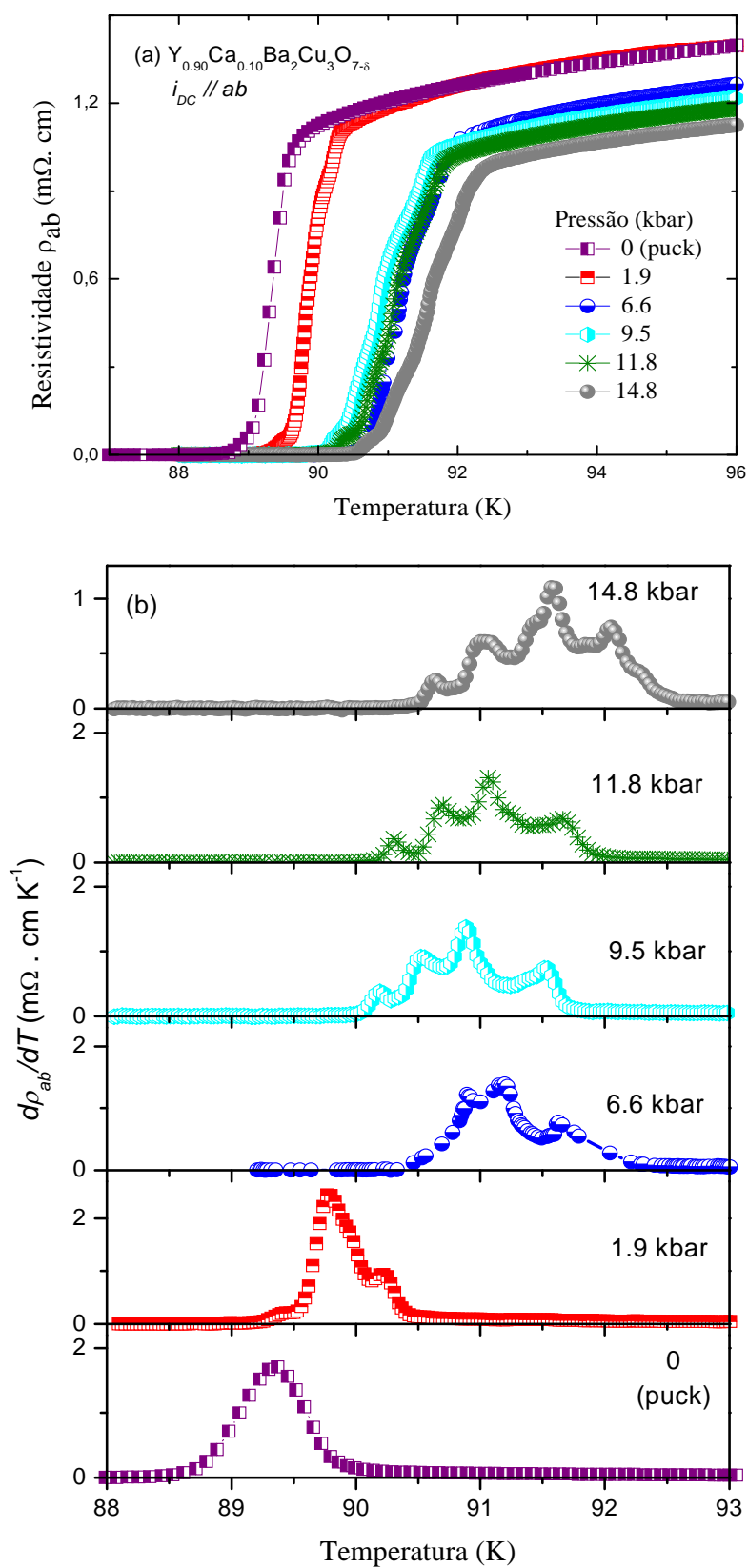
O comportamento de  $\rho_{ab}(T,P)$  é do tipo metálico ( $d\rho_{ab}/dT > 0$ ) em todo o intervalo de temperaturas investigado. Como podemos verificar no painel (b) da figura 3.13, as curvas de resistividade  $\rho(T,P)$  se sobrepõem em uma ampla faixa de temperaturas que se estende desde 300 K até aproximadamente 150 K. Para temperaturas inferiores a 150 K, observa-se um desvio do comportamento praticamente linear de alta temperatura.



**Figura 3.14:** Evolução da resistividade elétrica,  $\rho_{ab}$ , à temperatura ambiente em função da pressão hidrostática aplicada ao monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Inset: Comportamento de  $\ln(\rho_{ab}(300\text{K}))$  em função da pressão aplicada. As linhas tracejadas servem de guia para os olhos.

### 3.2.3.2 – A transição supercondutora

O painel (a) da figura 3.15 mostra os detalhes da transição normal-supercondutora e o painel (b) mostra as correspondentes curvas  $d\rho_{ab}/dT$  para o monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . A curva correspondente à medida realizada no “*puck*” ( $P = 0$ ) exibe um único pico largo e simétrico centrado em  $T_{cp}$ . Porém, o incremento da pressão induz o surgimento de um número crescente de picos. Este resultado pode ser interpretado como sendo devido a diferentes respostas da  $T_c$  com a pressão, em regiões da amostra com distintos teores de Ca, similarmente ao que ocorre com a amostra de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Os resultados mostrados na figura indicam que o aumento da pressão provoca um alargamento da transição supercondutora e, de um modo geral, um deslocamento desta para temperaturas mais elevadas. Esta tendência só não foi observada para a medida realizada à pressão de 6.6 kbar. A transição resistiva nesta pressão ocorre a uma temperatura superior à temperatura de transição na qual se estabelece o estado supercondutor para  $P = 9.5$  kbar aplicada na seqüência. Este comportamento contraria a tendência usualmente observada com o incremento da pressão. Importante notar que nenhum comportamento anômalo foi observado na resistividade elétrica na fase normal de alta temperatura.

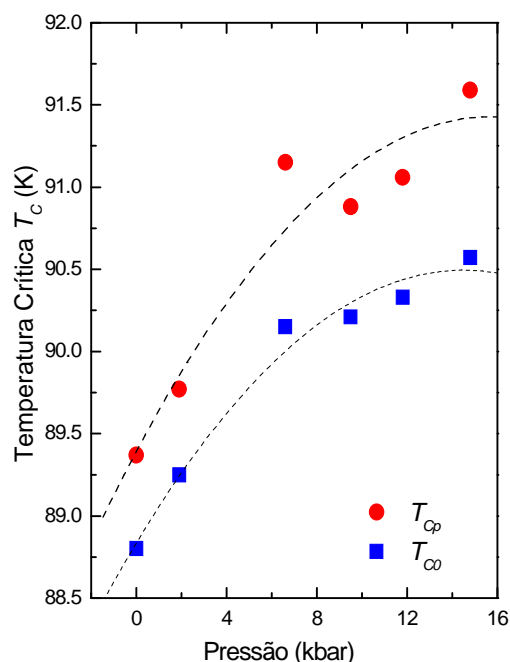


**Figura 3.15:** (a) Detalhes da transição resistiva para a amostra de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  para diferentes valores de pressão aplicada: (a) curvas da resistividade ao longo do plano  $ab$ ,  $\rho_{ab}$ , em função da temperatura; (b) correspondentes curvas da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ .

Os valores de  $T_{cp}$ ,  $T_{c0}$ , e da resistividade elétrica à temperatura ambiente  $\rho_{ab}$  (300K) são apresentados na tabela 3.4. Devido à presença de múltiplos picos nas curvas  $d\rho_{ab}/dT$ , os valores de  $T_{cp}$  relacionados na tabela correspondem à temperatura na qual ocorre o pico mais intenso em  $d\rho_{ab}/dT$ . A dependência das temperaturas características com a pressão é mostrada na figura 3.16.

Pressão (kbar)	$\rho_{ab}$ (300 K) (m $\Omega$ .cm)	$\rho_0$ (m $\Omega$ .cm)	$d\rho_{ab}/dT$ (m $\Omega$ .cm K $^{-1}$ )	$T_{cp}$ (K)	$T_{c0}$ (K)
0	3.80	0.537	0.0109	89.37	88.80
1.9	3.57	0.389	0.0106	89.77	89.25
6.6	3.24	0.370	0.0097	91.15	90.15
9.5	3.13	0.321	0.0094	90.88	90.21
11.8	3.08	0.320	0.0092	91.06	90.33
14.8	2.92	0.268	0.0089	91.59	90.57

**Tabela 3.4:** Valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente e da temperatura crítica segundo os dois critérios adotados:  $T_{cp}$  corresponde à temperatura do máximo da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ , e  $T_{c0}$  corresponde à temperatura na qual a resistividade cai a zero para o monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  submetido a distintos valores de pressão aplicada.



**Figura 3.16:** Dependência da temperatura crítica  $T_c$  em função da pressão aplicada ao monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Na figura são apresentados os valores de  $T_{cp}$  referentes à temperatura do máximo observado nas curvas da derivada  $d\rho_{ab}/dT$ , e de  $T_{c0}$ , ou seja, da temperatura na qual a resistividade cai a zero. As linhas tracejadas servem de guias para os olhos.

Em função do critério adotado, os dados referentes à  $T_{cp}$  apresentam uma maior dispersão. Apesar da dispersão dos dados, os resultados mostrados na figura 3.16 indicam que o aumento da pressão induz um alargamento da transição normal-supercondutora, como evidenciado pelo distanciamento entre os valores de  $T_{c0}$  e  $T_{cp}$ . Independentemente do critério adotado, podemos verificar que, para o monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , a temperatura crítica aumenta de forma não linear até valores de pressão aplicada  $P \leq 14.8$  kbar. Como observado no composto com adição de 1% de Ca, a taxa de variação  $dT_{cp}/dP$  é maior no limite de baixas pressões e decresce com o incremento de  $P$ .

### 3.3- Flutuações supercondutoras na condutividade do $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ( $T \approx T_c$ )

#### 3.3.1 - Método de análise

##### a) Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade

O excesso de condutividade elétrica devido a flutuações supercondutoras,  $\Delta\sigma(T,P) = \sigma - \sigma_n$ , é determinado a partir dos dados de resistividade elétrica obtidos experimentalmente,  $\rho_{ab}(T,P)$ , e da resistividade normal,  $\rho_n(T,P)$ , obtida da extrapolação do comportamento de altas temperaturas, ou seja:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{\rho_{ab}} - \frac{1}{\rho_n}, \quad (3.2)$$

onde

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{d\rho_n}{dT}T \quad (3.3)$$

é determinada a partir do comportamento linear de alta temperatura. Os valores da resistividade residual  $\rho_0$  e do coeficiente  $d\rho_n/dT$  estão relacionados na tabela 3.5 para cada uma das amostras estudadas.

$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$\rho_0$ (m $\Omega$ .cm)	$d\rho_n/dT$ (m $\Omega$ .cm.K $^{-1}$ )
x = 0 (ref. [40])	0.048	0.0028
x = 0.01	0.139	0.0043
x = 0.05	0.099	0.0062
x = 0.10	0.417	0.0116

**Tabela 3.5:** Relação dos valores dos parâmetros resultantes do ajuste da expressão (3.3) aos dados experimentais da resistividade no intervalo de temperaturas entre 120 K e 300 K para os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ .

b) *Análise da contribuição das flutuações*

Para a determinação da contribuição das flutuações à condutividade elétrica, assumimos que o excesso de condutividade,  $\Delta\sigma(T)$ , diverge em  $T_c(P)$  de acordo com uma lei de potência do tipo:

$$\Delta\sigma(T, P) = A\varepsilon^{-\lambda}, \quad (3.4)$$

onde  $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$  é a temperatura reduzida,  $\lambda$  é o expoente crítico e  $A$  é a amplitude crítica.

O método empregado na análise dos dados experimentais baseia-se na determinação numérica da derivada logarítmica do excesso de condutividade em relação à temperatura, em analogia com o método de Kouvel-Fisher para o estudo de fenômenos críticos [93]. Definindo-se a quantidade:

$$\chi_\sigma(T, P) \equiv -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma), \quad (3.5)$$

e substituindo a expressão (3.4) em (3.5), obtém-se:

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda}(T - T_c(P)). \quad (3.6)$$

Portanto, a identificação de comportamentos lineares em curvas de  $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$  em função da temperatura permite a determinação simultânea da temperatura crítica  $T_c(P)$  e do expoente crítico  $\lambda$ . O método de análise está exemplificado na figura 3.17 para os dados medidos em uma amostra monocristalina de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  à pressão ambiente. Como mostrado no painel (c) da figura, a interseção da reta com o eixo das abscissas fornece  $T_c$ , enquanto que o expoente  $\lambda$  é dado pelo inverso da inclinação da reta.

As principais fontes de incerteza de nosso método de análise advêm da determinação numérica das derivadas com relação à temperatura e da extrapolação do comportamento da condutividade normal a altas temperaturas. Esses erros, no entanto, tornam-se pequenos nas proximidades da temperatura crítica, quando então uma fração significativa da condutividade é devida a flutuações. Portanto, este método de análise é particularmente útil para estudar os regime de flutuações assintóticos que ocorrem em temperaturas muito próximas a  $T_c$ .

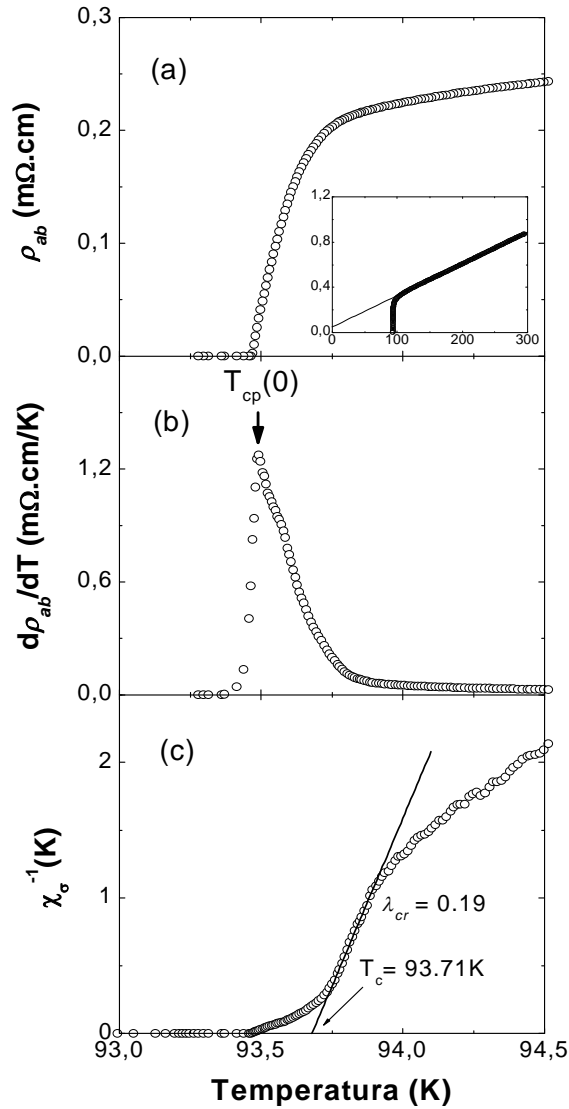
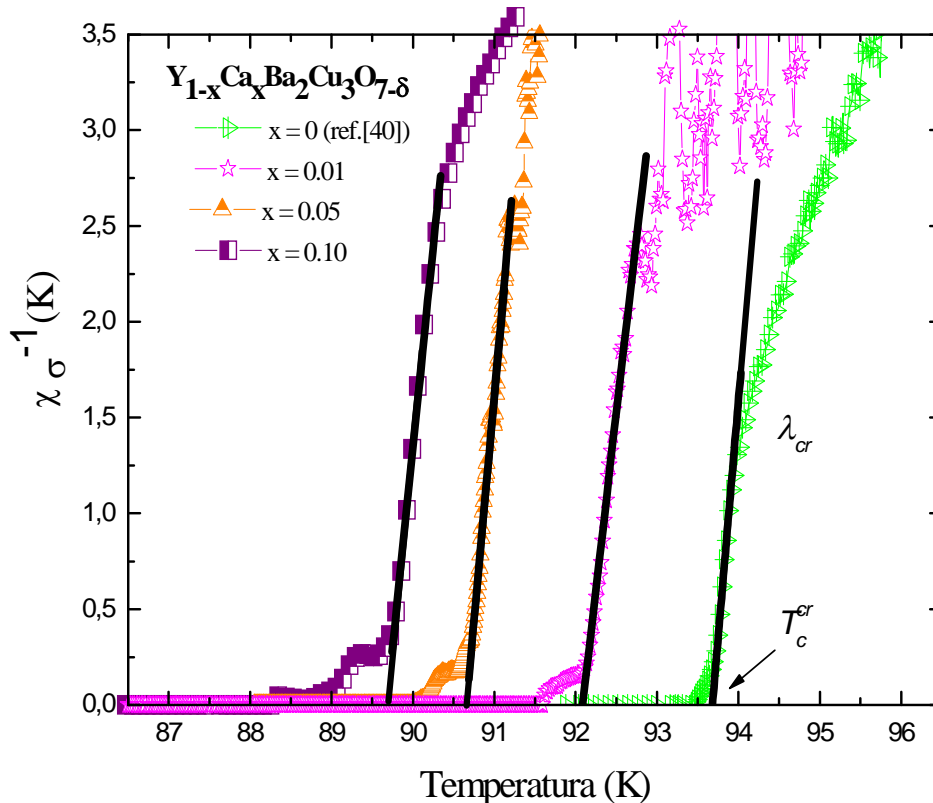


Figura 3.17: (a) Transição resistiva ao longo do plano  $ab$  de um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [40].  $T_{c0}$  é tomada como sendo o valor de temperatura no qual a resistividade cai à zero. Inset: a mesma curva em um intervalo de temperaturas estendido, mostrando o ajuste linear no intervalo  $140 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ . (b) Derivada numérica da curva  $\rho_{ab}$  em relação à temperatura. A posição do máximo pronunciado em  $d\rho_{ab}/dT$  é denotado por  $T_{cp}$ . (c) Inverso da derivada logarítmica versus  $T$ . A reta indicada corresponde ao ajuste à eq. (3.6). A interseção com o eixo das temperaturas fornece  $T_c$  e o inverso da inclinação da reta fornece  $\lambda$ .

### 3.3.2 – Efeitos da adição de Ca

A figura 3.18 mostra resultados representativos de  $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$  em função da temperatura para os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , ( $x = 0.00, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ ) referentes às medidas à pressão ambiente. Imediatamente acima de  $T_{cp}$  foi identificado um regime descrito por uma lei de potência cujo expoente é denotado por  $\lambda_{cr}$ . Os valores do expoente e das correspondentes temperaturas críticas  $T_c^{cr}$ , assim como os intervalos de validade do regime, estão relacionados na tabela 3.6 em termos da temperatura reduzida  $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$ .



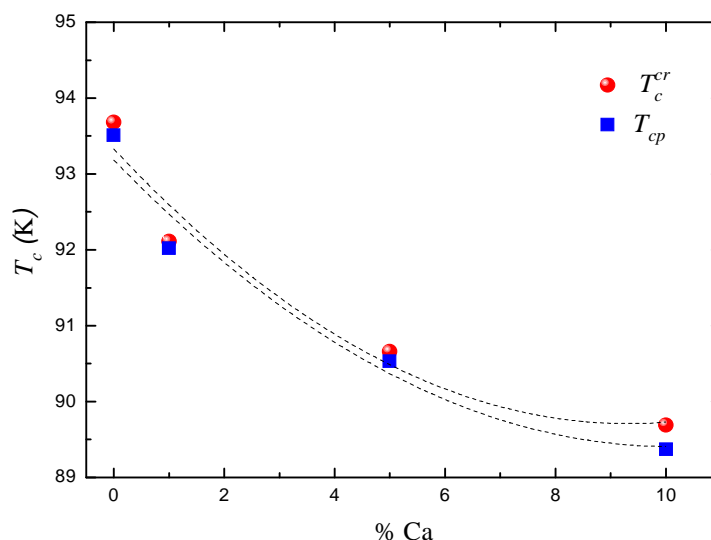
**Figura 3.18:** Resultados representativos de  $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$  para os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Também são apresentados os resultados da ref.[40] para uma amostra monocristalina de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .



$Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	$T_{cp}(K)$	$T_c^{cr}(K)$	$\lambda_{cr}$	$\varepsilon_{cp}$	$\varepsilon_{cr}$
x = 0 [ref.(40)]	93.51	93.71	0.19	$0.003 < \varepsilon < 0.004$	$0.001 < \varepsilon < 0.002$
x = 0.01	92.02	92.09	0.19	$0.001 < \varepsilon < 0.008$	$0.001 < \varepsilon < 0.008$
x = 0.05	90.53	90.66	0.20	$0.002 < \varepsilon < 0.006$	$0.001 < \varepsilon < 0.005$
x = 0.10	89.37	89.60	0.21	$0.004 < \varepsilon < 0.009$	$0.001 < \varepsilon < 0.006$

**Tabela 3.6:** Relação dos valores dos expoentes observados na fase normal ( $T > T_{cp}$ ) nas proximidades de  $T_{cp}$  para os monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ ). O intervalo de validade do regime crítico é indicado em termos da temperatura reduzida  $\varepsilon = (T - T_c) / T_c$ , para  $T_c = T_{cp}$  e  $T_c = T_c^{cr}$ . O erro no valor do expoente é de aproximadamente 10%.

Na figura 3.18 está indicada a temperatura crítica  $T_c^{cr}$  relacionada ao regime de flutuações  $\lambda_{cr}$  observado na fase normal das amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Esta temperatura é obtida a partir da extrapolação do respectivo comportamento linear a  $\chi_{\sigma}^{-1}(T) = 0$ . A dependência de  $T_c^{cr}$  e de  $T_{cp}$  com a adição de Ca é mostrada na figura 3.19. As duas temperaturas decrescem basicamente da mesma forma com o aumento do conteúdo de Ca.



**Figura 3.19** – Evolução da temperatura crítica  $T_c^{cr}$  correspondente ao regime  $\lambda_{cr}$ , e da temperatura  $T_{cp}$ , em função do conteúdo percentual de Ca em monocristais de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Em nossas análises não foi possível observar outros regimes de flutuações devido ao grande espalhamento dos dados experimentais medidos em temperaturas mais elevadas. Em alguns casos, foram identificados regimes descritos por expoentes compatíveis com as

previsões para flutuações gaussianas [94]. Porém, como não foram identificados claramente em todas as curvas, estes não serão discutidos neste trabalho.

### 3.3.3 – Efeitos de pressão

A análise dos efeitos de pressão sobre a contribuição de flutuações termodinâmicas à condutividade elétrica dos monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopados com Ca foi realizada com base no método apresentado na seção 3.3.1. A resistividade normal,  $\rho_n(T,P)$ , foi estimada a partir do comportamento linear observado na faixa de temperaturas  $110 \text{ K} < T < 140 \text{ K}$  para as amostras  $\text{Y}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.10$ ) e  $\text{Y}_{0.90}\text{Ca}_{0.10}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.10$ ).

Os valores da resistividade residual  $\rho_0$  e do coeficiente  $d\rho_n/dT$  resultante do ajuste da equação (3.3) aos dados experimentais estão listados nas tabelas 3.7 e 3.8 para as amostras com  $x = 0.01$  e  $0.10$ , respectivamente.

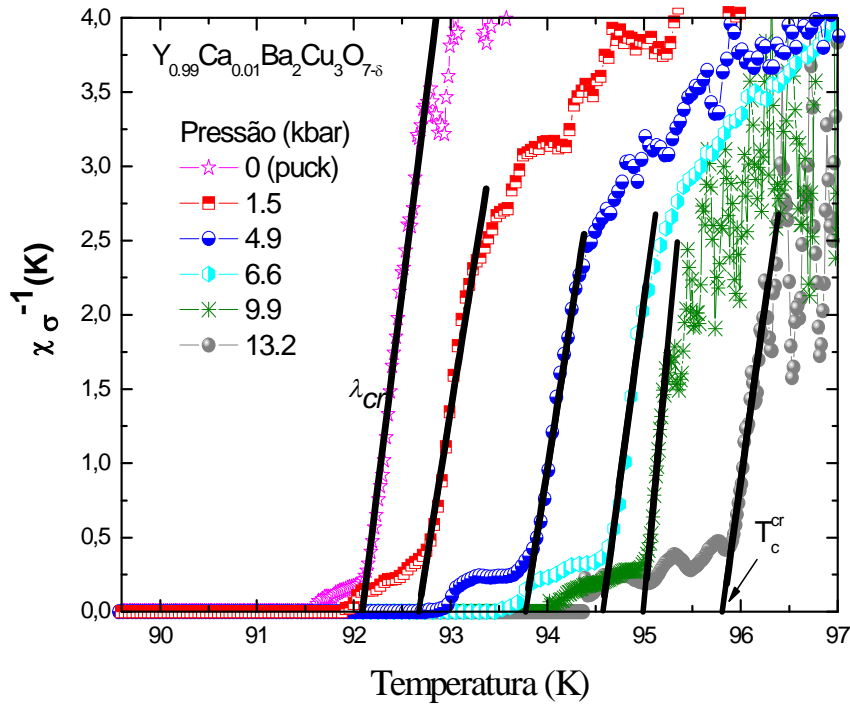
$\text{Y}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$		
$P$ (kbar)	$\rho_0$ (m $\Omega$ .cm)	$d\rho_n/dT$ (m $\Omega$ .cm.K $^{-1}$ )
0 (puck)	0.139	0.0043
1.5	0.022	0.0041
4.9	0.074	0.0033
6.6	0.089	0.0031
9.9	0.068	0.0031
13.2	0.069	0.0030

**Tabela 3.7:** Relação dos valores dos parâmetros resultantes do ajuste da expressão (3.3) aos dados experimentais da resistividade no intervalo de temperaturas entre 110 K e 140 K para o monocristal de  $\text{Y}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

$Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$		
$P$ (kbar)	$\rho_0$ (m $\Omega$ .cm)	$d\rho_n/dT$ (m $\Omega$ .cm. K $^{-1}$ )
0 (puck)	0.417	0.0116
1.9	0.602	0.0089
9.5	0.548	0.0078
11.8	0.508	0.0080
14.8	0.562	0.0068

**Tabela 3.8:** Relação dos valores dos parâmetros resultantes do ajuste da expressão (3.3) aos dados experimentais da resistividade no intervalo de temperaturas entre 110 K e 140 K para o monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Resultados representativos de  $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$  relativos à orientação  $ab$  para o monocristal de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  são mostrados na figura 3.20. Um regime em lei de potência foi identificado no intervalo de temperaturas imediatamente acima de  $T_{cp}$ . Os valores de  $T_{cp}$ ,  $T_c^{cr}$  e do expoente  $\lambda_{cr}$  encontrado, bem como o intervalo de validade do regime, estão relacionados na tabela 3.9 em termos da temperatura reduzida  $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$ , para  $T_c = T_{cp}$  e  $T_c = T_c^{cr}$ .

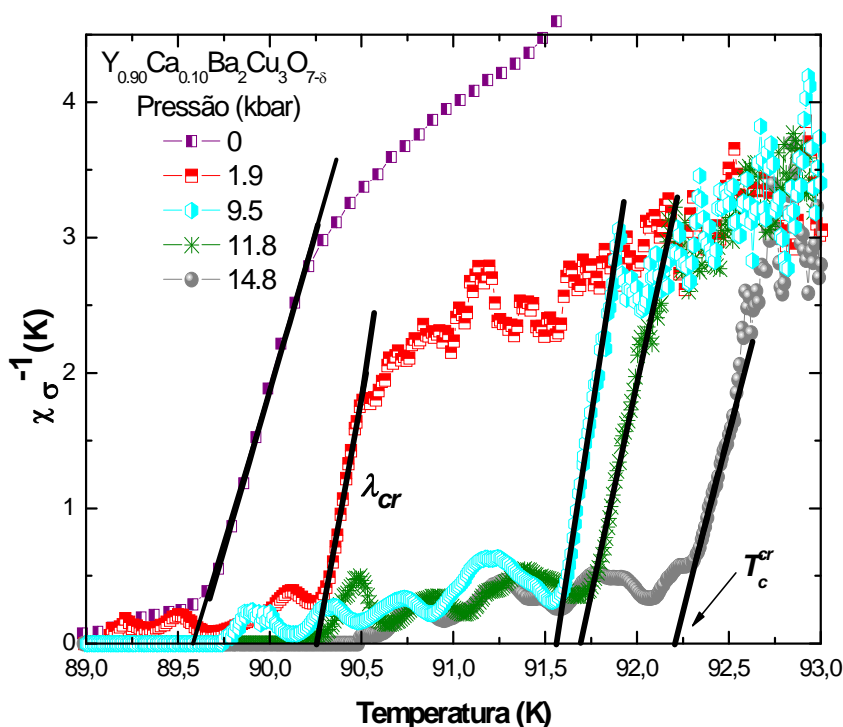


**Figura 3.20:** Resultados representativos de  $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$  para o monocristal de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , obtidos em distintas pressões aplicadas.

Pressão (kbar)	$T_{cp}$ (K)	$T_c^{cr}$ (K)	$\lambda_{cr}$	$\varepsilon_{cp}$	$\varepsilon_{cr}$
0 (puck)	92.02	92.09	0.19	$0.002 < \varepsilon < 0.008$	$0.001 < \varepsilon < 0.008$
1.5	92.36	92.73	0.20	$0.005 < \varepsilon < 0.008$	$0.001 < \varepsilon < 0.004$
4.9	93.55	93.81	0.21	$0.004 < \varepsilon < 0.006$	$0.001 < \varepsilon < 0.003$
6.6	94.25	94.64	0.15	$0.005 < \varepsilon < 0.007$	$0.001 < \varepsilon < 0.003$
9.9	94.57	95.01	0.13	$0.005 < \varepsilon < 0.006$	$0.001 < \varepsilon < 0.002$
13.2	95.08	95.85	0.17	$0.009 < \varepsilon < 0.011$	$0.001 < \varepsilon < 0.003$

**Tabela 3.9:** Relação dos valores dos expoentes observados na fase normal ( $T > T_{cp}$ ) nas proximidades de  $T_{cp}(P)$  para o monocristal de  $Y_{0.99}Ca_{0.01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . O intervalo de validade do regime crítico é indicado em termos da temperatura reduzida  $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c$ , para  $T_c = T_{cp}$  e  $T_c = T_c^{cr}$ . O erro no valor do expoente é de aproximadamente 10%.

A figura 3.21 apresenta os resultados representativos de  $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$  relativos à orientação  $ab$  para o monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Não foi possível realizar a análise das flutuações termodinâmicas referentes à pressão de 6.6 kbar pois, devido a problemas técnicos durante a realização do experimento, foram medidos poucos pontos no intervalo de temperatura em torno da transição, inviabilizando a análise. Para as demais pressões, um regime de lei de potências foi identificado no intervalo de temperaturas imediatamente acima de  $T_{cp}$ . Os valores de  $T_{cp}$ ,  $T_c^{cr}$  e do expoente encontrado, bem como o intervalo de validade do regime, estão relacionados na tabela 3.10 em termos da temperatura reduzida  $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$ , para  $T_c = T_{cp}$  e  $T_c = T_c^{cr}$ .



**Figura 3.21:** Resultados representativos de  $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$  para o monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtidos em distintas pressões aplicadas.

Pressão (kbar)	$T_{cp}$ (K)	$T_c^{cr}$ (K)	$\lambda_{cr}$	$\epsilon_{cp}$	$\epsilon_{cr}$
0	89.37	89.60	0.21	$0.004 < \epsilon < 0.009$	$0.001 < \epsilon < 0.006$
1.9	89.77	90.26	0.13	$0.006 < \epsilon < 0.008$	$0.001 < \epsilon < 0.003$
9.5	90.88	91.56	0.11	$0.008 < \epsilon < 0.011$	$0.001 < \epsilon < 0.004$
11.8	91.06	91.69	0.16	$0.008 < \epsilon < 0.012$	$0.001 < \epsilon < 0.005$
14.8	91.59	92.30	0.19	$0.008 < \epsilon < 0.010$	$0.0002 < \epsilon < 0.003$

**Tabela 3.10:** Relação dos valores dos expoentes observados na fase normal ( $T > T_{cp}$ ) nas proximidades de  $T_{cp}(P)$  para o monocristal de  $Y_{0.90}Ca_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ . O intervalo de validade do regime crítico é indicado em termos da temperatura reduzida  $\epsilon = (T - T_c(P))/T_c$ , para  $T_c = T_{cp}$  e  $T_c = T_c^{cr}$ . O erro no valor do expoente é de aproximadamente 10%.

### 3.3.4 -Discussão

Os efeitos de flutuações supercondutoras têm sido intensivamente investigados desde a descoberta da supercondutividade nos compostos cupratos. Estes efeitos foram investigados através de medidas de calor específico [95], susceptibilidade magnética [96] e condutividade elétrica [97], entre outras. De acordo com estes estudos, o comportamento crítico na fase normal, em temperaturas mais afastadas de  $T_c$ , é dominado por flutuações gaussianas. Porém, nas proximidades de  $T_c$ , ocorre um crossover para um regime compatível com a classe de universalidade 3D-XY, com dinâmica dada pelo modelo E, para o qual o valor do expoente crítico é  $\lambda = 0.33$  [98].

Pelas razões expostas anteriormente, a qualidade das medidas de resistividade elétrica DC impediu a identificação dos regimes gaussianos observáveis em temperaturas reduzidas  $\varepsilon \geq 0.01$ . No entanto, foi possível identificar para as nossas amostras de  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $x = 0.01, 0.05$  e  $0.10$ ) um regime de flutuações em um intervalo de temperaturas muito estreito imediatamente acima de  $T_c$  descrito pelo expoente  $\lambda_{cr} = 0.20 \pm 0.01$ . Um regime super-crítico (como referido por alguns autores) com expoente pequeno também foi reportado em outros estudos [40, 99-103], inicialmente em um monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , [99] e confirmado, posteriormente, em amostras monocristalinas [40] e texturizadas [101] de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  puro e com diferentes adições químicas [102, 103]. Os efeitos de impurezas divalentes nas flutuações do sistema  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , foram investigados por Vieira e col. [102] em monocristais de  $Y_{0.98}Ca_{0.02}Ba_2Cu_3O_7$ ,  $YBa_{1.9}Sr_{0.1}Cu_3O_7$  e  $YBa_2Cu_{2.97}Zn_{0.03}O_7$ , para os quais encontrou-se expoentes  $\lambda_{cr} = 0.12, 0.16$  e  $0.18$ , respectivamente. No estudo realizado em uma amostra policristalina de  $Y_{0.95}Er_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , Jurelo e col. [103] verificaram a ocorrência do expoente crítico  $\lambda_{cr} = 0.20 \pm 0.01$ . Em nenhum dos trabalhos citados acima, porém, foi realizado um estudo sistemático sobre a estabilidade deste regime em função do conteúdo da substituição química.

De acordo com os nossos resultados, a adição de até 10% de  $Ca^{2+}$  em substituição ao  $Y^{3+}$  não suprime o regime descrito pelo pequeno expoente assintótico  $\lambda_{cr}$  observado no  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . O valor do expoente  $\lambda_{cr} = 0.20 \pm 0.01$  é pouco afetado pela adição de Ca. Os dados da tabela 3.6 indicam ainda um alargamento do intervalo de temperaturas reduzidas em que ocorre o regime em função do aumento do teor de Ca. Nossos resultados sugerem, portanto, que a adição de  $Ca^{2+}$  em substituição ao  $Y^{3+}$  tem por efeito estabilizar o regime de flutuações descrito pelo expoente  $\lambda_{cr} = 0.20 \pm 0.01$ .

A origem deste expoente pequeno ainda não é clara. Alguns autores [98, 99, 102]

sugerem que esse regime seja precursor de uma transição de fase fracamente de primeira ordem, para a qual o expoente efetivo seria  $\lambda = 0$ . Um cenário possível descreve a aproximação à transição de fase de primeira ordem em termos de uma evolução contínua na dinâmica das flutuações supercondutoras. As flutuações na condutividade divergem em  $T_c$  de acordo com:

$$\lambda = \nu(z - 1 - \eta), \quad (3.7)$$

onde  $\nu$  é o expoente crítico do comprimento de coerência,  $z$  é o expoente crítico dinâmico e  $\eta$  é o expoente crítico relacionado à função de correlação do parâmetro de ordem. Assim, o valor do expoente  $\lambda = 0.33$  relacionado ao regime 3D-XY-E corresponde a  $\nu = 0.67$ ,  $\eta \cong 0$  e  $z = 1.5$ . De acordo com a eq. (3.7), o expoente  $\lambda = 0$  é verificado quando  $z \cong 1$ . Supondo que os expoentes estáticos  $\nu$  e  $\eta$  conservem os valores previstos pelo modelo 3D-XY, o expoente super-crítico  $\lambda_{cr} = 0.20$  corresponde a um expoente dinâmico  $z$  intermediário ( $1.5 < z < 1.0$ ).

O mecanismo que conduz a uma transição de primeira ordem tampouco é conhecido. Esta questão foi abordada por Halperin e col. [104], que propuseram que a transição supercondutora pode ser de primeira ordem devido a efeitos de flutuações intrínsecas do campo magnético. Porém, a largura do intervalo de temperaturas de ocorrência da transição de fase de primeira ordem prevista pelo modelo é extremamente pequena, cerca de  $10^{-6}$  K para um supercondutor do tipo-II, o que impede que o efeito seja observável experimentalmente em um supercondutor como o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Mais recentemente, a influência das flutuações antiferromagnéticas foi proposta por Ferreira e col. [105] como um mecanismo alternativo que pode conduzir a uma transição supercondutora fracamente de primeira ordem. O modelo proposto considera a existência de dois pontos críticos quânticos (QCD) separados, mas muito próximos, sobre o eixo de concentração de portadores  $n$  no diagrama de fases  $T$  versus  $n$ . Devido à proximidade ao estado fundamental antiferromagnético, o ponto crítico quântico supercondutor é deslocado em direção ao QCP magnético, de forma que as flutuações de spin antiferromagnéticas podem afetar fortemente o estado supercondutor. Embora os cálculos da ref. [105] se apliquem estritamente a  $T = 0$ , flutuações antiferromagnéticas em  $T \neq 0$  relacionadas ao pseudo-gap podem desempenhar um papel relevante na fase normal dos cupratos supercondutores [106].

É interessante notar que estudos da magnetocondutividade de monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  puro e dopados mostram que o regime super-crítico é bastante sensível à aplicação de campo magnético  $H$  [98, 102]. O valor do expoente correspondente ao regime assintótico  $\lambda_{cr} = 0.17$ , observado para baixos valores de campo aplicado ( $\sim 5$  mT para  $H // ab$ ),

evolui para  $\lambda_{cr} = 0.24$  para campos em torno de 50 mT ( $H // ab$ ) e assume o valor  $\lambda_{cr} = 0.33$  para  $H \sim 100$  mT ( $H // ab$ ). Resultado semelhante foi obtido por Vieira e col [102] ao analisarem os efeitos de impurezas divalentes de Ca, Sr e Zn nas flutuações do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Este estudo constatou que o expoente evolui rapidamente com a aplicação de campo, sendo suprimido para valores de  $H$  inferiores a 500 mT no caso das amostras com substituições químicas de Zn e Sr. Porém, o expoente  $\lambda_{cr}$  mostrou-se estável com a aplicação de campos de até aproximadamente 500 Oe para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopado com 2% de Ca. Outras concentrações de Ca não foram investigadas neste trabalho.

Os resultados de Vieira e col. [102] e os resultados do presente trabalho para as amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.01, 0.05$  e  $0.10$ ) evidenciam, portanto, o papel importante desempenhado pela adição parcial de  $\text{Ca}^{2+}$  em substituição ao  $\text{Y}^{3+}$  para a estabilização do regime super-crítico descrito pelo expoente pequeno  $\lambda_{cr} = 0.20$  no caso das nossas amostras.

Com relação aos efeitos de pressão sobre os regimes de flutuações supercondutoras na condutividade elétrica na fase normal ( $T > T_c$ ), os resultados da literatura são bastante reduzidos. Os primeiros trabalhos foram realizados em amostras policristalinas de  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $R = \text{Y, Gd, Er, Yb}$ ) [107], texturizadas de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  [108] e policristalinas de  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  [109] e, mais recentemente, em monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes conteúdos de oxigênio [44]. Todos estes estudos focaram na análise das flutuações gaussianas que ocorrem em intervalos de temperaturas mais afastados de  $T_c$ . Os efeitos de pressão hidrostática nos regimes de flutuações nas vizinhanças imediatas de  $T_c$  foram investigados em amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  monocristalino [40] e texturizado [100].

Os resultados do presente trabalho indicam que o regime super-crítico, caracterizado por um expoente pequeno  $\lambda_{cr}$  nas amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopadas com Ca em  $P = 0$ , se mantém estável até os máximos valores de pressão aplicados. Os valores encontrados para o expoente para a amostra com  $x = 0.01$  e para a amostra com  $x = 0.10$  são  $\lambda_{cr} = 0.17 \pm 0.01$  e  $\lambda_{cr} = 0.16 \pm 0.02$ , respectivamente. A ocorrência do regime super-crítico nas amostras dopadas com Ca até pressões da ordem de 15 kbar contrasta com os resultados de Ferreira e col. [40] para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Neste estudo verificou-se que o expoente  $\lambda_{cr} = 0.18$  observado em  $P = 0$  manteve-se estável até pressões  $P \leq 7.6$  kbar e assumiu o valor  $\lambda_{cr} = 0.32$  em  $P = 11.1$  kbar. O fato de o regime super-crítico nas amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.01$  e  $0.10$ ) se manter até valores de pressão mais altos que os observados para o composto puro é mais uma evidência de que a dopagem com Ca no  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  tem por efeito estabilizar este regime.



**Conclusões:**

Foi realizado um estudo experimental sobre os efeitos combinados de substituição química e pressão externa nas propriedades elétricas de monocristais de  $Y_xCa_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  para conteúdos de Ca  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ . Para a realização do estudo proposto foi desenvolvida uma célula de pressão do tipo pistão-cilindro adaptada ao equipamento comercial PPMS, o que nos permitiu realizar medidas de resistividade elétrica DC em condições de pressão hidrostática aplicada  $P < 15$  kbar. As ferramentas instrumentais desenvolvidas constituíram uma etapa importante e crucial para a concretização do estudo científico proposto.

As medidas de transporte foram realizadas na configuração  $i // ab$  e correspondem, portanto, ao comportamento da componente planar da resistividade,  $\rho_{ab}(T,P)$ . Em particular, nos concentramos na evolução das propriedades na fase normal de alta temperatura e da transição supercondutora, e nos regimes de flutuações no parâmetro de ordem supercondutor que descrevem o comportamento crítico da condutividade elétrica. A análise da contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade elétrica foi feita com base no método de Kouvel-Fisher, o que nos permitiu estudar os regimes de flutuações em intervalos de temperatura muito próximos a  $T_c$ . As principais conclusões deste estudo estão resumidas a seguir.

**I - Efeitos de adição de Ca no composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** 

Medidas de transporte em pressão aplicada nula foram realizadas em amostras monocristalinas de  $Y_xCa_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , com  $x = 0, 0.01, 0.05$  e  $0.10$ . O conjunto de dados obtidos nos permitiu estudar a influência da adição parcial de  $Ca^{2+}$  em substituição ao íon  $Y^{3+}$  nas propriedades de transporte para pequenas concentrações de Ca.

As propriedades elétricas apresentadas pelo monocristal de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  puro indicaram uma degradação da amostra. Por esta razão, os dados referentes às amostras com impurezas de Ca foram comparados com resultados da literatura para monocristais de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  de boa qualidade.

Os resultados obtidos para a série de monocristais dopados mostraram que as propriedades de transporte no estado normal ( $T > T_c$ ) e no estado supercondutor ( $T < T_c$ ) do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  são afetadas pela adição de Ca. O comportamento de  $\rho_{ab}(T)$  das amostras com  $x = 0.01, 0.05$  e  $0.10$  é do tipo metálico ( $d\rho_{ab}(T)/dT > 0$ ) em toda a faixa de temperaturas investigada. O aumento da incorporação de  $\text{Ca}^{2+}$  no sítio do  $\text{Y}^{3+}$  tem como principal efeito um aumento da resistividade elétrica e da taxa de variação  $d\rho_{ab}(T)/dT$  no intervalo de altas temperaturas.

A influência da adição de impurezas sobre a transição resistiva foi avaliada a partir das curvas  $d\rho_{ab}(T)/dT$ . No intervalo de temperaturas em torno da transição resistiva, as curvas  $d\rho_{ab}(T)/dT$  referentes às amostras com  $x = 0.01$  e  $0.05$  apresentaram uma estrutura com múltiplos picos, cujo comportamento é típico de sistemas não homogêneos. Para a amostra com conteúdo  $x = 0.10$  verificou-se um único pico simétrico e mais largo, centrado na temperatura  $T_{cp}$ . O comportamento observado nas amostras com  $x = 0.01$  e  $0.05$  pode ser atribuído a efeitos de inhomogeneidades devido à presença de regiões da amostra com diferentes concentrações de Ca e/ou O e, conseqüentemente, distintos valores de temperatura crítica, o qual confere ao sistema uma distribuição de  $T_c$ 's. Nossos resultados indicam claramente que a adição de Ca induz um decréscimo da temperatura crítica e um alargamento da transição supercondutora. A comparação com dados reportados na literatura sugere que o conteúdo efetivo de Ca é inferior a 10% para a amostra com  $x = 0.10$ .

## II - Efeitos de pressão hidrostática em monocristais de $\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Os efeitos de pressão foram investigados nos monocristais de  $\text{Y}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com  $x = 0, 0.01$  e  $0.10$ . Contrariando o comportamento reportado na literatura, verificamos que a amostra de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  teve a temperatura crítica decrescida quando submetida a uma pressão  $P = 1.5$  kbar. Para os demais valores aplicados de pressão verificou-se um aumento da temperatura crítica e uma diminuição da resistividade, conforme esperado. A resistividade elétrica diminuiu linearmente com a pressão a uma taxa  $d\ln\rho_{ab}/dT = -15 (\pm 1)\%$  GPa. Contudo, a evolução da temperatura crítica mostrou uma tendência à saturação em  $P = 10$  kbar, em contradição com resultados já bem estabelecidos para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , corroborando a hipótese de degradação do cristal agravada pelo contato com o líquido

transmissor de pressão FC-75. Por esta razão, optamos por utilizar óleo de transformador como meio transmissor nas demais medidas.

A evolução das propriedades elétricas das amostras dopadas com Ca quando submetidas à pressão externa é bastante semelhante para as duas concentrações de impurezas estudadas,  $x = 0.01$  e  $0.10$ . O comportamento de  $\rho_{ab}(T,P)$  é do tipo metálico ( $d\rho_{ab}/dT > 0$ ) em todo o intervalo de temperaturas investigado. A componente planar da resistividade é bastante sensível ao incremento da pressão. A resistividade elétrica à temperatura ambiente,  $\rho_{ab}(300K)$ , decresce continuamente com a pressão. A taxa de variação  $d\rho_{ab}(300K)/dP$  depende do conteúdo de Ca e decresce com o aumento de  $P$  para uma dada concentração  $x$ .

Com relação às propriedades supercondutoras, as respostas das amostras dopadas frente à aplicação de pressão são bastante similares. A aplicação de pressão externa desloca a transição normal-supercondutora para temperaturas mais elevadas e induz um alargamento progressivo da transição. Porém, a evolução da estrutura das curvas  $d\rho_{ab}/dT$  não apresenta uma sistemática clara. Interessante notar que a curva referente à amostra com  $x = 0.10$ , caracterizada pela presença de um único máximo centrado em  $T_{cp}$  em  $P = 0$ , passa a apresentar uma estrutura com picos, semelhante à estrutura verificada nas amostras com menor conteúdo de Ca, quando submetida à pressão. A evolução dos máximos possivelmente está relacionada à diferentes respostas das  $T_c$ 's, frente à aplicação da pressão, de regiões com distintos teores de Ca.

### III - Flutuações supercondutoras na condutividade do $Y_xCa_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

A partir da análise da contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade, foi identificado um regime em lei de potência descrito por um pequeno expoente  $\lambda_{cr} = 0.20 \pm 0.01$ . Este regime, também chamado de super-crítico, pode ser interpretado como sendo precursor de uma transição de fase fracamente de primeira ordem, para a qual o expoente efetivo seria  $\lambda = 0$ . O valor do expoente é pouco sensível à adição de Ca, e o intervalo de temperaturas no qual se estabelece o regime é expandido em função do aumento da concentração de impurezas. Estes resultados sugerem que a adição de Ca no composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  desempenha um papel importante na estabilização do regime super-crítico.

Para as duas concentrações de Ca investigadas sob pressão neste trabalho, o regime super-crítico se mantém estável até os máximos valores de pressão investigados ( $P < 15$  kbar). Os valores encontrados para o expoente são  $\lambda_{cr} = 0.17 \pm 0.01$  e  $\lambda_{cr} = 0.16 \pm 0.02$  para as amostras com  $x = 0.01$  e  $x = 0.10$ , respectivamente. O comportamento observado difere da evolução dos expoentes críticos relatada para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Para o composto puro, o regime super-crítico é instável frente à aplicação de pressão, evoluindo de  $\lambda_{cr} = 0.18$  ( $P = 0$ ) para  $\lambda_{cr} = 0.32$  ( $P = 11.1$  kbar), compatível com o valor do expoente crítico 3D-XY-E. O fato de que o regime super-crítico nas amostras de  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $x = 0.01$  e  $0.10$ ) se mantém estável até pressões mais altas relativamente ao composto puro corrobora a conclusão anterior sobre o papel da dopagem com Ca para estabilizar este regime no  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

**Referências:**

- [1] ONNES, H. K. Further experiments with Liquid Helium C. On the electrical resistance of pure metals etc. VI. On the Sudden Change in the Rate at which the Resistance of Mercury Disappears, in: KNAW, Proceedings, 14 II, 1911-1912, Amsterdam, p. 818-821, 1912.
- [2] CYROT, M. *Introduction to superconductivity and high- $T_c$  materials*. Singapore: World Scientific, 1992.
- [3] BEDNORZ, J. G., MÜLLER, K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the La-Ba-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, Berlin, v. 64, n.2, p. 189-193, Sept. 1986.
- [4] GAVALER, J. R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 23, n.8, p. 480-482, Oct. 1973.
- [5] CHU, C. W, WU, K. M. et al. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, p. 908-910, Feb. 1987.
- [6] MAEDA, H. et al. A New High- $T_c$  Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 27, n. 2, p. L209-L210, Feb. 1988.
- [7] SHENG, Z. Z. and HERMANN, A. M. Bulk superconductivity at 120 K in the Tl- Ca/Ba- Cu-O system. *Nature*, London, v. 332, p.138-139, Mar 1988.
- [8] HERMANN, A. M. et al. Magnetization of the 120-K Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductor. *Physical Review B*, Woodbury, v. 37, n. 16, p. 9742-9745, Jun 1988.
- [9] PUTILIN, S. N., ANTIPOV, E. V., CHMAISSEM, O. et al. Superconductivity at 94 K in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ . *Nature*, London, v. 362, n. 6417, p. 226-228, Mar. 1993.
- [10] PUTILIN, S. N., ANTIPOV, E. V., MAREZIO, M. Superconductivity above 120 K in  $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{2+\delta}$ . *Physica C*, Amsterdam, v. 212, n. 3-4, p. 226-270, Jul. 1993.
- [11] SCHILLING, A., CANTONI, M., GUO, J. D. et al. Superconductivity above 130 K in

Hg-Ba-Ca-Cu-O. *Nature*, London, v. 363, n. 6424, p. 56-58, May 1993.

[12] MAPLE, M. B. High-temperature superconductivity, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 177-181, Estados Unidos, Part 1, p. 18-30, Jan 1998.

[13] PFLEIDERER, C. Superconducting phases of f-electron compounds. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 81, n. 4, p. 1551-1624, Oct. 2009.

[14] KAMIHARA, Y., WATANABLE, T. et al. Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x = 0.5-0.12$ ) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, n. 11, p. 3296-3297, Jan 2008.

[15] ROTTER, M., TEGEL, M. and JOHRENDT, D. Superconductivity at 38 K in the Iron Arsenide  $(\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x)\text{Fe}_2\text{As}_2$ . *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 101, n.10, p. 107006/1-4, Sept. 2008.

[16] SILVA, M. G. Assimetria no gap dos supercondutores de altas temperaturas. Manaus: Instituto de Ciências Exatas da UFAM, 2009. Dissertação de mestrado em Física.

[17] ALLOUL, H., BOBROFF, J. et al. Defects in correlated metals and superconductors. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, vol. 81, n. 1, p. 45-108, Jan. 2009.

[18] TAKAGI, H. et al. Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 69, n. 20, p. 2975-2978, Nov. 1992.

[19] ANDO, Y. et al. Electronic phase diagram of high- $T_c$  cuprate superconductors from a mapping of the in-plane resistivity curvature. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 93, n. 26, p. 26700101-26700104, Dec. 2004.

[20] DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 66, n.3, p. 763-840, Jul. 1994.

[21] VARMA, C.M. et al. Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature Superconductors. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 63, n. 18, p. 1996-1999, Oct.1989.

[22] VARMA, C.M. Teory of the pseudogap state of the cuprates. *Physical Review B*, Woodbury, v. 73, n. 15, p. 15511301-15511317, Apr. 2006.

[23] CASTRO, H. and DEUTSCHER, G. Anomalous Fermi liquid behavior of overdoped high- $T_c$  superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 70, n. 17, p. 1745111-1745118, Nov. 2004.

[24] BENO, M. A, SODERHOLM, L. et al. Structure of the single-phase high temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 51, n.1, p.57-59, July 1987.

[25] CHMAISSEM, O., JORGENSEN, J. D. et al. Scaling of transition temperature and  $\text{CuO}_2$  plane buckling in high-temperature superconductor. *Nature*, London, v. 397, n.1, p. 45-48, Jan 1999.

[26] DEL ARCO, María. *Crecimiento y caracterización de superredes basadas em Superconductores de Alta Temperatura Crítica:Relación entre microestructura y propiedades*. Madrid: Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Complutense de Madrid, 2001. Tese de Doutorado em Ciências.

[27] SHEAHEN, T. P. *Introduction to High-Temperature Superconductivity*. New York: Plenum Press, 1994.

[28] SHI, D., CHEN, J. G. et al. Crystal defects and critical currents in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 3, p. 457-463, Jul.1990.

[29] JORGENSEN, J. D. et al. Structural properties of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 41, n. 4, p. 1863-1877, Feb. 1990.

[30] FRIEDMANN, T. A., RABIN, M. W. et. al. Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 42, n. 10, p. 6217-6221, Oct. 1990.

[31] BATLOGG, B. Physical properties of high- $T_c$  superconductors. *Physics Today*, Woodbury, v. 44, n. 6, p. 44-50, June 1991.

[32] SALAMON, M. B. and BARDEEN, J. Comment on “Bulk superconductivity at 91 K in single-phase oxygen-deficient perovskite  $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$ ”. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 59, n. 22, p. 2615-2615, Nov. 1987.

[33] PUREUR, P. Supercondutividade e Materiais Supercondutores. Parte I: Supercondutividade. Porto Alegre: Instituto de Física - UFRGS, 2004.

[34] ASLAMAZOV, L. G., LARKIN, A. I. Effect of fluctuation on the properties of a superconductor above the critical temperature. *Soviet Physics-Solid State*, New York, v. 10, n. 4, p. 875-880, Oct. 1968.

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

[36] JURELO, A. R. et al. Coherence transition in granular high temperature superconductors. *Physica C*, Amsterdam, v. 311, n. 2, p. 133-139, Oct. 1999.

[37] CALAMIOTOU, M., GANTIS, A. et al. Pressure-induced phase separation in the Y123 superconductor. *Europhysics Letters*, Woodbury, v. 85, n. 26004, p. 1-6, Jan. 2009.

[38] JORGENSEN, J. D., PEI, S. et al. Pressure induced charge transfer and  $dT/dp$  in  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ . *Physica C*, Amsterdam, v. 171, n. 1-2, p. 93-102, Aug. 2002.

[39] KHOSROABADI, H., MOHAMMADI, M.R. et al. Structural and electronic properties of  $YBa_2Cu_3O_7$  under high pressures. *Physica C*, Amsterdam, v. 370, n. 2, p. 85-93, Apr. 2002.

[40] FERREIRA, L.M., PUREUR, P. et al. Effects of pressure on the fluctuation conductivity of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 69, n. 21, p. 212505-212509, Jun.2004.



- [41] SCHILLING, J. S. and KLOTZ, S. The influence of high pressure on the superconducting and normal properties of high temperature superconductors. In: GINSBERG, D. M. (Ed.) Physical properties of high temperature superconductors, v. III, Singapore: World Scientific, 1992, p. 59-157.
- [42] TAKAHASHI, H., MORI, N. In: NAVARLIKAR, A. V. (Ed.) Studies of high temperature superconductors, v. 16, New York: Nova Science, 1995.
- [43] SCHILLING, J. S. High Pressure Effects Chapter 11 in: "Handbook of High Temperature Superconductivity: Theory and Experiment", J.R. Schrieffer, Editor, J.S. Brooks, Associate Editor (Springer Verlag, Hamburg, 2007).
- [44] VOVK, R.V., OBOLENSKII, M. A. et al. Effect of high pressure on the fluctuation conductivity and the charge transfer of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals. *Journal of Alloys and Compounds*, Amsterdam, v. 453, n. 1-2, p. 69-74, Jan. 2007.
- [45] SCHOLTZ, J. J., VAN EENIGE, E. N. et al. Pressure dependence of  $T_c$  and  $H_{c2}$  of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 45, n. 6, p. 3077-3082, Feb. 1992.
- [46] WIJNGAARDEN, R.J., JOVER, D.T. and GRIESSEN, R. Intrinsic and carrier density effects on the pressure dependence of  $T_c$  of high-temperature superconductors. *Physica B*, Amsterdam, v. 265, n. 1-4, p. 128-135, Apr. 1999.
- [47] TANG, J., OKADA, Y. et al. Pressure effect on  $T_c$  in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (R = Sm, Er, Dy) superconductors. *Physica C*, Amsterdam, v. 282, n. 3, p. 1443-1444, Aug. 1997.
- [48] ANGILELLA, G. N., PUCCI, R. et al. Interplay among critical temperature, hole content, and pressure in the cuprate superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 54, n. 21, p. 15471-15477, Jul. 1996.
- [49] MEINGAST, C. et al. Uniaxial pressure dependence of  $T_c$  in HTSC's. *Physica C*, Amsterdam, v. 235-240, n. 2, p. 1313-1314, Dec. 1994.

- [50] BORGES, H. A. et al. Comparison of the pressure dependencies of  $T_c$  in the 90-K superconductors  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  (R=Gd, Er, and Yb) and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 36, n. 4, p. 2404-2407, Aug. 1987.
- [51] METZLER, J., WEBER, T. et al. Separation of intrinsic pressure effect on  $T_c$  of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.7}$  from a  $T_c$  enhancement caused by pressure-induced oxygen ordering. *Physica C*, Amsterdam, n. 3-4, v. 214, p. 371-376, Sept. 1993.
- [52] SADEWASSER, S., SCHILLING, J. S. et al. Pressure dependence of  $T_c$  to 17 GPa with and without relaxation effects in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 61, p. 741-749, Jan. 2000.
- [53] TOZER, S. W., KOSTON, J. L., McCARRON, E. M. Variation of the ab-plane normal-state resistance and the superconducting transition temperature of a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single-crystal to pressure of 13 GPa. *Physical Review B*, Woodbury, v. 47, n. 13, p. 8089-8095, Apr. 1993.
- [54] HOR, P. H., MENG, Y. Q. et al. Superconductivity in the Square-Planar Compound System  $\text{ABa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  with A= Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er and Lu. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 23, n. 18, p. 1891-1894, May 1987.
- [55] HOR, P. H., MENG, Y. Q. et al. Effect of mixing three rare-earth elements on the superconducting properties of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 10, n. 9, p. 663-670, Sept. 1997.
- [56] MURALIDHAR, M. et al. Progress in melt-processed (Nd-Sm-Gd) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  Superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 16, n.1, p. R1-R16, Jan. 2003.
- [57] DU, Y. K. et al. Differences Between the Forming Process of  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (R= Y, Yb) Phases and Preparation of the Single-Phase Yb-123 Superconductor. *Journal of Solid State Chemistry*, Orlando, v. 112, n. 2, p. 406-411, Oct. 1994.
- [58] JÁNOSSY, A. COOPER, J. R. et al. Suppression of the superconducting gap and the

spin-fluctuation gap of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  ( $y = 7.0$  and  $6.76$ ) by Zn substitution as measured by  $\text{Gd}^{3+}$  electron-spin resonance. *Physical Review B*, Woodbury, v. 50, n. 5, p. 3442-3445, Aug. 1994.

[59] HODGES, J.A., BONVILLE, P., IMBERT, P. Gap filling in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  produced by substituting  $\text{Zn}^{2+}$ . *Physica C*, Amsterdam, v. 246, n. 3-4, p. 323-329, May 1995.

[60] VIEIRA, V. N. *Efeitos das Substituições Químicas na Irreversibilidade Magnética e Magnetocondutividade do Supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$* . Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

[61] BÖTTGER, G., MESOT, J. et al. Ca substitution in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $R = \text{Y, Er}$ ;  $\delta < 0.15$ ): Influence on structure and superconductivity. *Physica B*, Amsterdam, v. 234, p. 843-845, Jun 1997.

[62] BÖTTGER, G., MANGELSCHOTS, I. E. et al. The influence of Ca doping on the crystal structure and superconductivity of orthorhombic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Journal of Physics Condensed Matter*, Inglaterra, v. 8, p. 8889-8905, Aug. 1996.

[63] LIAROKAPIS, E. PALLES, D. et al. Phase separation in fully oxygenated  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  compounds. *Physical Review B*, Woodbury, v. 71, p. 014303/1-11, Jan 2005.

[64] BUCKLEY, R. G., POOKE, D. M. et al. Ca- and La-substitution in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\zeta}$ ,  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-\zeta}$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . *Physica C*, Amsterdam, v. 174, n. 4, p. 383-393, Sept. 2002.

[65] CHANDRACHOOD, M. R., MULLA, I. S. et al. Calcium substitution at yttrium site in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 56, n. 2, p. 183-185, Nov. 1989.

[66] AWANA, V.P.S. and NARLIKAR, A. V. Role of calcium in the superconductivity of  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 49, n. 9, p. 6353-6355, Mar. 1994.

[67] GREAVES, C. and SLATER, P. R. The structural effects of Na and Ca substitutions on the Y site in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 2, n. 1, p. 5-8, June 1989.

- [68] MASUI, T., HIRAMACHI, T. et al. Electronic crossover in the overdoped high-temperature  $(Y,Ca)Ba_2Cu_3O_y$  superconductor by Raman scattering. *Physical Review B*, Woodbury, v. 79, n. 14511, p. 1-6, Jan 2009.
- [69] PALLES, D., LIAROKAPIS, E. et al. The effect of Ca substitution on the structure and the Raman active phonon in  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, p. 2515-2224, Nov. 1997.
- [70] MIYATAKE, T., GOTOH, S., et al.  $T_c$  increase to 90 K in  $YBa_2Cu_4O_8$  by Ca doping. *Nature*, London, v. 341, p. 41, Aug. 1989.
- [71] BUCKLEY, R. G, POOKE, D. M. et al. Ca- and La-substitution in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\delta}$  and  $YBa_2Cu_4O_8$ . *Physica C*, Amsterdam, v.1 74 , p. 383-393, Mar 1991.
- [72] McCARRON III, E. M, CRAWFORD, M. K. et al. Observation of superconductivity in  $(Y_{1-x}Ca_x)Ba_2Cu_3O_6$ . *Journal of Solid State Chemistry*, Orlando, v. 78, n. 1, p.192-196, Jan 1989.
- [73] TALLON, J. L., BERNHARD, C. et al. Generic superconducting phase behavior in high- $T_c$  cuprates:  $T_c$  variation with hole concentration in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 51, n. 18, p. 12911-12914, May 1995.
- [74] BERNHARD, C., TALLON, J.L. et al. Thermoelectric power of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : Contributions from  $CuO_2$  planes and  $CuO$  chains. *Physical Review B*, Woodbury, v. 54, n. 14, p. 10201-10209, Mar. 1996.
- [75] SCHLACHTER, S.I., FIETZ, W.H. 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*, Amsterdam, v. 328, n. 1-2, p. 1-13, Sept. 1999.
- [76] WILLIAMS, G. V. M. and TALLON, J.L.. Ion size effects and inter-planar coupling in  $RBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , *Physica C*, Amsterdam, v. 258, n. 1-2, p. 41-46, Feb. 1996.
- [77] MERZ, M., NÜCKER, N. et al. Site-Specific X-Ray Absorption of  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ :

Overdoping and Role of Apical Oxygen for High Temperature Superconductivity. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 80, p. 5192-5195, Jun. 1998.

[78] MASUI, T., URAIKE, Y., NAGASAO, K. and TAJIMA, S. The change of anisotropy by Zn or Ca substitution in YBCO single crystals. *Journal of Physics Conference Series*, v. 150, n. 052152, p. 1-4, 2009.

[79] KAISER, D.L., HOLTZBERG, F., B. A. McGUIRE, T.R.. Growth of YBaCuO single crystals. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 51, n. 13, p. 1040-1042, Sept. 1987.

[80] KAISER, D.L. et al. Growth and characterization of large YBaCuO single crystals. *Journal of Crystal Growth*, Amsterdam, v. 91, n. 13, p. 295-301, Aug. 1988.

[81] LIN, C.T. et al. Growth of large and untwined single crystals of YBaCuO. *Physica C*, Amsterdam, v. 195, n. 3, p. 291-300, June 1992.

[82] FERREIRA, L. M. *Efeitos de Pressão nas Flutuações Termodinâmicas da Condutividade Elétrica de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica*. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

[83] Physical Property Measurement System: *Hardware Manual*. Part Number 1070-150, B5; Quantum Design.

[84] THOMPSON, J. D. et al. Low-temperature pressure variations in a self-clamping pressure cell. *The Review of Scientific Instruments*, United States, v. 55, n. 2, p. 231–234, Feb. 1984;

[85] EILING, A. and SCHILLING, J. S. Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1-300K and 0-10 GPa-use as continuous resistive pressure monitor accurate over wide temperature range; superconductivity under pressure in Pb, Sn, and In. *Journal of Physics F: Metal Physics*. Great Britain, v. 11, n. 3, p. 623-639, Dec. 1981.

[86] TOZER, S.W., KLEINSASSER, A. W., PENNEY, T. et al. Measurement of anisotropic

resistivity and Hall constant for single-crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 59, p. 1768-1771, Oct. 1987.

[87] CIEPLAK, M. Z., XIAO, G., CHIEN, C. L. et al. Unexpected effects of gold on the structure, superconductivity, and normal state of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Applied Physics Letter*, Woodbury, v. 57, n. 9, p. 934-936, Aug. 1990.

[88] HONMA, T., YAMAYA, K. MORI, N. and TANIMOTO, M. Effects of oxygen doping and pressure on superconducting transition temperature in  $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ . *Solid State Communications*, v. 98, n. 5, p. 395-399, Jan. 1996.

[89] MASUI, T., URAIKE, Y., NAGASAO, K. and TAJIMA, S. The change of anisotropy by Zn or Ca substitution in YBCO single crystals. *Journal of Physics Conference Series*, v. 150, n. 5, p. 052152, p. 1-4, Mar. 2009.

[90] KONCZYKOWSKI, M., RULLIER-ALBENQUE, F., COLLIN, G. Anisotropic electrical properties of superconducting single crystals  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Physica C*, Amsterdam, v. 153, p. 1365-1366, Jun. 1998.

[91] MEDVEDEVA, I. V., BERSENEV, Y. S. et al. Pressure effect on  $T_c$  and resistivity: localization in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  oxides. *Zeitschrift für Physik B*, Berlin, v. 81, n. 3, p. 311-317, Nov. 1990.

[92] ALMASAN, C. C., HAN, S. H., LEE, B. W. et al.. Pressure dependence of  $T_c$  and charge transfer in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ( $6.35 \leq x \leq 7$ ) single crystals. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 69, n. 4, p. 680-683, July 1992.

[93] KOUVEL, J. S., FISHER, M. E. Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point. *Physical Review A*, New York, v. 163, n. 6, p. 1626-1632, Dec. 1964.

[94] ASLAMASOV, L.G. and LARKIN, A.I., Fis. Tverd. Tela (Leningrad) 10, 1104 (1968)

[*Soviet Physics Solid State*, New York, v. 10, p. 875-880, Oct. 1968].

[95] MOZURKEWICH, G., SALAMON, M. B., INDERHEES, S. E. Crossover analysis of the heat capacity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  near  $T_c$ : Evidence for XY-like critical behavior. *Physical Review B*, Woodbury, v. 46, n. 18, p. 11914-11918, Nov. 1992.

[96] MOSQUERA, J., CABO, L., VIDAL, F. Diamagnetism around the Meissner transition in a homogeneous cuprate single crystal. *Physical Review B*, Woodbury, v. 76, n. 6, p. 064521/1-5, Aug. 2007.

[97] FRIEDMANN, T. A., RICE, J. P., GIAPINTZAKIS, J. et al. In-plane paraconductivity in a single-crystal of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Physical Review B*, Woodbury, v. 39, n. 7, p. 4258-4266, Mar. 1989.

[98] COSTA, R. M., PUREUR, P. and GUSMÃO, M. Fluctuation magnetoconductivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : Gaussian, three-dimensional XY, beyond three-dimensional XY, and lowest-Landau-level scaling. *Physical Review B*, Woodbury, v. 64, p. 214513/1-9, Nov. 2001.

[99] COSTA, R. M., PUREUR, P., GUSMÃO, M. et al. Scaling beyond 3D-XY in the fluctuation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . *Solid State Commun.*, v. 113, n.1, p.23-27, Nov. 1999.

[100] FERREIRA, L. M., DIAS, F. T., PUREUR, P. et al. Study of the in-plane and c-axis fluctuation conductivity of melt-textured  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  under hydrostatic pressure. *European Physical Journal B*, v. 83, n. 4, p. 423-428, Oct. 2011.

[101] DIAS, F. T., PUREUR, P. et al. Fluctuation conductivity in melt-textured  $\text{YBaCuO}$  samples under low magnetic fields. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 200, p. 012027-012030, Feb. 2010.

- [102] VIEIRA, V. N., DIAS, F. T. et al. Effects of divalent impurities on the fluctuation conductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  single crystals. *Physica B*, Amsterdam, v. 404, n. 19, p. 3109-3112, Oct. 2009.
- [103] JURELO, A. R. et al. Fluctuation-induced conductivity of  $\text{Y}_{0.95}\text{Er}_{0.05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor prepared in air, *Physica Status Solidi A*, Berlin, n. 4, v. 208, p. 882-887, Jan. 2011.
- [104] HALPERIN, B. J., LUBENSKY, T. C. et al. First-Order Phase Transitions in superconductors and smectic-A Liquid Crystals. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 32, n. 6, p. 292-295, Feb. 1974.
- [105] FERREIRA, A. S., CONTINENTINO, M. A., MARINO, E. C. Quantum effects on the competition between antiferromagnetism and superconductivity in heavy-fermion systems. *Solid State Communications*, Estados Unidos, v. 130, n. 5, p. 321-325, May 2004.
- [106] HINKOV, P., BOURGES, P., PAILHÈS, S. et al. Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor. *Nature Physics*. v. 3, n.3, p. 780-784, Sept. 2007.
- [107] BORGES, H. A., CONTINENTINO, M. A. Pressure study of the paraconductivity of high  $T_c$  superconductors. *Solid State Communications*, Estados Unidos, v. 80, n. 3, p. 197-199, Oct. 1991.
- [108] WANG, Q., SAUNDERS, G. A., LIU, H. J. et al. Electrical resistance under pressure in textured  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ : Enhancement of the energy gap and thermodynamic fluctuations. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 13, p. 8529-8543, Apr. 1997.
- [109] SHEN, L. J., LAM, C. C., LI, J. Q. et al. Thermodynamic fluctuation under high pressure in Hg-1223 superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 11, n. 11, p. 1277-1282, Nov. 1998.