

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



Tese de Doutorado

**Título: O Efeito da Dopagem Química sobre Propriedades
Magnéticas e Elétricas dos Estados Supercondutor e Normal de
Monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$**

Sandra Teixeira Jaeckel

Pelotas, 2021

Sandra Teixeira Jaeckel

O Efeito da Dopagem Química sobre Propriedades Magnéticas e Elétricas dos Estados Supercondutor e Normal de Monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Dr Valdemar das Neves Vieira

Coorientador: Dr Fábio Teixeira Dias

Pelotas, 2021

Sandra Teixeira Jaeckel

Título: O Efeito da Dopagem Química sobre Propriedades Magnéticas e Elétricas dos Estados Supercondutor e Normal de Monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Tese de Doutorado aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 26 de novembro de 2021

Banca examinadora:

Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira (Orientador) _____
IFM/UFPeI

Prof. Dr. Jorge Luiz Pimentel Junior _____
IMEF/FURG

Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski _____
IFM/UFPeI

Prof. Dr. Pedro Lovato Gomes Jardim _____
IFM/UFPeI

Prof. Dr. Uilson Scwantz Sias _____
IFSul

AGRADECIMENTOS

De forma especial agradeço ao Prof. Dr. Valdemar N. Vieira pela paciência, dedicação e empenho na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabiano Mesquita que contribuiu de forma muito significativa auxiliando no uso dos equipamentos e procedimentos de medidas.

Aos Professores do Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS: Dr. Paulo Pureur, Dr. Milton Tumelero e Dr. Fabiano Mesquita pela disponibilidade e cedência dos equipamentos para a realização das medidas necessárias para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fabio Dias pelos ensinamentos que se iniciaram ainda na iniciação científica.

Ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Ao IFSul que possibilitou a realização deste trabalho.

Aos meus colegas e alunos do IFSul pela compreensão e incentivo.

Aos colegas de sala: Caroline, Krys, Marlon, Rafael, Leandro, Jakeline, Mateus e Efracio por dividirem as angústias e proporcionarem momentos de distração.

A minha filha Gabriela pelo companheirismo e pela compreensão durante os momentos em que estive ausente.

Aos meus Avós (in memória) pelos ensinamentos mais preciosos: honestidade e respeito.

Aos meus Pais Valdemir (in memória) e Josefa por terem mostrado a mim e aos meus irmãos a importância de estudar.

Aos meus irmãos: Andréia, Fernando, Arléia (in memória), Alexandra, Graziela e Fernanda por serem minha fortaleza.

Ao meu neto Rafael por ter tornado este período mais doce e alegre.

RESUMO

Resultados experimentais de magnetização DC e magnetoresistividade elétrica AC foram obtidos e analisados com o propósito de estudar os efeitos das substituições de 1% do Cu por Au, Ni, Zn e Mg e de até 10% do Y por Ca sobre algumas propriedades nos estados superconductor [flutuações termodinâmicas diamagnéticas, FTD e densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper, E_K] e normal [flutuações termodinâmicas na magnetocondutividade elétrica, FTME e coeficiente Hall, R_H] do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados de magnetização DC das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}M_{0,03}O_{7-\delta}$ ($M=Au, Ni, Zn$ e Mg) mostram que o comportamento das FTD é caracterizado por um “crossover” 3D-XY para 3d-LLL em função do campo magnético aplicado (μ_0H), ou seja, evidenciando uma clara distinção entre o caráter correlacionado ($\mu_0H < 2,5kOe$) do descorrelacionado ($\mu_0H \geq 2,5kOe$) por parte das FTD do parâmetro de ordem superconductor (ψ). As amostras onde o Cu foi dopado apresentam uma redução na magnitude de E_K , no regime magneticamente reversível. Esse comportamento, possivelmente, deve-se ao fato das substituições químicas empregadas atuarem como centros de espalhamentos para os pares de Cooper. O perfil apresentado por E_K versus T , nas amostras em questão, mostra-se suavemente afetado pela aplicação de μ_0H , o que possivelmente pode estar associado ao caráter 3d e a baixa anisotropia planar do sistema. Medidas de magnetoresistividade elétrica AC, na configuração longitudinal, no estado normal das amostras $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (MCA5) e $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$ (MAu) mostram que o comportamento das FTME, nas proximidades da temperatura crítica de transição ($T \simeq T_C$) destas é marcado pela ocorrência de regimes 3D-XY genuinamente críticos ($\lambda_{CR} \simeq 0,33$ e $\lambda_{SCR} < 0,33$). O menor valor observado, $\lambda_{SCR} = 0,07$, para a amostra MCA5, sugere que a transição N-S nessa amostra, configura-se como sendo fracamente de primeira ordem ($\lambda \simeq 0$). A caracterização das FTD, estado superconductor e FTME, estado normal da amostra MAu, em $T \simeq T_C$, em termos do formalismo 3D-XY indica que o comportamento das FT de ψ , nas proximidades de T_C , tende a ser simétrico. As medidas de magnetoresistividade elétrica AC, na configuração transversal, realizadas no estado normal das amostras $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,01; 0,05$ e $0,10$) proporcionaram que o comportamento de $R_H(T)$ fosse pesquisado na região sobredopada em portadores ($p > 0,16$) do diagrama T versus p do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As análises identificaram a coexistência das contribuições ordinária, R_0 e anômala (χR_S) por parte do comportamento de $R_H(T)$. O comportamento de R_0 mostrou-se fortemente depende de p ao passo que o apresentado por χR_S , em função de p , mostrou-se fortemente influenciado pelo estado de “pseudogap” até $p < 0,19$. A origem da contribuição anômala para $R_H(T, p)$ provavelmente encontra-se relacionada a espalhamento de natureza magnética, proveniente de flutuações magnéticas originadas do estabelecimento de quiralidades no acoplamento entre correntes orbitais espontâneas e “spins” localizados nos átomos de Cu.

ABSTRACT

Experimental results of DC magnetization and AC electrical magnetoresistivity were obtained and analyzed in order to understand the effects of substitutions of 1% of Cu by Au, Ni, Zn and Mg and of up to 10% of Y by Ca on some properties, both in superconducting [diamagnetic thermodynamic fluctuations, DTF and kinetic energy density of Cooper pairs condensation, E_K] and normal states [thermodynamic fluctuations in electrical magnetoconductivity, TFEM and Hall coefficient, R_H] of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. The DC magnetization results of samples $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $YBa_2Cu_{2,97}M_{0,03}O_{7-\delta}$ ($M = \text{Au, Ni, Zn and Mg}$) show that the behavior of DTF is characterized by a 3D-XY to 3d-LLL crossover depending on the applied magnetic field ($\mu_0 H$), showing the clear distinction between the correlated ($\mu_0 H < 2,5kOe$) and the uncorrelated ($\mu_0 H \geq 2,5kOe$) character by the DTF of the superconducting order parameter. All samples that Cu was doped showed a reduction in the magnitude of E_K , in the magnetically reversible regime. Such behavior is possible due to the fact that the chemical substitutions employed act as scattering centers for the Cooper pairs. In the samples, the profile presented by E_K versus T is mildly affected by the application of $\mu_0 H$, which may possibly be associated with the 3d character and the low planar anisotropy of the system. In the longitudinal configuration in the normal state of the $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (MCA5) and $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$ (MAu) samples, the AC electrical magnetoresistivity measurements show that the behavior of the TFEM, near the critical transition temperature ($T \simeq T_C$), is marked by the occurrence of genuinely critical 3D-XY regimes ($\lambda_{CR} \simeq 0,33$ and $\lambda_{SCR} < 0,33$). In the MCA5 sample, the lowest value observed was $\lambda_{SCR} = 0,07$, suggesting that the N-S transition is classified as weakly first order ($\lambda \simeq 0$). The characterization of DTF, superconducting state and TFEM, normal state of the MAu sample, in $T \simeq T_C$, in terms of the 3D-XY formalism, indicates that the behavior of TF of ψ near the T_C tends to be symmetrical. In the cross-sectional configuration, AC electrical magnetoresistivity measurements performed in the normal state of the $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,01; 0,05$ and $0,10$) samples provided that the behavior of $R_H(T)$ was investigated in the overdoped region in carriers ($p > 0,16$) of the T versus p diagram of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. The analyzes identified the coexistence of the ordinary R_0 and anomalous (χR_S) contributions due to the behavior of $R_H(T)$. The behavior of R_0 was shown to be strongly dependent on p , whereas that presented by χR_S as a function of p was shown to be strongly influenced by the state of pseudogap up to $p < 0,19$. The origin of the anomalous contribution to $R_H(T)$ is probably related to scattering of magnetic nature, arising from magnetic fluctuations from the establishment of chiralities in the coupling between spontaneous orbital currents and spins located in Cu atoms.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 OS SUPERCONDUTORES DO TIPO II	31
1.1 Materiais Supercondutores: Caracterização da Supercondutividade	31
1.2 Teoria de Ginzburg-Landau (G-L)	34
1.2.1 Os Efeitos do Campo Magnético sobre as Equações G-L	38
1.3 Supercondutores Planares e o Modelo de Lawrence Doniach (L-D)	40
1.4 Flutuações Termodinâmicas dos Pares de Cooper (FT)	42
1.4.1 O Critério de Ginzburg	42
1.5 Efeitos das Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade Elétrica para $T \geq T_C$	44
1.5.1 Flutuações Termodinâmicas Não-correlacionadas na Magnetocondutividade Elétrica ($T > T_C$)	45
1.5.1.1 A Contribuição de Aslamazov-Larkin (AL)	45
1.5.1.2 A Contribuição de Maki-Thompson (MT)	47
1.5.1.3 O Modelo de Lawrence-Doniach (LD) para a Paracondutividade	47
1.5.2 Flutuações Termodinâmicas Críticas na Magnetocondutividade Elétrica (FTCR) ($T > T_C$)	48
1.5.2.1 Flutuações Termodinâmicas Super-Críticas (FTS-CR)	50
1.6 Flutuações Termodinâmicas na Magnetização para $T < T_C$	53
1.6.1 Flutuações na Magnetização: Observações experimentais	53
1.6.2 Propriedades de Scaling do Modelo LLL	55
1.6.3 Propriedades de Scaling do Modelo 3D-XY	58
1.6.4 Limites de Aplicabilidade dos Modelos 3D-XY e 3d-LLL	59
1.7 Energia Cinética de Condensação dos Pares de Cooper e o Teorema de Virial da Supercondutividade	61
1.7.1 A Densidade de Energia Cinética Segundo a Aproximação de Abrikosov	65
1.8 O Efeito Hall	66
1.8.1 Efeito Hall na Fase Normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: A Dependência em Termos de T e p	69

1.8.2	Ajuste Fenomenológico do Coeficiente Hall na Fase Normal	74
2	SUBSTITUIÇÕES QUÍMICAS NO SISTEMA $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	79
2.1	Introdução	79
2.1.1	O Sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	81
2.1.1.1	Composição da Estrutura Cristalina	81
2.1.2	O Mecanismo Supercondutor	83
2.1.3	A Anisotropia Planar	85
2.2	Os Efeitos da Substituição Parcial do Y por Ca	87
2.2.1	Aspectos Estruturais	87
2.2.2	O Comportamento e o Mecanismo de Supressão de T_C	87
2.3	Os Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Au , Ni , Zn ou Mg	94
2.3.1	Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Au	95
2.3.1.1	Aspectos Estruturais	95
2.3.1.2	O Comportamento de T_C	98
2.3.2	Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Ni	100
2.3.2.1	Aspectos Estruturais	100
2.3.2.2	O Comportamento e o Mecanismo de Supressão de T_C	101
2.3.3	Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Zn	103
2.3.3.1	Aspectos Estruturais	103
2.3.3.2	O Comportamento e Mecanismo de Supressão de T_C	105
2.3.4	Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Mg	108
2.3.4.1	Propriedades Estruturais	108
2.3.5	O Comportamento e o Mecanismo de Supressão de T_C	110
3	Técnicas Experimentais	113
3.1	Crescimento das amostras	113
3.1.1	Tratamento Térmico	113
3.1.2	Oxigenação dos Monocristais	115
3.2	A Técnica de difração de Raios-X	116
3.3	Microscopia de Luz Polarizada (MLP)	118
3.4	A Técnica de Magnetização DC	119
3.4.1	Medidas de Magnetização DC	119
3.4.2	Instalação das amostras	120
3.4.3	Procedimentos para as Medidas de Magnetização	121
3.5	Medidas de Magnetoresistividade Elétrica	122
3.5.1	Implementação dos Contatos Elétricos	122
3.5.2	O Resistômetro AC	124

3.5.3	O Procedimento de Medida	125
3.6	Medidas de Efeito Hall	125
3.6.1	O Equipamento	126
3.6.2	Instalação dos Contatos Elétricos	128
3.6.3	Procedimento de Medida	130
4	Resultados Experimentais	131
4.1	As Caracterizações Estruturais e da Transição Supercondutora	131
4.1.1	Difração de Raios-X: O Parâmetro Cristalográfico c	132
4.1.2	A Caracterização da Transição Supercondutora: A determinação de T_C . . .	135
4.1.2.1	Magnetização	136
4.1.2.2	Resistência e Resistividade Elétrica	138
4.2	O Efeito das Substituições Químicas na Fase Supercondutora das Amostras <i>MY, MAu, MNi, MZn e MMg</i>	143
4.2.1	A Determinação de $T_{irr}(H)$	144
4.2.2	Magnetização DC	146
4.2.3	Flutuações Termodinâmicas Diamagnéticas (FTD)	153
4.2.3.1	Análise do Comportamento das FTD para Campos Magnéticos Aplicados entre $0,01kOe \leq H \leq 2,50kOe$	153
4.2.3.2	Análise do Comportamento das FTD para Campos Magnéticos Aplicados entre $5kOe \leq H \leq 50kOe$)	159
4.2.3.3	Discussão dos Resultados	166
4.2.4	A Densidade de Energia Cinética de Condensação dos Pares de Cooper, E_k .	170
4.2.4.1	Análise do comportamento de $E_K(T)$ para campos magnéticos aplicados entre $0.01 kOe \leq H \leq 50 kOe$	171
4.2.4.2	Discussão dos Resultados	182
4.3	O Efeito das Substituições Químicas na Fase Normal das Amostras <i>MAu,</i> <i>MCa1, MCa5 e MCa10</i>	190
4.3.1	Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade Elétrica (FTME) nas Amostras <i>MCa5 e MAu</i>	190
4.3.1.1	FTME: O Método de Análise	193
4.3.1.2	FTME: Resultados e Análise	196
4.3.1.3	FTME: Discussão dos Resultados	203
4.3.2	O Efeito Hall no Estado Normal ($T > T_C$)	208
4.3.2.1	A Dopagem por Lacunas nas Amostras <i>MCa1, MCa5 e MCa10</i>	210
4.3.2.2	Resistividade Hall	212
4.3.2.2.1	- O Comportamento de ρ_H versus $\mu_0 H$	214
4.3.2.3	Coefficiente Hall, R_H	217

4.3.2.3.1 - A Determinação de R_H	217
4.3.2.3.2 - O Comportamento de R_H versus T para $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$	218
4.3.2.4 A Contribuição Ordinária e Anômala (Extraordinária) Sobre o Comportamento de R_H versus T	219
4.3.2.5 Os Efeitos Hall Ordinário e Anômalo: Resultados e Análise	222
4.3.2.5.1 - O Efeito Hall Ordinário (R_0 e a densidade de portadores (n) no Regime Sobredopado)	223
4.3.2.5.2 - A Contribuição Anômala ao Efeito Hall no Regime Sobredopado	226
4.3.2.6 Efeito Hall: Discussão dos Resultados	231
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS	239
5.1 Comportamento Estrutural e de T_C	239
5.2 Resultados na Fase Supercondutora ($T < T_C$)	239
5.2.1 Flutuações Termodinâmicas na Magnetização	239
5.2.2 A Densidade de Energia Cinética dos Pares de Cooper	240
5.3 Resultados na Fase Normal ($T > T_C$)	241
5.3.1 Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade Elétrica ($T > T_C$)	241
5.3.2 Efeito Hall ($T > T_C$)	242
5.4 Análise da Possível Ocorrência de Simetria por Parte do Comportamento das FT em Torno do T_C	243
5.5 Trabalhos Futuros	244
A APÊNDICE: A Teoria de Ginzburg-Landau	245
B APÊNDICE: O Modelo de Lawrence Doniach (L-D) para Supercondutores Anisotrópicos	249
C APÊNDICE: Flutuações Termodinâmicas Gaussianas (FTG)	251
D APÊNDICE: Flutuações do Tipo 3D-XY	253
E APÊNDICE: Flutuações Termodinâmicas Gaussianas na Magnetização	255
F APÊNDICE: Artigos Publicados	261
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	263

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Os comportamentos da densidade de superpartículas (n_S) e do campo magnético externo, \vec{H} esquematizados através de uma interface N-S para um supercondutor do tipo II. Os comprimentos característicos ξ e λ também apresentam o seu comportamento esquematizados na figura.	32
1.2 Diagrama H versus T genérico caracterizando as fases Meissner, mista (esta região é composta pelas fases líquido e vidro de vórtices) e normal a partir de T_C . A linha denominada de $H_{irr}(T)$ é denominada de linha de irreversibilidade magnética, LIM. A linha tracejada representa o comportamento do campo crítico superior $H_{C2}(T)$ [31], enquanto que a linha cheia que separa o estado Meissner do misto representa o comportamento do campo crítico inferior $H_{C1}(T)$	33
1.3 A estrutura de um vórtice no estado misto de um supercondutor do tipo II. A variação espacial de n_S e de \vec{H} representada em termos de ξ e λ também esta representada na figura.	33
1.4 Densidade de energia livre em função da magnitude do parâmetro de ordem supercondutor para $T > T_C$ e $T < T_C$. Os círculos cheios correspondem ao valores de equilíbrio termodinâmico, enquanto que os círculos abertos representam outros valores próximos que também são prováveis.	36
1.5 Representação esquemática do modelo Lawrence Doniach, onde os planos de condução são separados por uma distância S	41
1.6 O comportamento de $\rho(T)$ para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. O ajuste linear empregado apresenta a extrapolação linear do comportamento ôhmico de $\rho(T)$	45
1.7 A evolução dinâmica dos expoentes gaussianos λ_G (de acordo com a teoria AL) e do expoente genuinamente crítico , na região paracondutora de um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ a medida em que, gradativamente, $T \rightarrow T_C$. .	50
1.8 Observação experimental dos expoentes λ_{Cr} e λ_{S-CR} em um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $H = 4mT//ab$	51
1.9 O comportamento de $M(T)$, para uma amostra de $NbTi$, nas proximidades de $H_{C2}(T)$ para diferentes valores de campo aplicado onde a determinação de $T_C(H)$ é colocada em evidência [57].	54
1.10 O comportamento de $M(T)$, para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, nas proximidades de $H_{C2}(T)$ para diferentes valores de campo aplicado [58].	54

1.11	O comportamento de $M(T)$, para um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, para diferentes valores de campo aplicado. Na figura, T^* é a temperatura na qual ocorre o cruzamento das curvas de $M(T)$ em função de H [59].	55
1.12	Diagrama $H/H_{C_2}(0)$ versus o parâmetro r , obtido pela referência [70], para classificar a dimensionalidade das FT em supercondutores no limite sujo ($l \ll \xi$, onde l é o livre caminho médio dos elétrons) quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente aos planos de condução.	57
1.13	O “scaling” da magnetização $M(T, H)$ usando o modelo 3D-XY para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, quando $H \leq 1T$ são aplicados paralelamente aos plano cristalográfico ab	59
1.14	Representação da região crítica das FT ao longo do diagrama H versus T para supercondutores do tipo II, onde $H_{C_2}^{(1)} \simeq (1/3)H_{C_2}(T)$ e $H_M(T)$ representa a linha de fusão de vórtices. A região na qual estamos interessados em analisar o comportamento das FT é retratada em vermelho.	60
1.15	(a) Comportamento da densidade de energia cinética dos pares de Cooper, E_k em função de TT_C^{-1} para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Em (b), (c) e (d) são apresentados os comportamentos de E_K em termos de T para um policristal de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{9+\delta}$ e um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenado, respectivamente. Os valores de campo magnético aplicado estão indicados na figura.	64
1.16	A densidade de energia cinética dos pares de Cooper normalizada como função do campo aplicado na amostra de $SmBa_2Cu_2O_{7-\delta}$, segundo a aproximação de Abrikosov [81]. No inset da figura é ilustrada a interseção dos ajustes lineares empregados para os campos mais altos com o eixo vertical em função da temperatura, $H_{C_2}/2\kappa_{eff}^2$ [87].	66
1.17	Representação esquemática da medida de efeito Hall. O campo magnético é aplicado perpendicularmente a corrente elétrica e a diferença de potencial elétrico Hall V_H é medida na direção perpendicular a \vec{B}_H e ao sentido da corrente i ($V_H \perp B \perp i$).	67
1.18	Varição em função da temperatura da constante Hall, R_H em um filme de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	68
1.19	Varição da constante Hall, R_H em função da temperatura em monocristais de $YBa_2Cu_3O_y$ com diferentes conteúdos de oxigênio. Os valores dos conteúdos de oxigênio, y encontram-se indicados na figura.	70
1.20	Painel: (a) Contribuição ordinária ao efeito Hall. Painel (b): contribuição ordinária e anômala (extraordinária) ao efeito Hall devido a presença de um átomo magnético, o qual causa um espalhamento assimétrico dos portadores de carga.	72

1.21	Variação da constante Hall, R_H em função da temperatura para um filme-fino de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenado, onde $p = 0,074$	73
1.22	Ajuste dos resultados de R_H versus T , em um um filme fino de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, utilizando a expressão (1.72). A linha contínua corresponde ao ajuste dos dados experimentais obtidos com a equação 1.72. A linha tracejada é uma guia para a visão. No inset da figura são apresentados os valores para os parâmetros de ajuste: Δ (valores em K), A e R_0 (valores em m^3/C).	75
1.23	Tabela obtida por Sobocinski e colaboradores [17] no estudo do comportamento do efeito Hall na fase normal de filmes finos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com diferentes concentrações de oxigênio. São apresentados os valores de T_C , do conteúdo de oxigênio $7 - \delta$, da concentração dos portadores de carga p e os valores dos parâmetros Δ , A e R_0 , obtidos através do ajuste dos dados experimentais com o uso da equação 1.72 [17]	76
1.24	Ajuste dos resultados de R_H versus T , em monocristais de Bi-2212, utilizando a expressão 1.72. A linha contínua corresponde ao ajuste dos dados experimentais com a equação 1.72. No inset da figura é apresentado o valor da concentração de portadores de carga $p = 0,112$ e o valor obtido do parâmetros Δ , através do ajuste.	77
1.25	Diagrama mostrando a taxa de variação do parâmetro Δ em função de p , para filmes-finos e monocristais (SC) de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com diferentes conteúdos de oxigênio. Também são apresentados os resultados de T_C em função de p	78
2.1	Diagrama de fases esquemático da temperatura (T) versus a concentração de lacunas (p) para os HTSC.	79
2.2	Ilustração da célula unitária ortorrômbica do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura está indicada a posição dos átomos de Y e Ba em relação aos planos de Cu_2-O_2 e as cadeias lineares de $Cu_1 - O_1$. [119]	82
2.3	Variação da $T_C(\delta)$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	83
2.4	Comportamento da densidade de portadores de cargas p e o conteúdo de oxigênio ($7 - \delta$) no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	85
2.5	O comportamento anisotrópico de $\rho(T)$ ao longo dos eixos a , b e c de um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A curva ρ_c^* refere-se à medida de resistividade elétrica ao longo do eixo c para uma amostra subdopada em oxigênio.	86
2.6	O comportamento de $T_C/T_{C,máx}$ em função de p (calculado usando a equação 2.3) para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	89
2.7	Valores de $T_C(x)$ para duas amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma sobredopada ($\delta = 0$) e outra subdopada ($\delta = 1$). O “inset” apresenta o comportamento de $T_{C,máx}$ e δ em função da variação de x para a amostra $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	90

2.8	O comportamento de $T_C(\delta)$ para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.22$), onde $(7 - \delta)$ representa o conteúdo de oxigênio.	91
2.9	Temperatura crítica máxima ($T_{C,máx}$) em função do conteúdo de Ca no sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os símbolos abertos correspondem ao comportamento de $T_C(x)$ em amostras policristalinas [123,141]. Os símbolos fechados referem-se ao comportamento de $T_C(x)$ em amostras monocristalinas [131].	92
2.10	O comportamento de $\rho(T)$ para amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde os valores de x e δ estão indicados na figura. As setas na figura indicam o que seria o início da transição N-S.	93
2.11	Medidas da constante R_H versus T para filmes finos de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes níveis de dopagem p . Os valores de n_H estão indicados para cada amostra e as curvas foram fitadas utilizando a equação $R_H(T) = R_H^\infty[1 + T_H/T]$	94
2.12	O comportamento dos parâmetros de rede do composto $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ onde até 10% dos átomos de Cu foram substituídos por Au	96
2.13	A relação entre a composição nominal e concentração efetiva de Au determinada por análise EDX (“energy dispersive X-ray spectroscopy”) em monocristais de $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ [155]	97
2.14	A dependência do T_C em função do conteúdo de Au no composto policristalino $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$	98
2.15	Comportamento do T_C em função da concentração efetiva de Au determinada por análise EDX (“energy dispersive X-ray spectroscopy”) em monocristais de $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ [155].	99
2.16	Comportamento $\rho(T)$ em função do conteúdo de Au no composto $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$. No inset é apresentado o comportamento de $d\rho/dT$ em função da substituição parcial do Cu por Au	100
2.17	O comportamento dos parâmetros de rede do composto $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{7-\delta}$ onde até 15% dos átomos de Cu foram substituídos por Ni	101
2.18	O comportamento de $T_C(x)$ para uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_{3(1-x)}Ni_{3x}O_{7-\delta}$	102
2.19	Comportamento de $\rho(T)/\rho(300 K)$ para $0 \leq x \leq 0,12$ em um policristal de $YBa_2Cu_{3(1-x)}Ni_{3x}O_{7-\delta}$. Para maior clareza, as curvas $\rho(T)/\rho(300 K)$ foram deslocadas verticalmente.	103
2.20	A variação (a) dos parâmetros de rede e (b) de T_C no $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ para $x \leq 0,45$	105

2.21	Os efeitos da substituição do Cu^{2+} por átomos de Zn^{2+} junto aos planos de condução. A adição de um átomo de spin nulo (como Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{2+} e Li^{2+}) induz momentos magnéticos locais vizinhos ao Cu^{2+} em torno de uma impureza de spins nulo (como o Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Li^+ , todos com $S = 0$).	107
2.22	Gráfico de χ_{σ}^{-1} em função de T , para um monocristal de $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$, onde $H//c$. Os valores de campo magnético aplicado e os valores dos expoentes das FT, encontram-se indicados na legenda.	108
2.23	Variação do parâmetro de rede c em função do conteúdo de Mg para amostras policristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$	109
2.24	A dependência do parâmetro de anisotropia, γ^{-1} em função do conteúdo de $Mg(x)$ para amostras policristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$	110
2.25	Variação da T_C em função do contde Cu substituído por Mg no composto $YBa_2Cu_{3-x}Mg_xO_{7-\delta}$	111
3.1	Representação esquemática do ciclo de tratamento térmico empregado para o crescimento dos monocristais desse trabalho.	114
3.2	Imagem (a), cadinho com o fluxo excedente da mistura e os monocristais (pontos brilhantes) crescidos após o ciclo térmico representado esquematicamente na figura 3.1 ter sido aplicado. A imagem (b) é referente a um dos monocristais de $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	115
3.3	Representação esquemática do ciclo térmico empregado durante o processo de oxigenação dos monocristais [52].	116
3.4	Representação esquemática, básica dos principais elementos e etapas da técnica de difração de raios-X.	117
3.5	Imagem obtida através da técnica de MLP onde a espessura de um monocristal $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$ é quantificada.	119
3.6	Magnetômetro de SQUID: a imagem da à esquerda corresponde a etapa criogênica, a da parte central corresponde ao sistema de controle do equipamento e à da direita corresponde ao módulo onde é instalada a amostra e são efetuadas as medidas.	120
3.7	Porta-amostras (disco de teflon com amostra e tubo cilíndrico) preparado para a aplicação de campo magnético ao longo do eixo cristalográfico c de um monocristal.	121
3.8	Configuração dos contatos elétricos para as medidas de magnetoresistividade elétrica. A corrente é injetada através dos terminais 1 e 4, e a leitura da ddp na amostra é feita nos terminais 2 e 3 [52]. Os parâmetros l e A são, respectivamente, a distância entre os contatos V_{23} e a área A da secção transversal da amostra através da qual \vec{J} é transportada.	123

3.9	(a) Monocristal com as trilhas de cola prata implementadas e (b) amostra com a fiação correspondente aos contatos elétricos I e V devidamente instalados.	124
3.10	Equipamento PPMS (Physical Properties Measurements System), modelo 6000, da Quantum Design: à esquerda, os módulos opcionais e controladores e, à direita, a parte criogênica.	127
3.11	Imagem de um monocristal com os contatos elétricos implementados e instalado no porta amostra (“puck”) do PPMS. Na imagem, para fins de identificação a amostra foi circulada em vermelho.	128
3.12	Esquematização da configuração dos contatos elétricos para as medidas de resistividade Hall. A corrente elétrica (i) é injetada através dos terminais A e E e uma densidade de corrente \vec{J} é transportada através do plano ab das amostras, enquanto que entre os terminais B e D é medida a diferença de potencial longitudinal (V_L) e entre C e D a diferença de potencial transversal, V_T	129
3.13	Imagem de dois monocristais com as trilhas de cola prata dispostas conforme o esquema da figura 3.12, onde as amostras foram circuladas para fim de destaque.	130
4.1	Difratogramas de raios-X para os monocristais de MY, MAu, MNi, MZn e MMg quando o intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ foi empregado para a incidência de radiação $CuK\alpha$	133
4.2	Difratogramas de raios-X para os monocristais de MY, MCa1, MCa5 e MCa10 quando o intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ foi empregado para a incidência de radiação $CuK\alpha$	134
4.3	Medidas de magnetização empregadas na caracterização da transição N-S dos monocristais MY, MAu, MNi, MZn e MMg, onde (a) essa transição é destacada em termos do comportamento de $M_{ZFC}(T)/M_{ZFC}(75K)$ e (b) nas proximidades da temperatura crítica de transição, indicada pela seta, nos monocristais indicados.	137
4.4	O comportamento de $\rho(T)$ no intervalo $85K \leq T \leq 300K$ para as amostras MCa5 (a) e MAu (b). O comportamento de $\rho(T)$ nas proximidades da transição N-S para as amostras MCa5 (c) e MAu (d). O comportamento de $d\rho/dT$ nas proximidades da temperatura de transição N-S, para as amostras MCa5 (e) e MAu (f). A temperatura $T_P(H)$, tecnicamente, marca a temperatura de transição N-S.	140
4.5	O comportamento de $\rho(T)$ no intervalo $80K \leq T \leq 300K$ para as amostras MCa1 (a) e MCa10 (b). O comportamento de $\rho(T)$ nas proximidades da transição N-S para as amostras MCa1 (c) e MCa10 (d). O comportamento de $d\rho/dT$ nas proximidades da temperatura de transição N-S, para as amostras MCa1 (e) e MCa10 (f). A temperatura $T_P(H)$, tecnicamente, marca a temperatura de transição N-S.	141

4.6	Ilustração da aplicabilidade dos critérios adotados na determinação de $T_C(H)$ e de $T_{irr}(H)$ para o monocristal MZn , onde $H = 10 kOe$ foi aplicado nas configurações (a) $H//ab$ e (b) $H//c$	145
4.7	O comportamento de $M_{ZFC}(T, H)$ para os monocristais (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MZn e (e) MMg quando $0,01kOe \leq H \leq 2,50kOe$ foram aplicados. Os valores de T_C e de $T_{irr}(H)$ encontram-se destacados na figura.	147
4.8	O comportamento de $M_{ZFC}(T, H)$ para os monocristais (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MZn e (e) MMg quando $5kOe \leq H \leq 50kOe$ foram aplicados. Os valores de T_C e de $T_{irr}(H)$ encontram-se destacados na figura.	148
4.9	Determinação de dH_{c2}/dT para a amostra MZn, para as configurações de campo magnético aplicado $H//c$ e $H//ab$ para a amostra MZn. $T_C(0)$ representa a temperatura crítica de transição na ausência de campo magnético aplicado.	151
4.10	O comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras (a)MY, (b)MAu, (c) MNi, (d)MZn e (e) MMg descrito sobre o ponto de vista da função de escala 3D-XY quando $0,01kOe \leq H \leq 2,50kOe$ são aplicados na configuração $H//c$. As setas correspondem ao valor de T_C , obtido para $H = 10Oe$	155
4.11	O comportamento dos dados de $M_{ZFC}(T)$ para a amostra MZn , figura 4.7(d), descrito sobre o ponto de vista das funções de escala (a) 2d-LLL e (b) 3d-LLL.	158
4.12	O comportamento de $M_{ZFC}(T, H)$ para as amostras (a)MY, (b)MAu, (c) MMNi, (d)MZn e (e)MMg, descrito sobre o ponto de vista da função de escala 3d-LLL quando $5 kOe \leq H \leq 50 kOe$ são aplicados. O símbolo sólido corresponde a $T_{irr}(H)$, ao passo que as setas indicam, aproximadamente, o valor correspondente em temperatura acima da qual o escalonamento do dados de $M_{ZFC}(T)$ é verificado.	160
4.13	O comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para a amostra MMg, descrito sobre o ponto de vista da aplicabilidade da função de escala 2d-LLL quando $5 kOe \leq H \leq 50 kOe$ são empregados.	162
4.14	O comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para a amostra MNi, descrito sobre o ponto de vista da aplicabilidade da função de escala 3D-XY quando $5 kOe \leq H \leq 50 kOe$ são empregados.	163
4.15	Diagrama $H/H_{C2}(0)$ versus r , adaptado da referência [69], empregado para classificar a dimensionalidade das FTD das amostras pesquisadas neste trabalho. Os valores de r e $H/H_{C2}(0)$ estão em escala logarítmica.	165
4.16	Diagrama H versus T onde o comportamento das FT em torno da transição ($T_C(H)$) para um HTSC encontra-se esquematizado [226].	167

4.17	Diagrama H versus T com representação esquemática dos regimes de FT classificados como 3d-LLL, 2d-G, 3d-G e 3D-XY(Cr) em termos da transição N-S, representada aproximadamente pela linha $T_p(H)$, para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino quando $\mu_0 H \leq 14T$ são aplicados na configuração $H//c$ [46].	169
4.18	Na figura principal é apresentado o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T/T_C e no “inset” o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T para as amostras (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MMg e (e) MZn. Os valores de H aplicados ($0,01 kOe \leq H \leq 2,5 kOe$), estão indicados na legenda e as setas indicam o T_C das amostras.	172
4.19	Na figura principal é apresentado o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T/T_C e no “inset” o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T para as amostras (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MMg e (e) MZn. Os valores de H aplicados ($5 kOe \leq H \leq 50 kOe$), estão indicados na legenda e as setas indicam o T_C das amostras.	173
4.20	O comportamento de: E_K versus $T_{irr}/T_C(0)$ quando (a) $H \leq 2,5 kOe$ foram aplicados e, (b) $H \leq 50 kOe$ foram aplicados para as amostras MY, MAu, MNi, MZn e MMg.	175
4.21	O escalonamento do comportamento de $E_K(T)$, segundo o formalismo 3D-XY, para as amostras a)MY, b)MAu, c)MNi, d)MZn e e)MMg, quando $0,001 T \leq H \leq 0,25 T$ são aplicados.	177
4.22	O escalonamento do comportamento de $E_K(T)$, segundo o formalismo 3d-LLL, para as amostras a)MY, b)MAu, c)MNi, d)MZn e e)MMg, quando $0,5 T \leq H \leq 5 T$ são aplicados.	178
4.23	O comportamento das isotermas $E_K/(\mu_0 H)$ versus $\mu_0 H$ para as amostras (a) MY, (b) MAu, (c) MNi, (d) MZn e (e) MMg na configuração $H//c$. Os valores de temperatura para cada isoterma estão indicados nas legendas das figuras	180
4.24	O comportamento de $E_K(T)$, para $\mu_0 H = 5T//c$, em função de T/T_C para diversos monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de oxigênio [85] e para as amostras pesquisadas nesse trabalho. Entre parênteses o valor de T_C para cada amostra.	184
4.25	O comportamento de $\rho(T)$ nas proximidades da transição N-S, quando $H \leq 500 Oe$ foram aplicados ao longo das configurações $H//ab$ e $H//c$ das amostras MCa5 e MAu. (a) MCa5 na configuração $H//c$, (b) MCa5 na configuração $H//ab$ e (c) MAu na configuração $H//c$. Da mesma forma que o anterior para o comportamento de $d\rho(T)/dT$, nas proximidades da transição N-S, para a amostra (d) MCa5 na configuração $H//c$, (e) MCa na configuração $H//ab$ e (f) MAu na configuração $H//c$. Os valores de campo magnético aplicado encontram-se indicados na figura.	192

4.26	O comportamento de ρ versus T para as amostras (a) $MCa5$ e (b) MAu na ausência de H aplicado. O ajuste linear do comportamento de ρ versus T é realizado na faixa de temperaturas entre $110 K$ e $300 K$ para a amostra $MCa5$ e $180 K$ e $300 K$ para a amostra MAu	194
4.27	Os comportamentos de (a) $\rho(T)$, (b) $d\rho(T)/dT$ e (c) $\chi_\sigma^{-1}(T)$ para a amostra $MCa5$ na ausência de H aplicado. A descrição do comportamento dos dados de $\chi_\sigma^{-1}(T, H)$ por meio da equação 4.12 permitiu a identificação dos regimes de FTME representados pelos expoentes λ_{SCr} e λ_{Cr} , bem como os valores de $T_C(0)$	196
4.28	Os comportamentos de (a) $\rho(T)$, (b) $d\rho(T)/dT$ e (c) $\chi_\sigma^{-1}(T)$ para a amostra MAu na ausência de H aplicado. A descrição do comportamento dos dados de $\chi_\sigma^{-1}(T, H)$ por meio da equação 4.12 permitiu a identificação dos regimes de FTME compatíveis com os expoentes λ_{SCr} e λ_G em $3d$, bem como os valores de $T_C(0)$	197
4.29	A dinâmica da evolução dos expoentes λ_{SCr} , λ_{Cr} e λ_G frente a aplicação de $H \leq 500 Oe$ para as configurações (a) $H//c$ e (b) $H//ab$ para a amostra $MCa5$ e (c) $H//c$ para a amostra MAu . Os valores de $T_C(H)$ e H estão indicados na figura.	199
4.30	O comportamento do expoente λ_{SCr} em função da temperatura reduzida, $\varepsilon = [T - T_C]/T_C$ para as amostras $MCa5$, $YBCO-Fe$ e $YBCO$ em campo nulo nas imediações de T_C quando $T \rightarrow T_C^+$	207
4.31	Resultado do comportamento de T_C^{max}/T_C em função de p para as amostras MY , $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$, mostrados em conjunto com resultados obtidos para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ subdopados ($p < 0,16$) [132] e monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sobredopados ($p > 0,19$) [132].	211
4.32	Comportamento de $[R(T) - R_0]/[(dR/dT)T]$ versus T para as amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$	212
4.33	Resultado obtido para a medida da ddp Hall (V_M) para a amostra $MCa1$ em $T = 125 K$. A ddp transversal V_T^+ e V_T^- foi medida enquanto o campo magnético $\mu_0 H$ foi ciclado entre $-9T \leq H \leq 9T$	213
4.34	Comportamento de ρ_H em função de $\mu_0 H$ nas temperaturas listadas para as amostras (a) $MCa1$, (b) $MCa5$ e (c) $MCa10$	215
4.35	Comportamento da resistividade Hall, ρ_H versus T para a amostra $MCa1$, quando $\mu_0 H \leq 9T$ são aplicados. Os valores de campo magnético encontram-se indicados na legenda e as linhas pontilhadas funcionam como guia para a visão.	217
4.36	Comportamento dos dados de R_H versus T para para as amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$	218

4.37	Ajuste dos dados de R_H versus T , através do emprego da da equação 1.72 (linha cheia) para (a) o monocristal <i>MYOD</i> , reportado Segawa e colaboradores [99] e para as amostras (b) <i>MCa1</i> , (c) <i>MCa5</i> e (d) <i>MCa10</i> . A barra de erro dos dados de R_H foi inserida nas figuras, no entanto, como seu valor é de até aproximadamente três ordens de grandeza menor, o que torna sua visualização praticamente imperceptível.	221
4.38	O comportamento de R_0 versus p , oriundo da referência [17], para diferentes filmes finos, denominados de <i>THY</i> [17] e para monocristais denominados, denominados de <i>SCY</i> [248], ambos do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados provenientes deste trabalho encontram-se emoldurados por um quadro no interior da figura.	225
4.39	O comportamento de A versus p , oriunda da referência [17], para diferentes filmes finos, denominados de <i>THY</i> [17] e para monocristais denominados, denominados de <i>SCY</i> [248], ambos do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados provenientes deste trabalho encontram-se emoldurados por um por um quadro no interior da figura.	227
4.40	O comportamento de Δ e T_C^* versus p , oriunda da referência [17], para diferentes filmes finos, denominados de <i>THY</i> [17] e para monocristais denominados, denominados de <i>SCY</i> [248], ambos do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados provenientes deste trabalho encontram-se emoldurados por um quadro no interior da figura. Os valores de T_C^* obtidos pelas referências [17, 248] e, os valores de T_C referem-se aos valores obtidos para <i>MCa1</i> , <i>MCa5</i> e <i>MCa10</i> . No “inset” da figura encontra-se ilustrado o diagrama T versus p da figura 2.1 para os HTSC.	229
4.41	O comportamento de T_{Cmax}^* em função da substituição de Y por Ca no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura são apresentados os resultados obtidos neste trabalho juntamente aos resultados reportados por Naqib e colaboradores [254]. O “inset” apresenta um esboço de como dois íons adjacentes de Ca criam um forte potencial atrativo para a localização de lacunas junto aos planos de $Cu-O_2$.	233
4.42	Padrões de corrente na reversão temporal que violam os estados apresentados pelos painéis (a) e (b).	236
E.1	O comportamento da magnetização $M(T)$ em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, do ponto de vista da aproximação gaussiana [73].	256
E.2	O comportamento do calor específico C em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, do ponto de vista da aproximação gaussiana [73].	257
E.3	O comportamento do calor específico C em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, segundo a aproximação de Hartree [73].	258
E.4	O comportamento da magnetização M em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, segundo a aproximação de Hartree [73].	259

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Valores da A , l e V_{23} para os seguintes monocristais	123
4.1 Identificação das amostras pesquisadas neste trabalho bem como dos seus respectivos volumes.	132
4.2 Valores do parâmetro de rede \bar{c} para os monocristais de MY, MAu, MNi, MZn, MMg, MCa1, MCa5 e MCa10 obtidos a partir da análise dos difratogramas de raios-X das figuras 4.1 e 4.2.	135
4.3 Valores de $T_C(0)$, T_C , $dH_{C_2}^c/dT$ e $dH_{C_2}^{ab}/dT$ obtidos para os monocristais de MY, MZn, MMg, MNi e MAu nas configurações $H//ab$ e $H//c$	152
4.4 Valores obtidos para os parâmetros r , $\mu_0 H_{C_2}^c(0)$, $H/H_{C_2}(0)$, γ e $\xi_{ab}(0)$ para as amostras pesquisadas. Observação: o valor de H utilizado foi $50 kOe$	164
4.5 Valores do parâmetro efetivo G-L, κ_{eff} para as amostras MY, MAu, MZn, MMg e MNi.	181
4.6 Valores de ρ_0 e $d\rho_R/dT$ obtidos experimentalmente, através do ajuste do comportamento linear de $\rho(T)$ efetivado na faixa de temperaturas $110K \leq T \leq 300K$, na amostra $MCa5$ e entre $180K \leq T \leq 300K$, na amostra MAu	195
4.7 Os valores dos expoentes λ , determinados na ausência de campo magnético aplicado para as amostras $MCa5$ e MAu . Na tabela encontram-se especificados por regime os intervalos de temperatura, ΔT_R , de temperatura reduzida, $\Delta \varepsilon_R$ bem como os valores de $T_R(0)$, além da constante A , relacionada a amplitude das FT, segundo a equação 4.10.	197
4.8 O comportamento de λ_{SCr} , para a amostra $MCa5$ quando $H \leq 500 Oe$ são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(a). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A	200
4.9 O comportamento de λ_G para a amostra $MCa5$ quando $H \leq 500 Oe$ são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(a). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A	200
4.10 O comportamento de λ_{SCr} , para a amostra $MCa5$ quando $H \leq 500 Oe$ são aplicados na configuração $H//ab$, figura 4.29(b). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A	200
4.11 O comportamento de λ_{Cr} , para a amostra $MCa5$ quando $H \leq 500 Oe$ são aplicados na configuração $H//ab$, figura 4.29(b). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A	201

4.12	O comportamento de λ_{SCr} , para $H//c$ para a amostra MAu quando $H \leq 500 Oe$ são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(c). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A	201
4.13	O comportamento de λ_G para $H//c$ para a amostra MAu quando $H \leq 500 Oe$ são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(c). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A	201
4.14	Valores estimados para p obtidos para amostras $MCA1$, $MCA5$ e $MCA10$, através do emprego da equação (2.3).	211
4.15	Valor aproximado da espessura das amostras $MCA1$, $MCA5$ e $MCA10$	214
4.16	Valores de T_C , de p e dos parâmetros R_0 , A e Δ , obtidos a partir do emprego da equação 1.72 aos dados de R_H versus T das amostras $MYOD$, $MCA1$, $MCA5$ e $MCA10$. Segawa e colaboradores [99] *.	222
4.17	Valores de n em função de p determinados para os monocristais de $MYOD$, $MCA1$, $MCA5$ e $MCA10$	224
C.1	Valores de alguns dos expoentes Gaussianos que caracterizam a dependência com a temperatura de algumas quantidades físicas próximo à T_C [47]. Onde C é o calor específico, ξ é o comprimento de penetração ψ , λ é o comprimento de penetração, H_{C2} é o campo crítico superior, χ' é a suscetibilidade magnética e σ' a condutividade elétrica.	252
D.1	Valores de alguns dos expoentes críticos obtidos pelo modelo 3D-XY, que caracterizam a dependência com a temperatura de algumas quantidades físicas próximo à T_C [47]. Onde C é o calor específico, ξ é o comprimento de correlação da função de onda ψ , λ é o comprimento de penetração, H_{C2} é o campo crítico superior, χ' é a suscetibilidade magnética e σ' a condutividade elétrica.	254

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

T_C	–	Temperatura Crítica
HTSC	–	Supercondutores de Alta Temperatura Crítica
FT	–	Flutuações Termodinâmicas
FTD	–	Flutuações Termodinâmicas Diamagnéticas
FTG	–	Flutuações Termodinâmicas Gaussianas
FTM	–	Flutuações Termodinâmicas na Magnetização
FTME	–	Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade Elétrica
E_K	–	Densidade da energia cinética de condensação dos pares de Cooper
N-S	–	Normal-Supercondutor
T_{irr}	–	Temperatura de irreversibilidade magnética
H_{C_2}	–	Campo Crítico Superior
GL	–	Ginzburg-Landau
FTC	–	Flutuações Termodinâmicas Crítica
FTSC	–	Flutuações Termodinâmicas Super-Críticas
LLL	–	Níveis mais baixos de Landau
R_H	–	Coefficiente Hall

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos supercondutores do tipo II [1–3], vários estudos têm sido realizados com o objetivo de elaborar um quadro de caracterização experimental, o qual colabore para a formulação de um formalismo teórico que seja capaz de descrever fielmente o comportamento do mecanismo supercondutor nesses materiais. O entendimento deste mecanismo nos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) representa um desafio ainda maior, uma vez que estes materiais apresentam propriedades as quais exibem comportamentos peculiares quando contrastados com os observados para os supercondutores do tipo II convencionais [4–7].

Dentre os efeitos peculiares destacam-se os fortes efeitos das flutuações termodinâmicas (FT) nas fases normal e supercondutora nesses sistemas [8, 9]. Estes efeitos, por exemplo, são observados no comportamento da magnetização [6, 10, 11] e magnetocondutividade elétrica em função da temperatura e do campo magnético [12–15]. Outro aspecto intrigante apresentado pelos HTSC na fase normal é a forte dependência do coeficiente Hall com a temperatura, sugerindo a predominância de um comportamento anômalo por parte do mesmo [16–19].

Quanto as propriedades do estado supercondutor no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, embora o mesmo seja um dos materiais mais pesquisados pela comunidade científica, não observase na literatura estudos de flutuações termodinâmicas diamagnéticas (FTD) efetuados na mesma amostra, os quais mostrem um limite de aplicabilidade, em função do campo magnético, das funções de “scaling” 3D-XY e LLL. Do mesmo modo, não verifica-se estudos sistemáticos dos efeitos das substituições químicas sobre o comportamento das FTD, bem como sobre o comportamento de $E_K(T, H)$.

No que diz respeito ao estado normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ relata-se em alguns estudos de flutuações termodinâmicas na magnetocondutividade elétrica (FTME), a ocorrência do expoente λ_{Cr} com valores significativamente menores do que o previsto pela teoria 3D-XY ($\lambda_{Cr} = 0,33$) [12, 20–23]. Esta ocorrência, segundo alguns autores, seria um indício de que a transição N-S no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ seria caracterizada como sendo fracamente de primeira ordem [15, 20]. Pouco se sabe à respeito do papel proveniente das substituições químicas na ocorrência e estabilização deste comportamento.

Quanto ao efeito Hall na fase normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, assim como em outros HTSC, seu comportamento não é completamente compreendido, uma vez que o coeficiente Hall, R_H apresenta forte dependência em relação a temperatura [16–19, 24]. Além disso o comportamento de R_H versus T é sensível a variação da concentração de portadores de

carga [17,18,24,25], os quais podem ser alterados mediante a variação do conteúdo de oxigênio ou através de substituições químicas na estrutura dos HTSC. Na literatura poucos são os trabalhos nos quais os autores estudaram o comportamento do efeito Hall anômalo na região sobredopada em p do diagrama T versus p do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [25].

Além das particularidades listadas nos parágrafos anteriores seria desejável que um estudo envolvendo o comportamento das FT nas fases normal e supercondutora fosse realizado com o propósito de mapear uma possível simetria por parte do caráter crítico apresentado por essas nas proximidades de T_C .

Deste modo, motivados cientificamente pelas questões expostas, neste trabalho propõe-se a realização de um estudo experimental no qual certos aspectos das propriedades supercondutora e normal em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde o Y foi parcialmente substituído por até 10% de Ca e 1% do Cu foi individualmente substituído por Au , Ni , Zn e Mg empregando as substituições químicas parciais e individuais do Y por Ca (1%, 5% e 10%) e de 1% do Cu por Au , Ni , Zn e Mg . Os efeitos das substituições químicas listadas sobre as propriedades supercondutora e normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ serão pesquisados por meio da análise do comportamento das FTD, $E_K(T, H)$, FTME e $R_H(T, p)$.

Assim, com o propósito de analisar os efeitos das substituições químicas realizadas no sítio do Cu sobre o comportamento das FTD e de $E_K(T)$, para $T < T_C$, bem como o limite de aplicabilidade, em função do campo magnético, das funções de “scaling” 3D-XY e LLL, realiza-se medidas de magnetização dc em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}M_{0,03}O_{7-\delta}$ ($M = Au, Ni, Zn$ ou Mg) com campos magnéticos aplicados entre 0,01 kOe e 50,00 kOe na configuração $H//c$. Para a análise do comportamento das FTD utiliza-se as funções de “scaling” propostas para os modelos 3D-XY e LLL. Para o estudo do comportamento de $E_K(T, H)$ emprega-se o teorema de virial da supercondutividade [26] aplicado ao comportamento reversível da magnetização.

Na busca da compreensão sobre o papel das substituições químicas no comportamento das FTME na fase normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, focando principalmente no regime de flutuações genuinamente críticas descritas pelo modelo 3D-XY, realiza-se medidas de magnetocondutividade elétrica em monocristais de $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$ com campos magnéticos $H \leq 500$ Oe aplicados nas configurações $H//ab$ e $H//c$. Para a análise do comportamento das FTME utiliza-se o método de análise proposto por Costa e colaboradores [27].

Para a verificação de possível simetria por parte do comportamento das FT contrasta-se os resultados obtidos através das análises das FTD ($T < T_C$) e FTME ($T > T_C$) para a

amostra MAu.

A fim de obter-se informações experimentais que ajudem na compreensão do comportamento anômalo exibido pelo efeito Hall na fase normal dos HTSC, além de estudar esse comportamento na região sobredopada em T versus p , realiza-se medidas de magnetoresistência elétrica em monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,01, 0,05$ e $0,10$).

Uma das motivações para a realização desse trabalho é fornecer informações experimentais as quais possam vir a colaborar com o quadro elucidatório de alguns dos comportamentos para que sirvam de aporte, juntamente com outros resultados exibidos na literatura para desta forma, tentar elucidar os comportamentos peculiares exibidos pelos HTSC tanto na fase normal ($T > T_C$) quanto na fase supercondutora ($T < T_C$).

Para melhor compreensão e apresentação deste trabalho formata-se a apresentação do seu texto em cinco capítulos a saber:

Capítulo 1

Exposição dos aspectos gerais das principais propriedades de supercondutores do tipo II, bem como dos efeitos das flutuações termodinâmicas e os modelos teóricos empregados para descreve-las. Apresentação do teorema de virial da supercondutividade e estudos da densidade de energia cinética dos pares de Cooper, através do emprego de medidas magnéticas. Explicação sobre os principais aspectos do efeito Hall, dando ênfase em particular ao seu comportamento em função da temperatura na fase normal e a introdução da interpretação proposta por Sobocinski e colaboradores [17], sobre o comportamento do efeito Hall anômalo e sua relação com o estado de “pseudogap”.

Capítulo 2

Discussão a cerca das propriedades do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e os efeitos das substituições do Cu por átomos de Au , Ni , Zn e Mg , individualmente e do Y por Ca em algumas propriedades a serem pesquisadas nesse trabalho.

Capítulo 3

Discussão das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, onde serão detalhados: os métodos empregados no crescimento dos monocristais e preparação dos mesmos para medidas elétricas e magnéticas. Descrição dos equipamentos, técnicas e procedimentos experimentais na realização das medidas.

Capítulo 4

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais relativos a caracterização da transição supercondutora por meio de medidas de magnetização dc e de transporte elétrico, bem como ao aspecto estrutural através de análise de difração de raios-x. Apresentação, análise e discussão dos resultados obtidos para a fase supercondutora das amostras ($T < T_C$): comportamento das FT diamagnéticas e da densidade de energia cinética e, para a fase normal ($T > T_C$): flutuações termodinâmicas diamagnéticas e efeito Hall.

Capítulo 5

Neste capítulo será realizado um sumário das principais conclusões obtidas através dos nossos estudos, bem como sugestões e perspectivas da realização de trabalhos futuros.

1 OS SUPERCONDUTORES DO TIPO II

Neste capítulo serão discutidos conceitos básicos relacionados ao fenômeno da supercondutividade. Inicialmente serão apresentadas as propriedades fundamentais dos materiais supercondutores, bem como serão definidos parâmetros tidos como essenciais para a caracterização da supercondutividade nos supercondutores do tipo II. Na sequência será abordada a teoria de Ginzburg-Landau e os principais modelos teóricos empregados na interpretação dos regimes das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica (fase normal) e na magnetização (fase supercondutora). O comportamento da energia cinética de condensação será discutida em termos do teorema de virial para a energia cinética de condensação dos pares de Cooper. Este capítulo se encerra com a apresentação e caracterização dos aspectos teóricos e resultados experimentais no tocante ao efeito Hall na fase normal dos supercondutores.

1.1 Materiais Supercondutores: Caracterização da Supercondutividade

Os materiais supercondutores caracterizam-se essencialmente por apresentar resistividade elétrica nula ($\rho = 0$) e diamagnetismo perfeito (efeito Meissner), quando uma temperatura igual ou inferior a temperatura crítica de transição T_C é atingida. De acordo com a teoria BCS (Bardeen Cooper e Schrieffer) [28], a supercondutividade torna-se possível em virtude do estabelecimento dos pares de Cooper, também conhecidos por superelétrons, em $T \leq T_C$.

O estado supercondutor é também caracterizado em termos de grandezas características, as quais podem ser dependentes da posição, temperatura ou campo magnético, entre essas destacam-se os comprimentos de coerência ($\xi(T)$) e penetração ($\lambda(T)$) e o parâmetro de Ginzburg-Landau, κ . Do ponto de vista da teoria de Ginzburg-Landau (G-L), a qual será abordada na seção 1.2, $\xi(T)$ descreve a variação espacial exibida pela densidade de superpartículas supercondutoras (n_S) através de uma interface normal-supercondutor (N-S), ao passo que $\lambda(T)$ mensura o alcance da penetração do campo magnético externo ao longo desta mesma interface. Este parâmetro também encontra-se relacionado a descrição do comportamento das supercorrentes de blindagem [28, 29]. A figura 1.1 ilustra o comportamento de ξ e λ , em função da posição, através de uma interface N-S. Por outro lado, o parâmetro κ é definido a partir da razão:

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (1.1)$$

Este parâmetro é fracamente dependente da temperatura e classifica os materiais super-

condutores em tipo I ($\kappa < 1/\sqrt{2}$) e tipo II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$) [28,29]. Na seção 1.2, ao abordar-se a teoria G-L, voltaremos novamente a discutir o papel destes parâmetros na caracterização da supercondutividade dos supercondutores do tipo II.

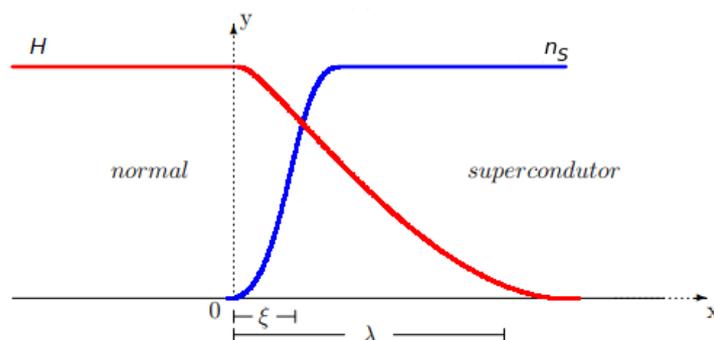


Figura 1.1 - Os comportamentos da densidade de superpartículas (n_S) e do campo magnético externo, \vec{H} esquematizados através de uma interface N-S para um supercondutor do tipo II. Os comprimentos característicos ξ e λ também apresentam o seu comportamento esquematizados na figura.

Fonte: adaptada da referência [30].

Os supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) são supercondutores do tipo II. Esta categoria de materiais é caracterizada por apresentar um diagrama H versus T dividido em três fases distintas a partir de T_C a saber: a Meissner, a mista e a normal, conforme ilustra a figura 1.2. A fase Meissner é marcada pela expulsão total do fluxo magnético do interior do supercondutor até que $H \geq H_{C1}$ seja atingido, sendo H_{C1} o campo crítico inferior. Por outro lado, a fase mista é ativada quando valores de campo magnético entre $H_{C1} \leq H < H_{C2}$ são aplicados, sendo H_{C2} o campo crítico superior. Nesta fase ocorre a penetração parcial do fluxo magnético no interior do material na forma de vórtices. A figura 1.3 esquematiza a representação para os vórtices supercondutores, bem como a descrição do comportamento de n_S e de H ao longo da sua estrutura.

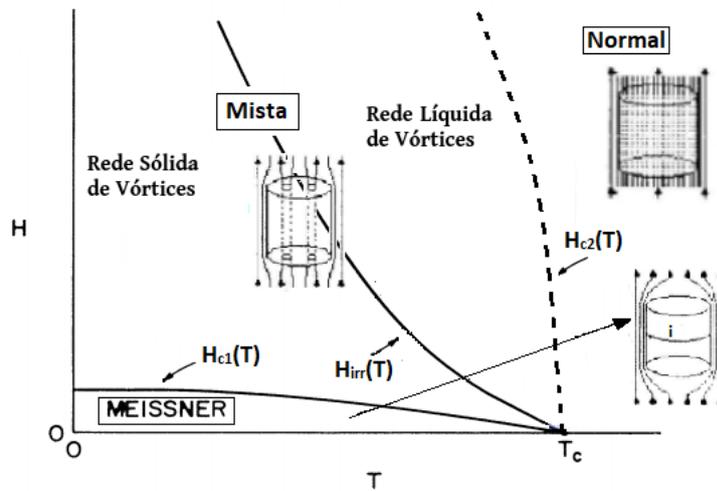


Figura 1.2 - Diagrama H versus T genérico caracterizando as fases Meissner, mista (esta região é composta pelas fases líquido e vidro de vórtices) e normal a partir de T_C . A linha denominada de $H_{irr}(T)$ é denominada de linha de irreversibilidade magnética, LIM. A linha tracejada representa o comportamento do campo crítico superior $H_{C2}(T)$ [31], enquanto que a linha cheia que separa o estado Meissner do misto representa o comportamento do campo crítico inferior $H_{C1}(T)$

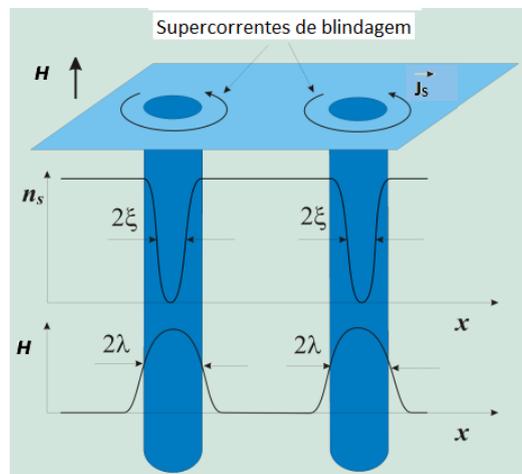


Figura 1.3 - A estrutura de um vórtice no estado misto de um supercondutor do tipo II. A variação espacial de n_S e de \vec{H} representada em termos de ξ e λ também está representada na figura.

Fonte: adaptada da referência [32].

Os vórtices assumem a forma de estruturas filamentosas, orientadas paralelamente a direção das linhas de indução do campo magnético aplicado. Na região central do vórtice a

supercondutividade é suprimida (ξ é nulo e λ é máximo). O diâmetro de um vórtice é aproximadamente igual a 2ξ e esse transporta exatamente um quantum de fluxo magnético, $\phi_0 \approx 2.07 \times 10^{-15} Tm^2$.

Em torno destes filamentos circulam supercorrentes de blindagem, \vec{J}_S as quais assumem a geometria de uma casca cilíndrica. As supercorrentes mantêm confinado o campo magnético no interior do vórtice [33]. Elas são formadas por pares de Cooper gerando assim uma resposta magnética. Essa resposta magnética pode ser medida experimentalmente e utilizada para tentar elucidar o comportamento de algumas propriedades supercondutoras, tais como a magnetização e a densidade de energia cinética de condensação do estado supercondutor.

Devido a repulsão mútua, os vórtices se arranjam numa estrutura periódica, preferencialmente, com simetria triangular. Quanto mais intenso for o campo magnético aplicado, maior será o número de vórtices na fase mista. A supercondutividade é então globalmente suprimida quando a densidade de vórtices na fase mista é tal que seus núcleos começam a se sobrepor. Quando isso ocorre, a magnitude do campo magnético aplicado atinge o valor do campo crítico superior H_{C2} . Para valores de $H \geq H_{C2}$ o material transita para o estado normal, ou seja, não supercondutor.

A magnetização assume dois comportamentos distintos, do ponto de vista magnético, conforme pode ser visto na figura 1.2. Na região reversível (fase líquido de vórtices) os vórtices movimenta-se livremente, conferindo a magnetização, M um comportamento magnético reversível. Já na região irreversível (fase vidro de vórtices) a mobilidade dos vórtices é restringida e em temperaturas mais baixas nessa fase os vórtices encontram-se arranjados na forma de uma rede sólida.

O conjunto de valores de campo magnético (H_{irr}) ou de temperatura (T_{irr}) ao longo do diagrama H versus T da figura 1.2 dá origem a linha de irreversibilidade magnética (LIM). Esta distingue o comportamento de $M(T, H)$ em reversível e irreversível. Por outro lado, quando $H \geq H_{C2}$ o estado supercondutor deixa de existir e o material torna-se normal após experimentar uma transição de segunda ordem [28].

1.2 Teoria de Ginzburg-Landau (G-L)

Ginzburg e Landau [34] propuseram a teoria G-L para descrever fenomenologicamente a supercondutividade em um supercondutor do tipo II, eles fundamentaram-se nas concepções de Landau para transições de fase de segunda ordem em sistemas magnéticos. A teoria G-L descreve o comportamento do estado supercondutor por meio de uma grandeza

denominada de parâmetro de ordem supercondutor, $\psi(\vec{r}, T)$, tal que:

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

onde $|\psi|$ é a amplitude e $\phi(\vec{r})$ é fase da função de onda complexa onde para $T \geq T_C$ têm-se que $\psi(\vec{r}, T) = 0$ ao passo que para $T < T_C$, $\psi(\vec{r}, T)$ assume um valor finito. De acordo com a teoria G-L o parâmetro $\psi(\vec{r})$ está associado a densidade de superpartículas (n_S) por meio da equação (1.3):

$$|\psi(r, T)|^2 = n_S \quad (1.3)$$

Além de depender de \vec{r} (vetor posição), ψ também apresenta dependência em relação a T e H [28].

De acordo com a teoria G-L, para um supercondutor homogêneo, na ausência de campo magnético aplicado e nas proximidades de T_C ψ assume valores muito pequenos. Isso permite que a sua densidade de energia livre no estado supercondutor possa ser expandida em uma série de potências, na forma da equação 1.4:

$$f_S(|\psi|) = f_N(|\psi|) + \alpha(T) |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 \quad (1.4)$$

onde f_S e f_N referem-se a densidade de energia livre do estado supercondutor e normal, respectivamente. Os coeficientes $\alpha(T)$ e b atuam como parâmetros fenomenológicos. Os estados de equilíbrio obtidos através da minimização da equação (1.4) em relação a ψ ($\frac{\partial f_S}{\partial \psi} = 0$) são:

$$|\psi|^2 = 0 \quad T > T_C \quad (1.5)$$

$$|\psi|^2 = (-\alpha(T)/b)^{1/2} \quad T < T_C \quad (1.6)$$

Fisicamente, o tipo de solução desejada é aquela na qual $\psi = 0$ para $T > T_C$ e $\psi \neq 0$ para $T < T_C$. Desta forma, $[-\alpha(T)/b]$ deverá ser positivo para $T < T_C$, nulo em $T = T_C$ e negativo (não físico) para $T > T_C$. Como b só pode assumir valores positivos, é necessário que $\alpha(T)$ mude de sinal em T_C . Portanto para $T > T_C$, $\alpha(T) > 0$ para que assim, o mínimo de f_S ocorra em $\psi = 0$ (estado normal). Por outro lado, para $T < T_C$, $\alpha(T) < 0$ para que uma solução $\psi \neq 0$ favoreça $f_S(|\psi|)$ em relação a $f_N(|\psi|)$. A figura 1.4 apresenta o comportamento da densidade de energia livre em função de $|\psi|$.

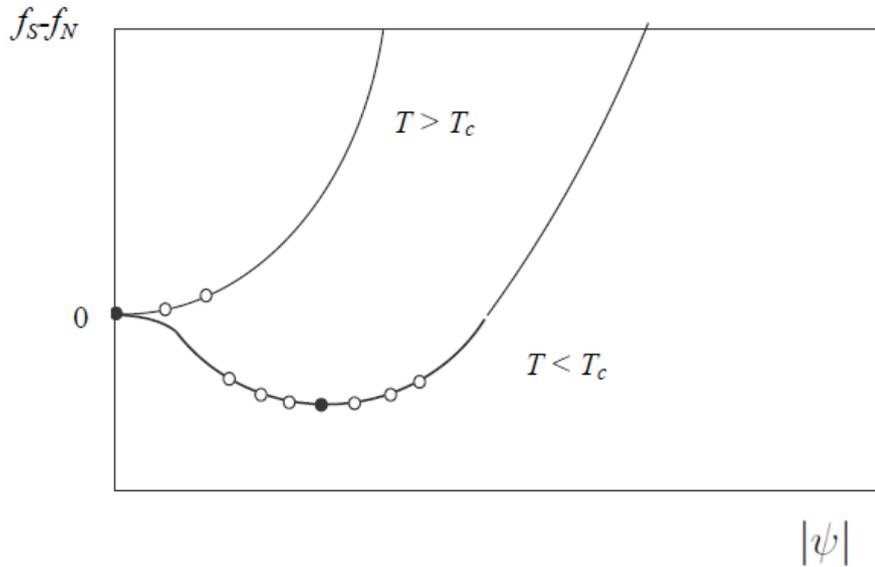


Figura 1.4 - Densidade de energia livre em função da magnitude do parâmetro de ordem supercondutor para $T > T_C$ e $T < T_C$. Os círculos cheios correspondem ao valores de equilíbrio termodinâmico, enquanto que os círculos abertos representam outros valores próximos que também são prováveis.

Fonte: [9,12]

Como o comportamento do estado supercondutor está sendo descrito nas proximidades de T_C , esta descrição será estruturada em termos de uma expansão dos coeficientes em torno de T_C , conservando apenas os termos de mais baixa ordem, desta forma:

$$\alpha(T) = \alpha_0(t - 1) \quad (1.7)$$

onde $t = T/T_C$ e α_0 é uma constante positiva, deste modo, a variável $\alpha(T)$ indica o quão próximo da transição está sendo considerado o estado supercondutor. Deste modo, para $T < T_C$, têm-se:

$$|\psi| = \left[-\frac{\alpha_0}{b} \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

Analisando a equação 1.8, verifica-se que em $T = T_C$ ocorre uma divergência de ψ . Essa divergência gera o expoente crítico β , que é utilizado para descrever as flutuações gaussianas dos pares Cooper, as quais serão abordadas no apêndice C. Estas flutuações por parte do parâmetro de ordem supercondutor, estão representadas por círculos abertos na figura 1.4.

Para os casos em que se considera os efeitos da aplicação de campo magnético sobre a

densidade de energia livre de um supercondutor, novos termos de energia relacionados ao campo magnético externo (\vec{H}), ao potencial vetor \vec{A} e à variação espacial de $\psi(\vec{r})$ devem ser adicionados a equação (1.4), de maneira que a mesma passe a assumir a seguinte forma:

$$f_S(|\psi|) = f_N(T) + \alpha(T) |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\vec{H}^2}{8\pi} \quad (1.9)$$

onde \hbar é a constante de Planck, já $m^* = 2m_e$ e $e^* = 2e$ representam respectivamente a massa e a carga elétrica das superpartículas (pares de Cooper), sendo m_e e e a massa e a carga do elétron. Na equação (1.9), o primeiro termo do módulo fornece a energia associada a variação espacial de ψ na presença do campo magnético, ao passo que o segundo termo fornece a energia cinética das superpartículas associadas às supercorrentes de blindagem. O termo \vec{H}^2 está associado à energia do campo magnético.

Através da teoria de G-L obtêm-se parâmetros importantes para descrever o estado supercondutor, dentre os quais destacam-se:

- O *comprimento de coerência G-L*, dado por:

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

conforme discutido na seção 1.1 e representado na figura 1.1, ele representa a variação espacial do parâmetro de ordem supercondutor. O termo $\xi(0)$ representa a amplitude de $\xi(T)$ em $T = 0$ e $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$ é a temperatura reduzida. No ponto crítico, ou seja, quando $T = T_C$, $\xi(T)$ diverge. A equação 1.11 expressa a dependência de $\xi(T)$, onde o expoente crítico $\nu = 1/2$.

$$\xi(T) = \xi(0) |\varepsilon|^{-\frac{1}{2}} = \xi(0) |\varepsilon|^{-\nu} \quad (1.11)$$

O expoente ν é utilizado para caracterizar as flutuações termodinâmicas Gaussianas as quais serão discutidas nas próximas seções. Esse expoente encontra-se listado na tabela C.1, no apêndice C.

- O *comprimento de penetração*:

$$\lambda(T) = \left(\frac{\mu_0 e^{*2} |\psi|^2}{m^*} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.12)$$

Na equação 1.12 $|\psi|^2$ é densidade local de superpartículas e μ_0 é a constante de permeabilidade magnética do vácuo. No limite $T \rightarrow T_C$, $\psi \rightarrow 0$ e $\lambda(T) \rightarrow \infty$, o que indica que a amostra encontra-se totalmente penetrada pelo campo magnético aplicado. Deste

modo, a divergência de $\lambda(T)$ no ponto crítico gera um expoente denominado de β , tal que $\beta = 1/2$. Este expoente crítico, assim como ν , também caracteriza o comportamento das flutuações Gaussianas.

- O *campo crítico inferior*:

$$H_{C_1}(T) = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2(T)} \quad (1.13)$$

Conforme apresentado na seção 1.1 e figura 1.2, para $H < H_{C_1}$ tem-se o estado Meissner, o qual se caracteriza pela expulsão total do fluxo magnético do interior da amostra .

- O *campo crítico superior*, dado por:

$$H_{C_2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (1.14)$$

O campo crítico H_{C_2} , conforme discutido na seção 1.1 e figura 1.2, estabelece o máximo valor de campo magnético, em função da temperatura, para qual a supercondutividade não é destruída, ou seja, para $H > H_{C_2}$ têm-se o estado normal. Entre $H_{C_1} < H < H_{C_2}$ tem-se o estado misto.

A teoria G-L é apresentada com maiores detalhes no apêndice A. Além de fornecer importantes parâmetros que caracterizam o estado supercondutor, a teoria G-L também é utilizada para descrever o comportamento em função da temperatura e do campo magnético das flutuações termodinâmicas dos pares de Cooper nas proximidades da transição supercondutora. Este comportamento será abordado nas próximas seções.

1.2.1 Os Efeitos do Campo Magnético sobre as Equações G-L

Considera-se um supercondutor do tipo II nas proximidades da transição N-S sobre a aplicação de H . O campo magnético encontra-se aplicado ao longo da direção z de um sistema cartesiano, onde a transformação de calibre expressa na equação (1.15) é aplicada [28]:

$$A(\vec{r}) = (0, Hx, 0) \quad (1.15)$$

de maneira que $\nabla \times \vec{A} = B\hat{k}$. Assim, da minimizando da equação (1.9), em relação a ψ e utilizando a transformação de calibre da equação (1.15), é possível obter:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial}{\partial y} - \frac{2\pi i \vec{H}}{\phi_0} x \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] \psi = |\alpha| \psi \quad (1.16)$$

Como o potencial efetivo depende apenas de x , busca-se uma solução para ψ do tipo [28]:

$$\psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x) \quad (1.17)$$

onde $f(x)$ é a auto-função de ψ e k_y e k_x são o número de onda na direção y e x , respectivamente. Utilizando a condição imposta pela expressão (1.17) na equação (1.16), obtêm-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial^2 x} - \left(k_y - \frac{2\pi H}{\phi_0} x \right)^2 \right] f(x) = \varepsilon' f(x) \quad (1.18)$$

onde define-se:

$$\varepsilon' = |\alpha| - \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2 \quad (1.19)$$

Isso mostra que o movimento dos pares de Cooper na direção z , ou seja, na direção de H , é semelhante ao de uma partícula livre [28]. No entanto, o movimento no plano (x,y) é alterado [28]. Assim, necessita-se resolver a equação de autovalores unidimensionais na expressão (1.18), para isso reescreve-se a mesma para assumir o seguinte formato:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{\partial^2 f}{\partial^2 x} + \frac{1}{2} m^* \left(\frac{2\pi \hbar H}{\phi_0 m^*} x - \frac{\hbar k_y}{m^*} \right)^2 f(x) = \varepsilon' f(x) \quad (1.20)$$

Reconhece-se assim a equação de Schrödinger para um oscilador harmônico simples que oscila em torno do ponto

$$x_0 = \frac{k_y \phi_0}{2\pi H} \quad (1.21)$$

com frequência de oscilação ω_H dada por:

$$\omega_H = \frac{2\pi \hbar H}{\phi_0 m^*} = \frac{e^* H}{m^*} \quad (1.22)$$

Onde os auto-valores de energias, ε' são dadas por:

$$\varepsilon' = \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_H \quad (1.23)$$

Este resultado mostra que as superpartículas descrevem orbitas ciclotrônicas quantizadas por n níveis de energia no plano (x,y), enquanto conservam sua energia cinética translacional de partícula livre ao longo da direção de H [28].

Os autovalores de $|\alpha|$ serão dados por:

$$|\alpha| = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2 + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_H = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_z^2 + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{e^* H}{m^* c} \right) \quad (1.24)$$

onde c representa a velocidade da luz. Esta situação assemelha-se a determinação dos estados quantizados para uma partícula carregada sob ação de um campo magnético na mecânica quântica [28], onde estes n estados recebem a denominação de níveis de Landau [28].

O menor valor possível para $|\alpha|$ corresponde a $k_z = 0$ e $n = 0$ (“lowest Landau level”LLL) e define o máximo valor para ω_H onde numa solução $|\alpha| \neq 0$ é real. Isso corresponde a máxima indução magnética, que no caso de um supercondutor do tipo II se dá quando $H = H_{C_2}$. Levando em conta estas aproximações e combinando as expressões (1.10) e (1.24) obtêm-se [28]:

$$H_{C_2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (1.25)$$

O resultado fornecido pela expressão (1.25) é extremamente importante para a caracterização das FT nos HTSC, uma vez que nas análises das medidas de magnetização serão realizadas no regime magneticamente reversível e portanto próximo do limite $H \approx H_{C_2}$.

1.3 Supercondutores Planares e o Modelo de Lawrence Doniach (L-D)

Neste trabalho realiza-se um estudo experimental em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, os quais são formados basicamente por duplos planos de condução separados por camadas isolantes, ou seja, possuem estrutura planar, conforme será caracterizado no capítulo 2. Deste modo, ele pode ser descrito pelo modelo de Lawrence Doniach (L-D) para supercondutores anisotrópicos. De acordo com este modelo, os supercondutores planares são concebidos como um sistema formado por um empilhamento subsequente de planos supercondutores bidimensionais, onde os planos adjacentes estão acoplados entre si por tunelamento Josephson [35], conforme idealizado na figura 1.5. De forma similar a teoria G-L, discutida na seção 1.2, o modelo L-D [35] é definido em termos da expressão da energia livre a qual representa esse arranjo de planos supercondutores empilhados ao longo de uma direção preferencial (mais detalhes do modelo podem ser vistos no apêndice B).

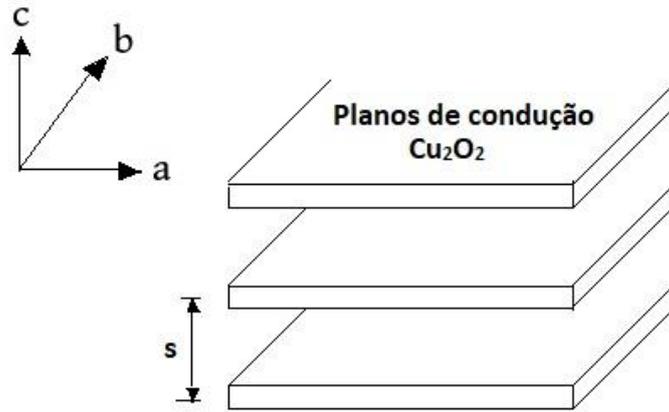


Figura 1.5 - Representação esquemática do modelo Lawrence Doniach, onde os planos de condução são separados por uma distância S .

A partir do modelo L-D é possível obter os valores para H_{C_2} para os supercondutores anisotrópicos. Conforme representação esquemática apresentada na figura 1.5, os planos de condução estão dispostos ao longo do plano ab e conseqüentemente o eixo c é perpendicular aos mesmos. Para a configuração de campo magnético externo aplicado perpendicularmente aos planos de condução têm-se que:

$$H_{c_2}^c = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad (1.26)$$

E para a configuração de campo magnético externo aplicado paralelamente aos planos de condução:

$$H_{c_2}^{ab} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \quad (1.27)$$

A anisotropia destes sistemas pode ser calculada através das relações:

$$\gamma = \frac{H_{c_2}^{ab}}{H_{c_2}^c} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \left(\frac{m_c^*}{m_{ab}^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

Onde m_{ab}^* e m_c^* são as massas das superpartículas ao longo do plano ab e na direção do eixo c , respectivamente.

1.4 Flutuações Termodinâmicas dos Pares de Cooper (FT)

Os sistemas que apresentam transições de fase de segunda ordem ficam sujeitos a fortes efeitos de flutuações termodinâmicas (FT) [36]. As transições de fase nos supercondutores convencionais de baixo T_C são bem descritas pela teoria de campo médio [9, 28, 37]. Os efeitos das FT geralmente são pequenos nestes materiais, uma vez que esses possuem baixo valor de T_C e grande comprimento de coerência. Já os HTSC apresentam efeitos significativos de FT próximo ao T_C , devido ao pequeno comprimento de coerência, alto valor de T_C além do forte fator de anisotropia planar [38]. Nos HTSC, os efeitos são observados próximo de T_C , por exemplo, em medidas de condutividade elétrica, magnetização e calor específico [8]. Assim, nestes sistemas nas proximidades de T_C , as FT podem ser descritas por meio das aproximações Gaussianas e 3D-XY [36].

Conforme foi discutido na subseção 1.2 e apresentado na equação 1.2, têm-se:

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

onde $|\psi|$ é a amplitude e $\phi(\vec{r})$ é fase do parâmetro de ordem supercondutor. Quando as FT ocorrem apenas na amplitude do parâmetro de ordem supercondutor, elas podem ser descritas através da aproximação Gaussiana. A aproximação das FT Gaussianas deriva da teoria GL e não leva em conta efeito das correlações de fase do parâmetro de ordem supercondutor, deste modo, não fornece o comportamento crítico correto nas vizinhanças de T_C [12]. À medida que as FT tornam-se correlacionadas, elas passam a ser tratadas pelo ponto de vista do modelo de flutuações 3D-XY. Nos apêndices C e D são apresentados aspectos gerais dos modelos de flutuações Gaussianas e 3D-XY, empregados na interpretação, quando possível, dos resultados. Para definir o limite de aplicabilidade destes modelos é empregado o critério de Ginzburg, que será abordado na sequência desse texto.

A aplicação de campo magnético, além de causar um alargamento na escala de temperatura da transição N-S e uma diminuição de T_C , também causa efeitos nas FT, como a diminuição do volume característico supercondutor e redução da dimensionalidade efetiva do sistema [12]. No limite de altos valores de campo magnético aplicado, $H \approx H_{C2}$ os pares de Cooper ficam confinados no nível fundamental de Landau, conforme discutido na subseção 1.2.1. Deste modo, as FT são descritas pelo modelo LLL.

1.4.1 O Critério de Ginzburg

No limite $T \rightarrow T_C$, a densidade de superpartículas tendem a zero, assim o termo de quarta ordem na expressão 1.9 poderá ser desconsiderado. Além disso, quando $\vec{A} = 0$ pode-se submeter o parâmetro de ordem ψ a uma expansão de Fourier [39]. Efetuando

estas considerações na equação (1.9) e calculando a média térmica da densidade de pares de Cooper [39], obtêm-se a probabilidade de ocorrência de um valor $\psi(\vec{r})$ no espaço de Fourier. A probabilidade de ocorrência de uma dada componente de Fourier, $\psi(\vec{k})$ é expressa por:

$$W(\psi_{\vec{k}}) \propto \exp \left\{ -\frac{|\psi_{\vec{k}}|^2}{2 \langle |\psi_{\vec{k}}|^2 \rangle} \right\} \quad (1.29)$$

onde o símbolo $\langle \dots \rangle$ representa a média termodinâmica. A distribuição de probabilidades da amplitude de Fourier, $\psi_{\vec{k}}$ segue uma distribuição gaussiana [39]. Assim as flutuações termodinâmicas não correlacionadas de $\psi(\vec{r}, T)$ descritas no contexto da teoria G-L, são denominadas de *flutuações termodinâmicas gaussianas* (FTG).

A aproximação gaussiana é aplicada à descrição dos efeitos das FT não correlacionadas, porém quando $T \approx T_C$, as FT passam a se correlacionar. Desta maneira, a teoria GL deixa de ser válida e as várias propriedades físicas passam a se comportar de maneira genuinamente crítica [39]. O critério em geral adotado para definir o limite de aplicabilidade da teoria G-L é expresso a seguir [39]:

$$\langle (\delta\psi)^2 \rangle \leq \langle |\psi|^2 \rangle \quad (1.30)$$

Da desigualdade anterior é possível obter o número de Ginzburg, ε_G o qual define a temperatura limite (T_G) abaixo da qual, a teoria G-L deixa de ser válida. Ele é definido pela equação (1.31):

$$\varepsilon_G = \left(\frac{k_B}{8\pi^2(\delta_c)\xi_o^3} \right)^2 = \left| \frac{T_G - T_C}{T_C} \right| \quad (1.31)$$

Na expressão anterior, δ_c é a descontinuidade no calor específico em $T = T_C$ [39] e ξ_o é o comprimento de coerência G-L em $T = 0$. Nos supercondutores convencionais, o número de Ginzburg é extremamente pequeno ($\varepsilon_G \approx 10^{-7}$), o que torna a região dominada por FT críticas (FTC) nestes materiais inacessível do ponto de vista experimental [12]. Já nos HTSC, o pequeno comprimento de coerência, a forte anisotropia e as altas temperaturas possibilitam a ocorrência das FTC em intervalos relativamente maiores ($\varepsilon_G \approx 10^{-2}$), onde seus efeitos são observáveis experimentalmente [12].

Neste trabalho realiza-se um estudo experimental na fase normal e supercondutora, com o objetivo de analisar os efeitos das FT nas medidas de magnetização e na magnetocondutividade elétrica. Na seção 1.5.2 serão apresentados os modelos utilizados para descrever os efeitos das FT na magnetocondutividade elétrica para $T > T_C$ e na seção 1.6.3 os modelos para as FT empregados para o comportamento da magnetização em $T < T_C$.

1.5 Efeitos das Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade Elétrica para $T \geq T_C$

Os efeitos das FT na magnetocondutividade ocorrem nas proximidades de T_C , tanto na fase normal ($T > T_C$), quanto na fase supercondutora ($T < T_C$). Porém, neste trabalho, objetivamos estudar os efeitos das FT para $T > T_C$, focando principalmente nos regimes de flutuações genuinamente críticas.

Nos HTSC, geralmente $\rho(T)$ apresenta um comportamento linear decrescente em função da temperatura a partir de $T \gg T_C$, o qual passa a divergir desse perfil quando $T \approx T_C$ são atingidas [9,36,40]. Na literatura [9,36,40] este efeito está associado ao predomínio das FT na condutividade elétrica do material. O efeito oriundo das FT proporciona que pares de Cooper metaestáveis arranjam-se de tal forma que produzam canais adicionais para o transporte da corrente promovendo desta forma o aumento da condutividade elétrica, $\sigma(T)$ do material nas proximidades da transição N-S [9,36,40].

Em particular, alguns trabalhos citados na literatura [9,36] denominam de paracondutividade a faixa de temperaturas acima de T_C , na qual $\rho(T)$ apresenta o desvio do comportamento ôhmico, região a qual apresenta excesso de condutividade elétrica ($\Delta\sigma(T)$). A figura 1.6 ilustra o comportamento de $\rho(T)$ para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [15]. O ajuste linear empregado apresenta a extrapolação linear do comportamento ôhmico de $\rho(T)$.

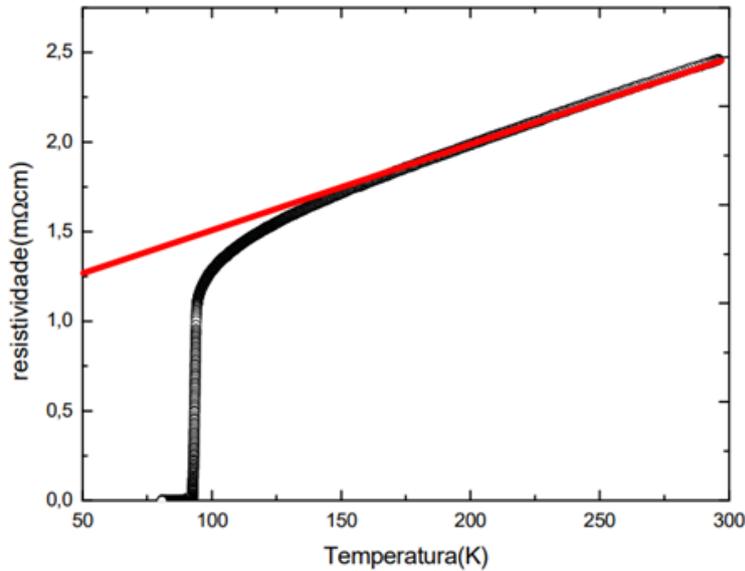


Figura 1.6 - O comportamento de $\rho(T)$ para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. O ajuste linear empregado apresenta a extrapolação linear do comportamento ôhmico de $\rho(T)$.

Fonte: Figura adaptada da referência [15]

Na literatura existem modelos teóricos empregados para descrever o comportamento das FT para $T < T_C$ [41], porém, não exploraremos este intervalo de temperatura uma vez que estamos interessados em estudar o comportamento das FT críticas em $T > T_C$ de nossas amostras. A seguir serão caracterizados e enfatizados alguns modelos teóricos empregados na interpretação da contribuição das FT sobre a dinâmica de formação dos pares de Cooper na região paracondutora de $\rho(T)$.

1.5.1 Flutuações Termodinâmicas Não-correlacionadas na Magnetocondutividade Elétrica ($T > T_C$)

Aqui serão apresentados os modelos teóricos empregados para descrever o comportamento das FT não correlacionadas, ou seja, as FT que ocorrem devido as flutuações da amplitude do parâmetro de ordem superconductor.

1.5.1.1 A Contribuição de Aslamazov-Larkin (AL)

A teoria de Aslamazov-Larkin [40] foi proposta baseada na teoria microscópica da supercondutividade, porém seus resultados podem também serem determinados a partir da teoria G-L dependente do tempo [42]. A teoria AL considera os efeitos das FTG, onde

a origem de $\Delta\sigma$ é atribuída a presença de pares de Cooper, para $T > T_C$ [9, 40]. Nesse cenário, no caso em que as FT não estejam relacionadas a condutividade elétrica normal, σ_n , é dada por [9, 40]:

$$\Delta\sigma_n = \frac{ne^2}{m} \tau_n \quad (1.32)$$

Onde n é a densidade eletrônica e τ_n é o tempo de relaxação para os elétrons (e). Entretanto, quando a contribuição das FT torna-se relevante, um termo adicional, devido a presença das superpartículas [40] é incorporado a equação (1.32), a qual passa a ser expressa como:

$$\Delta\sigma = \frac{(e^*)^2}{m^*} \sum_{\vec{q}} \langle |\psi_{\vec{q}}|^2 \rangle \frac{\tau_{\vec{q}}}{2} \quad (1.33)$$

Onde $\langle |\psi_{\vec{q}}|^2 \rangle$ pode ser identificado com o valor médio do quadrado do módulo do parâmetro de ordem supercondutor no espaço de Fourier. Na expressão (1.33), o fator 2 é devido ao fato que $\langle |\psi_{\vec{q}}|^2 \rangle$ relaxa duas vezes mais rápido que $\psi_{\vec{q}}$ [9]. De acordo com este modelo, $\Delta\sigma$ depende da dimensionalidade das FT do sistema. Assim, de acordo com a teoria AL, $\Delta\sigma$ varia com a temperatura T de acordo com as seguintes leis de potência [40]:

$$\Delta\sigma_{AL}^{3d} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} \quad (1.34)$$

$$\Delta\sigma_{AL}^{2d} = \frac{e^2}{16\hbar s} \varepsilon^{-1} \quad (1.35)$$

$$\Delta\sigma_{AL}^{1d} = \frac{\pi}{16} \frac{e^2 \xi(0)}{\hbar A} \varepsilon^{-\frac{3}{2}} \quad (1.36)$$

Onde $1d$, $2d$ e $3d$ representam as dimensionalidades das FT no modelo AL [40], $\varepsilon \equiv [T - T_C(H)]/T_C(H)$ é a temperatura reduzida dependente do campo, $\xi(0)$ corresponde a amplitude do comprimento de coerência perpendicular aos planos supercondutores em $T = 0$, s é a espessura do filme ou do espaçamento entre os planos supercondutores e A corresponde a área da seção transversal do filamento [40].

Examinando as equações (1.34), (1.35) e (1.36) é possível verificar que $\Delta\sigma$ diverge segundo uma lei de potência [40]:

$$\Delta\sigma \propto \varepsilon^{-\lambda_G} \quad (1.37)$$

onde λ_G representa o expoente crítico o qual classifica a dimensionalidade das FTG [40]. Este expoente crítico depende somente da dimensionalidade efetiva do espectro das FT, de acordo com a expressão:

$$\lambda_G = \nu(2 - d + z - \eta) \quad (1.38)$$

Sendo ν o expoente crítico para o comprimento de coerência [9, 36], d é a dimensionalidade

do espectro das FT [9, 36], z é o expoente crítico dinâmico [9, 36], η é um expoente crítico que leva em consideração o desvio da função de correlação para $\psi(r, T)$ em relação ao comportamento do tipo campo médio [9, 36]. A teoria GL prevê que $\nu = 1/2$, $z = 2$ e $\eta = 0$ [9, 36]. Assim, conforme demonstrado por Aslamasov e Larkin [36, 40], os expoentes gaussianos dependem da dimensionalidade do espectro das FT, ou seja:

$$\lambda_G = 2 - \frac{d}{2} \quad (1.39)$$

1.5.1.2 A Contribuição de Maki-Thompson (MT)

A contribuição de Maki-Thompson (MT) para as FT [43] resulta da aceleração dos pares de Cooper através da ação do campo elétrico, uma vez que a correlação entre os momentos lineares destes seja mantida. No entanto, o tempo de vida dos pares de Cooper correlacionados é, em geral, extremamente curto tornando a contribuição desses para $\Delta\sigma$ praticamente irrelevante [44]. Vários fatores contribuem para o curto tempo de vida dessas quasi-partículas. Entre estes, podemos citar os espalhamentos inelásticos, como a interação elétron-fônon, a dispersão por impurezas magnéticas e a aplicação do campo magnético [9, 40].

A presença do campo magnético resulta na quebra da simetria de reversão temporal, o que provoca o desemparelhamento dos pares de Cooper [9, 40]. Em particular, resultados experimentais têm demonstrado que a contribuição de MT para $\Delta\sigma$ nos HTSC é praticamente inexistente frente à contribuição AL [44].

1.5.1.3 O Modelo de Lawrence-Doniach (LD) para a Paracondutividade

De acordo com o modelo L-D, apresentado na secção 1.40 e apêndice B, sistemas com forte anisotropia planar como os HTSC, apresentam um “crossover” de um comportamento supercondutor bidimensional ($T \gg T_C$) para tridimensional ($T \sim T_C$) [35]. Assim, de acordo com este modelo, $\Delta\sigma$ é dado por [35]:

$$\Delta\sigma_{LDP} = \frac{e^2}{16\hbar l \varepsilon} \left[1 + \left(\frac{2\xi_c(T)}{l} \right)^2 \varepsilon^{-1} \right]^{-1/2} \quad (1.40)$$

onde $\xi_c(T)$ é o comprimento de coerência na direção perpendicular aos planos, l é o espaçamento entre os planos de condução, ε é a temperatura reduzida dada por $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$. Para $T \gg T_C$, têm-se que $\xi_c(0) < l$, assim, a expressão (1.40) se reduz à forma AL-bidimensional, onde $l \sim s$. Por outro lado, nas proximidades de T_C , $\xi_c(0) > l$, o que geralmente faz com que a expressão (1.40) reproduza o comportamento AL-tridimensional

para $\Delta\sigma$ [35], onde $\xi_c(0)$ é substituído por $\xi(0)$. A temperatura T^{cross} na qual se dá o “crossover” é dada por [35]:

$$T^{cross} = T_C \left[1 + \left(\frac{2\xi_c(0)}{l} \right)^2 \right] \quad (1.41)$$

1.5.2 Flutuações Termodinâmicas Críticas na Magnetocondutividade Elétrica (FTCR) ($T > T_C$)

Na medida em que $T \rightarrow T_C$, as FT dos pares de Cooper, como destacado anteriormente, antes isoladas e aleatórias, passam a interagir tornando-se relevantes [9,36]. Nesta situação a teoria GL deixa de ser válida e as propriedades físicas passam a se comportar segundo uma termodinâmica genuinamente crítica.

A aplicação do critério de Ginzburg, dado pela expressão (1.31), permite separar o comportamento das FT em Gaussianas e FT Críticas.

A divergência de $\xi(T)$ no ponto crítico ($T = T_C$), conforme determina a expressão 1.10, produz um comportamento singular, que por sua vez gera um expoente crítico [9,36]. As transições de fase nas quais apresentam o mesmo conjunto de expoentes críticos pertencem a mesma classe de universalidade [9,36].

Além disto, no que tange aos HTSC, esses sistemas exibem a mesma dimensionalidade espacial e o mesmo número de componentes do parâmetro de ordem [9,36]. Estas singularidades são refletidas nas propriedades dinâmicas dos sistemas. Neste contexto, a análise do comportamento genuinamente crítico das FT dos pares de Cooper é realizada através da teoria de “scaling” dinâmico [9,36]. A teoria prevê que na região paracondutora dominada por FT genuinamente críticas $\Delta\sigma$ divergirá em T_C conforme uma lei de potências dada pela equação 1.42 [9,36]:

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon^{-\lambda_{CR}} \quad (1.42)$$

onde $\varepsilon \equiv [T - T_C]/T_C$ é a temperatura reduzida, λ_{CR} é o expoente crítico relativo ao domínio das flutuações termodinâmicas correlacionadas, o qual é definida como:

$$\lambda_{CR} = \nu(2 + z - D - \eta) \quad (1.43)$$

Na expressão 1.43, ν é o expoente referente ao comprimento de coerência [9,36], z é o expoente crítico dinâmico [9,36], D corresponde a dimensionalidade do sistema [9,36] e η é o expoente crítico relacionado à função de correlação para o parâmetro de ordem [9,36]. Em particular, para $H \leq 1kOe$, o comportamento das FT na paracondutividade dos

HTSC é descrito em termos do modelo 3D-XY [9, 36, 45, 46], abordado no apêndice D.

Este modelo descreve a transição N-S através do conceito de um parâmetro de ordem complexo, com duas componentes independentes, onde neste contexto $\nu \approx 0,667$ [9, 36].

Segundo Lobb [47], as FTC, descritas a partir do modelo 3D-XY, podem ser divididas em dois regimes. O regime denominado de estático é descrito adotando $\nu = 2/3$, $z = 2$ e $\eta = 0$ (z e η conservam os valores do regime gaussiano), o que resulta em $\lambda_{CR} = 0,67$ na equação 1.43 [9, 36, 48]. A dinâmica das FTC define que para T ainda mais próximas de T_C estas deixam de serem estáticas e assumem um carácter dinâmico [9, 36]. Neste cenário, $\nu = 2/3$, $z = 3/2$ e $\eta = 0$, o que de acordo com a equação 1.43 resulta num expoente crítico $\lambda_{CR} = 0,33$ [9, 36, 48].

Na figura 1.7 [27], assim como na figura 1.8 [46] são destacadas a evolução em função da temperatura, a medida em que $T \rightarrow T_C$, dos expoentes gaussianos e crítico identificados na região paracondutora de um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, na ausência de H , em termos do inverso da derivada logarítmica da condutividade elétrica, χ_σ^{-1} em função de T [27]. A análise de $\sigma(T)$, a partir do comportamento de χ_σ^{-1} , será discutido com maior riqueza de detalhes no capítulo 5.

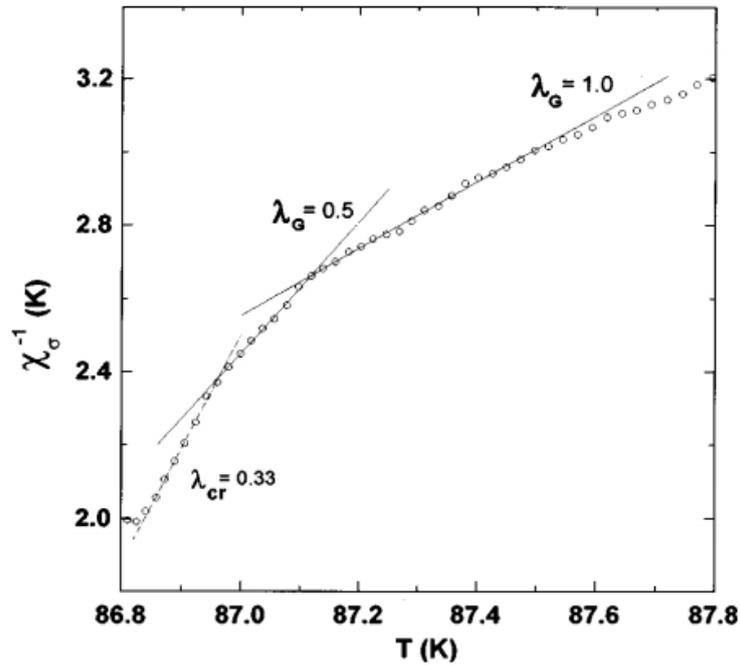


Figura 1.7 - A evolução dinâmica dos expoentes gaussianos λ_G (de acordo com a teoria AL) e do expoente genuinamente crítico, na região paracondutora de um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ a medida em que, gradativamente, $T \rightarrow T_C$.

Fonte: [27].

1.5.2.1 Flutuações Termodinâmicas Super-Críticas (FTS-CR)

As flutuações termodinâmicas denominadas de super-críticas (FTS-CR) são caracterizadas pela observação sistemática de expoentes críticos com valores menores que λ_{CR} à medida que $T \rightarrow T_C$. Por exemplo, na figura 1.8, o expoente $\lambda_{CR} = 0,17$, para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, recebe esta denominação de expoente super-crítico, λ_{S-CR} [15, 46].

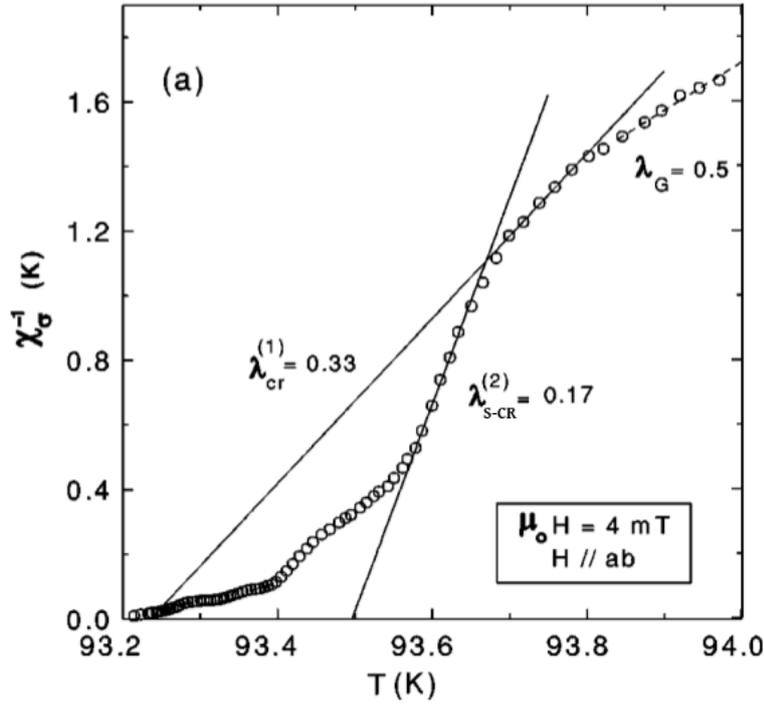


Figura 1.8 - Observação experimental dos expoentes λ_{Cr} e λ_{S-CR} em um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $H = 4mT//ab$.

Fonte: Figura adaptada da referência [46].

Trabalhos posteriores ao da referência [46] confirmaram a presença de λ_{S-CR} em outros monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro [20] e dopados [22,49], assim como em outros HTSC [14,50,51]. Estes expoentes super-críticos também foram observados em estudos de efeitos da pressão hidrostática na condutividade elétrica de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro [12] e dopados com Ca (1%, 5% e 10%) [52]. Na amostra pura o expoente é observado para valores de pressão aplicada $P \leq 0,76 GPa$, enquanto que para as amostras dopadas com Ca o expoente foi observado para todas as adições de Ca e em todos os valores de pressão aplicados ($P_{max} \simeq 1.5 GPa$).

A denominação de λ_{S-CR} é atribuída em virtude destes expoentes apresentarem valores cada vez mais próximos a $\lambda = 0$ a medida em que $T \approx T_C$, o que sobre este aspecto caracteriza uma transição de primeira ordem [15,20]. Nos parágrafos vindouros apresentaremos as interpretações mais destacadas na literatura voltadas a discussão deste fenômeno cuja interpretação não está completamente elucidada.

Em 1974, Halperin e col [53] já defendiam a proposta de que a transição N-S seria de primeira ordem para supercondutores do tipo I e tipo II, devido aos efeitos das FT do

campo eletromagnético. Porém, o intervalo de temperatura previsto, para a ocorrência desta transição seria extremamente pequeno quando tratar-se de supercondutores do tipo II. Assim, a verificação deste comportamento tornaria-se inacessível do ponto de vista experimental, uma vez que o intervalo previsto seria de aproximadamente $10^{-6}K$ [53].

Outro cenário propõe que a aproximação à transição de fase de primeira ordem se daria em termos da evolução na dinâmica das FT supercondutoras [20, 50]. Neste cenário, a transição N-S ocorreria quando o mínimo absoluto da energia livre alterna de sua posição de alta temperatura em $\psi = 0$ para uma posição $\psi \neq 0$. Deste modo, próximo de T_C , o sistema pode flutuar entre os dois mínimos de energia, uma vez que os dois são separados por uma baixa barreira de energia [15]. Assim, a dinâmica das FT nas proximidades do T_C afetaria a dinâmica do sistema, modificando o valor efetivo de z .

Jurelo e col [50], acreditam que a aproximação de uma transição fracamente de primeira ordem ocorra no contexto do formalismo 3D-XY, porém com uma evolução contínua e dinâmica, de modo que o expoente z da equação (1.43) assumiria os valores regidos pela expressão:

$$z = 1 + \frac{3}{2m} \quad (m = 3, 4, 5, \dots) \quad (1.44)$$

Ainda de acordo com os autores, a aplicação da expressão (1.44) justifica a ocorrência dos expoentes observados experimentalmente $\lambda = 1/4, 1/6$ e $1/7$ para m assumindo valores 4, 5 e 6, respectivamente. Por exemplo, para $m = 3$ têm-se $\lambda = 0,33$, que está de acordo com o comportamento previsto pela teoria de “scaling” dinâmico [50].

Por outro lado, Ferreira e colaboradores [54] defendem a hipótese de que a existência de flutuações anti-ferromagnéticas (AF) seria um mecanismo alternativo o qual poderia justificar a ocorrência de uma transição fracamente de primeira ordem nas proximidades de $T \rightarrow T_C$ nos HTSC. Eles propõem um modelo o qual considera que no diagrama de fases T versus o conteúdo de portadores de carga, p existam dois pontos críticos quânticos (QCP), muito próximos um do outro (sobre o eixo p). Esta proximidade faria com que o estado supercondutor torne-se fortemente afetado pelas flutuações de spin AF. Estas flutuações, introduziriam uma transição de fase de primeira ordem e ampliariam a região do diagrama de fases dos HTSC, onde a supercondutividade estaria ativa.

No modelo proposto por Ferreira e col [54], os cálculos empregados em supercondutores metálicos foram realizados considerando $T = 0$. Porém Hinkov e col [55] defendem que as flutuações AF em $T \neq 0$, relacionadas ao pseudogap [56] desempenhariam um importante papel na fase normal da condutividade elétrica dos supercondutores. Assim, a transição de fase de primeira ordem poderia ocorrer devido a presença de correlações AF dinâmicas e de curto alcance que estão presentes nestes sistemas, devido a efeitos de pseudogap [55].

1.6 Flutuações Termodinâmicas na Magnetização para $T < T_C$

Além dos efeitos das FT na condutividade elétrica, tratadas nos itens anteriores, analisamos também os efeitos das FT na magnetização (FTM), para $T < T_C$. Nosso estudo consistiu na análise das FT na magnetização no limite de baixos e altos campos magnéticos aplicados. Na sequência serão apresentadas as observações experimentais dos efeitos das FTM, bem como os modelos empregados para a análise dos nossos resultados.

1.6.1 Flutuações na Magnetização: Observações experimentais

Nos supercondutores do tipo II, no estado misto, a magnetização M diminui com a magnitude do campo magnético aplicado H . Nas proximidades de H_{C_2} , o comportamento da magnetização, M é dada pela seguinte expressão [57]:

$$-4\pi M = \frac{H_{C_2}(T) - H}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} \quad (1.45)$$

onde H_{C_2} é o campo crítico superior, κ é o parâmetro G-L e β_A é um fator numérico relacionado com a estrutura da rede de vórtices ($\beta_A = 1, 16$ para uma rede hexagonal [57]). Assim, nas proximidades de H_{C_2} e de T_C , M apresenta um comportamento linear em função de H [57]. Este comportamento por parte de $M(T)$ é destacado na figura 1.9 para uma amostra de $NbTi$, nas proximidades de H_{C_2} , quando $2T \leq \mu_0 H \leq 7T$ são aplicados. As linhas sólidas representam o comportamento linear de M nas proximidades de $T_C(H)$. É possível observar que a declividade da reta permanece praticamente inalterada para todos os valores de H empregados. Em particular, o comportamento de $M(T)$ nas proximidades de $T_C(H)$ para o $NiTi$ é descrito pela aplicação da equação (1.45).

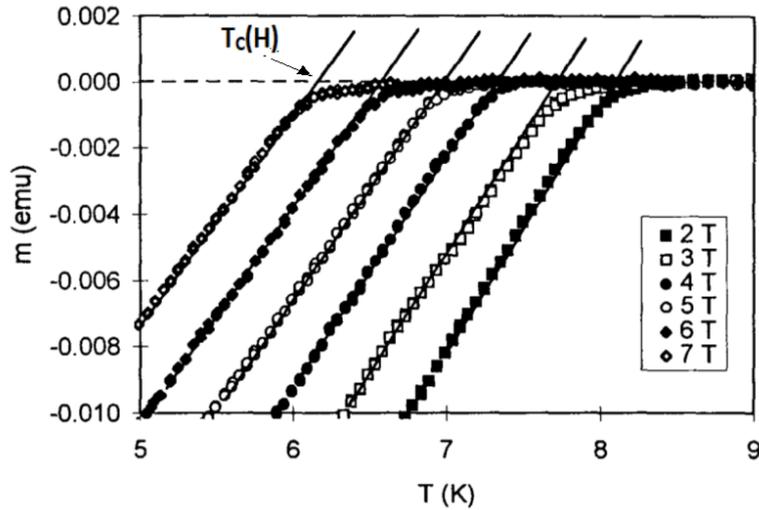


Figura 1.9 - O comportamento de $M(T)$, para uma amostra de $NbTi$, nas proximidades de $H_{C_2}(T)$ para diferentes valores de campo aplicado onde a determinação de $T_c(H)$ é colocada em evidência [57].

As figuras 1.10 e 1.11 destacam o comportamento de $M(T)$ nas proximidades de H_{C_2} , para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($T_C = 91,5K$) e $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ($T_C = 90,5K$), respectivamente.

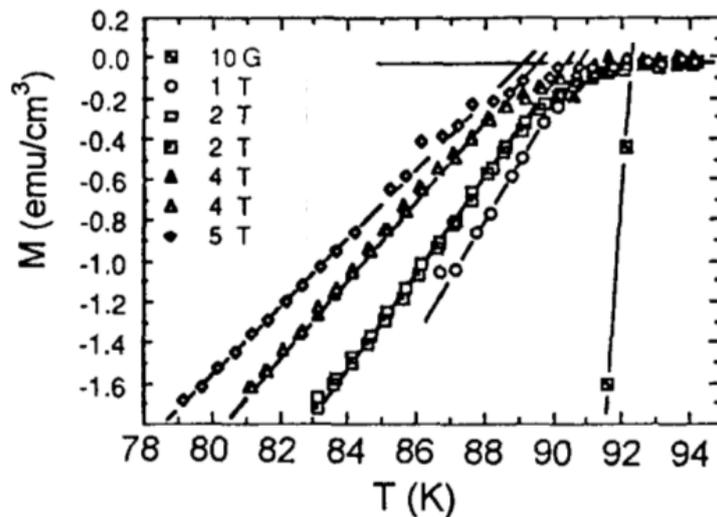


Figura 1.10 - O comportamento de $M(T)$, para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, nas proximidades de $H_{C_2}(T)$ para diferentes valores de campo aplicado [58].

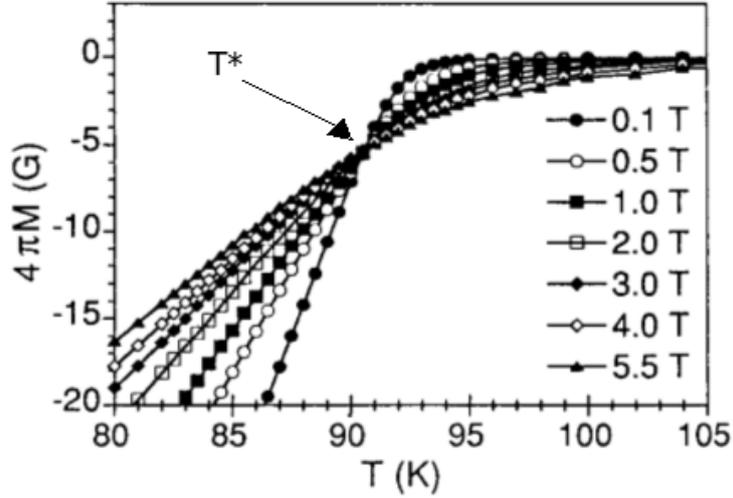


Figura 1.11 - O comportamento de $M(T)$, para um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, para diferentes valores de campo aplicado. Na figura, T^* é a temperatura na qual ocorre o cruzamento das curvas de $M(T)$ em função de H [59].

É possível observar nas figuras um efeito de alargamento no intervalo de temperaturas onde ocorre a transição supercondutora, quando comparado aos resultados da figura 1.9. Além disso, é possível verificar uma mudança significativa da inclinação do ajuste linear em função de H aplicado levando a um comportamento do tipo “leque”, por parte dos dados de $M(T)$ em função de H da figura 1.10 [57].

Por outro lado, a intensificação dos efeitos das FTM tornam-se mais efetivos na figura 1.11 para um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [59]. Isso ocorre, devido ao fato do $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ apresentar maior anisotropia planar ($\gamma \approx 150$) do que o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\gamma \approx 5 - 7$), ou seja, quanto maior o fator de anisotropia, maior será os efeitos das FTM nesses supercondutores onde o caráter da supercondutividade é tida como bidimensional [57]. Em particular, é possível observar um ponto de cruzamento entre as curvas de magnetização para um valor de temperatura T^* , denominada de temperatura de cruzamento, ou ainda, temperatura de “crossing point” [60].

1.6.2 Propriedades de Scaling do Modelo LLL

O comportamento das FT nas proximidades de $H_{C_2}(T)$ nos supercondutores de tipo II tem sido objeto de intenso interesse experimental e teórico [38, 57, 61]. Alguns resultados listados na literatura apontam para a redução da dimensionalidade do sistema na presença de campos magnéticos intensos ($H \approx H_{C_2}$), devido aos fortes efeitos das FTM [57]. O

modelo LLL [57] é válido no limite $H \approx H_{C_2}$, em virtude do campo magnético desta magnitude confinar os pares de Cooper nos níveis mais baixos de Landau [57], conforme discutido na seção 1.2.1 e apêndice E. O comportamento crítico da energia livre no modelo LLL pode ser descrito por funções de escala [57]. Várias quantidades termodinâmicas, como magnetização e calor específico, são funções apenas de uma combinação particular de T e H [57]. Tais funções de escala dependem apenas da dimensionalidade efetiva das variações e suas versões bi e tridimensionais foram observadas em inúmeros experimentos [10, 62–65].

A ideia básica é determinar as funções de escala termodinâmica [57, 66, 67], em particular a energia livre $f(At)$, onde A é uma constante e t é a variável de escala, tal que:

$$t = A \left[\frac{T - T_C(H)}{(TH)^{(n-1)/n}} \right] \quad (1.46)$$

Na equação (1.46), A é uma constante, $T_C(H)$ é o valor de temperatura crítica para determinado valor de campo magnético H aplicado. O índice n está relacionado com a dimensionalidade efetiva das flutuações no sistema. Para o caso $3d$ tem-se $n = 3$ e $n = 2$ para o caso $2d$ [66, 67].

O comportamento da magnetização normalizada em termos da função de escala LLL é dada pela equação (1.47).

$$\frac{M(T, H)}{(HT)^{(n-1)/n}} \propto \frac{T - T_C(H)}{(TH)^{(n-1)/n}} \quad (1.47)$$

Tesãnovic e col [62] obtiveram expressões para a descrição do comportamento da magnetização escalonada para os casos $2d$ e $3d$ [67, 68]. A função de escala correspondente ao comportamento das FT em $3d$ foi desenvolvida por Tešanović em 1994 [62], entretanto, essa função de escala apresenta um alto grau de complexidade.

Como alternativa ao uso da função de escala $3d$, Salem-Sagui e col. [64] propuseram o uso das ideias de Gehardts e Klem [69, 70], as quais associam a dimensionalidade das FT na magnetização ao cálculo do parâmetro r . Tal parâmetro é definido por [64, 69]:

$$r = 8 \frac{m}{M} \left[\frac{\xi(0)}{\pi s} \right]^2 \quad (1.48)$$

Na equação anterior, s é a distância interplanar e m e M são as massas das superpartículas ao longo do plano e na direção do eixo c , respectivamente. O termo $\xi(0)$ é o comprimento

de coerência G-L, em $T = 0$, e pode se calculado através da expressão [71]:

$$\xi(0)^2 = \frac{\phi_0}{2\pi T_C \left| \frac{dH_{c2}}{dT} \right|} \quad (1.49)$$

O parâmetro r tem validade para sistemas planares com campo magnético aplicado perpendicularmente aos planos. Os supercondutores classificados como limpos, podem ser afetados por efeitos não locais, como, por exemplo, a interação de impurezas [69]. Isso remete ao emprego da equação (1.48) para o parâmetro r .

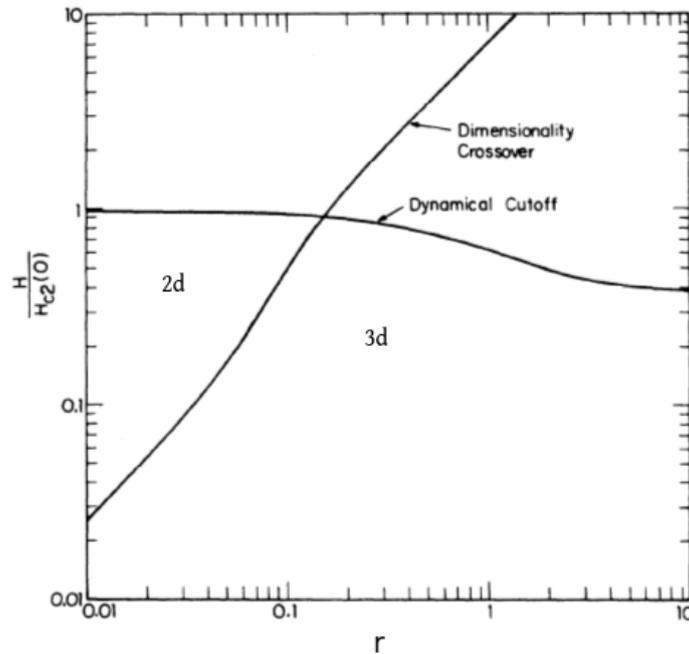


Figura 1.12 - Diagrama $H/H_{C_2}(0)$ versus o parâmetro r , obtido pela referência [70], para classificar a dimensionalidade das FT em supercondutores no limite sujo ($l \ll \xi$, onde l é o livre caminho médio dos elétrons) quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente aos planos de condução.

A linha identificada como “*Dimensionality Crossover*” separa os regimes $2d$ e $3d$. Já a linha designada “*Dynamical Cutoff*” divide o diagrama em uma região superior e outra inferior. Na região inferior do diagrama têm-se a termos predominância de efeitos não locais na eletrodinâmica das FT de frequência finita. Já na região superior do diagrama tem-se a predominância dos efeitos dinâmicos das FT de alta energia [70].

1.6.3 Propriedades de Scaling do Modelo 3D-XY

Para o caso específico dos HTSC, o modelo 3D-XY se assemelha ao modelo empregado para a descrição da transição em superflúidos como o He [72]. Deste modo, os efeitos das FT na magnetização é descrito em sistemas tridimensionais $D = 3$ e expoente crítico $\nu \cong 0,670$ [10, 72, 73]. Onde ν é o expoente crítico associado ao comprimento de coerência, ξ conforme apresentado na tabela D.1 do apêndice D [47]. Assim, a função de escala para a energia livre de Helmholtz é dada por [10, 72, 73]:

$$M(H, T) = H^{\frac{D}{2}-1} m_{xy}(y) \quad (1.50)$$

Onde D é a dimensionalidade do sistema e $m_{xy}(y)$ é a função universal da variável y , onde [10, 72, 73]:

$$y = \frac{(T/T_C) - 1}{H^{1/2\nu}} \quad (1.51)$$

De acordo com o modelo X-Y para sistemas tridimensionais tem-se [10, 72, 73]:

$$M(H, T) = H^{0,5} m_{xy}(y) \quad (1.52)$$

Deste modo, obtém-se uma função de escala empregada para o comportamento da magnetização, a qual é dada por [10, 72, 73]:

$$\frac{M(T, H)}{H^{0,5}} \propto \frac{(T/T_C) - 1}{H^{0,747}} \quad (1.53)$$

Essa função de escala é empregada na descrição do comportamento das flutuações da magnetização na região reversível para valores de baixo campo aplicado [10, 72, 73]. É importante ressaltar, que o modelo 3D-XY foi concebido, considerando o caráter das FT em campo nulo ou baixos valores de campo magnético aplicado. Neste modelo, não foram incorporadas as contribuições provenientes das propriedades dos vórtices [10, 73].

Ujevic e colaboradores [10] estudaram os efeitos das FTM em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, campo magnético aplicado na configuração $H//ab$. Através de suas análises, eles verificaram que para $H \leq 1T$, os dados de $M(T, H)$ colapsam de acordo com as funções de escala do modelo 3D-XY, conforme mostra a figura 1.13.

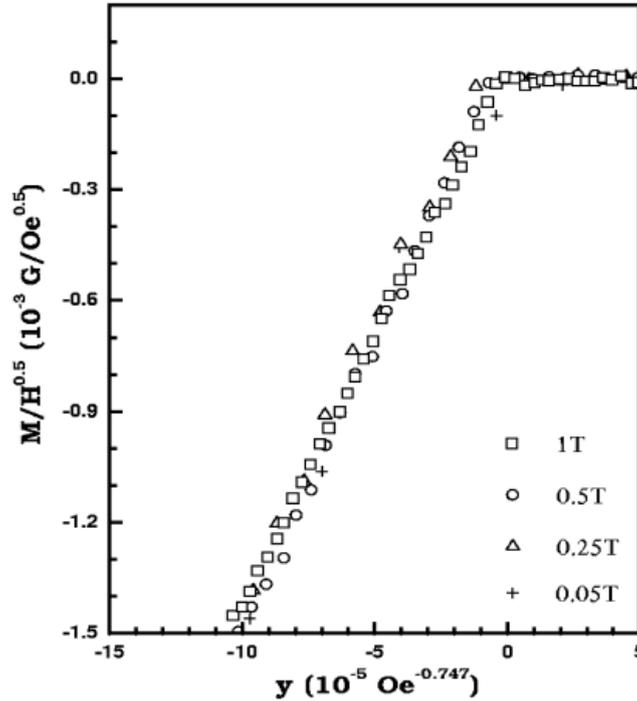


Figura 1.13 - O “scaling” da magnetização $M(T, H)$ usando o modelo 3D-XY para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, quando $H \leq 1T$ são aplicados paralelamente aos plano cristalográfico ab

[10]

Alguns estudos afirmam que a função de escala descritas pelo modelo 3D-XY [45, 72, 74], pode ser estendida para valores de campo magnético de até $10T$. No entanto, é de suma importância ressaltar que o modelo 3D-XY é concebido levando em consideração o caráter das FT predominantes no limite de baixo ou ausência de campo magnético aplicado. No entanto, na literatura são escassos os trabalhos que apresentem o comportamento das FT na magnetização, no limite de baixos campos magnéticos aplicados. Assim, nesse trabalho propõem-se a analisar o comportamento das FT na magnetização para baixos valores de campo magnético aplicados ($1kOe \leq H$).

1.6.4 Limites de Aplicabilidade dos Modelos 3D-XY e 3d-LLL

A teoria GL-LLL descreve o comportamento crítico das FT dentro da região crítica nos níveis mais baixos de Landau. A faixa de temperatura desta região crítica depende da intensidade do campo magnético aplicado [57]. O cálculo do critério de Ginzburg, apresentado pela expressão (1.29) e discutido na seção 1.4.1 foi desenvolvido para sistemas 3D na ausência de campo magnético aplicado. Ela não é precisa, uma vez que fornece o valor para ΔT a partir da determinação indireta de $\xi(0)$ [57, 62]. Como alternativa para estimar

ΔT , Tešanović e col. [62] mediram $G_i(0)$ diretamente da temperatura de “crossing point” (T^* , veja figura 1.11. Eles definem o valor de $G_i(0)$ como [62]:

$$G_i(0) = \frac{T_C(0) - T^*}{T^*} \quad (1.54)$$

onde $T_C(0) = T_C$.

Na literatura [62, 66] os valores encontrados para G_i são: $G_i \approx 0,010$ para uma amostra otimamente oxigenada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($T_C = 91K$), já para uma amostra com baixo conteúdo de oxigênio e $T_C = 57K$, têm-se $G_i \approx 0,021$. Isto mostra que o valor de $G_i(0)$ depende do conteúdo de oxigênio, uma vez que a deficiência de oxigênio torna a amostra mais anisotrópica, além de reduzir o valor de $T_C(0)$ e T^* .

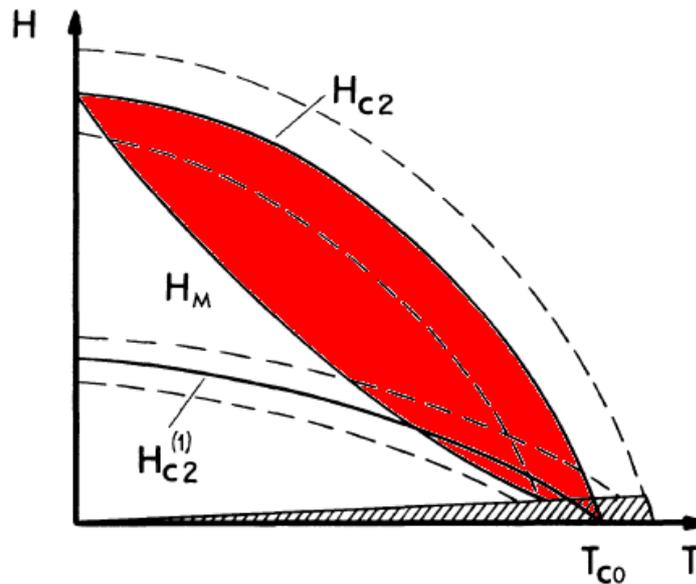


Figura 1.14 - Representação da região crítica das FT ao longo do diagrama H versus T para supercondutores do tipo II, onde $H_{C2}^{(1)} \simeq (1/3)H_{C2}(T)$ e $H_M(T)$ representa a linha de fusão de vórtices. A região na qual estamos interessados em analisar o comportamento das FT é retratada em vermelho.

Fonte: Figura adaptada da referência [62]

A figura 1.14 [62, 66] mostra uma representação artística do diagrama H versus T . Os limites nominais da região crítica em torno de H_{c2} são denotados por linhas tracejadas. A descrição LLL é válida em qualquer região próxima de $H_{C2}(T)$, contanto que esteja acima da região crítica do próximo nível de Landau, mostrado pelas linhas tracejadas ao

redor de $H_{C2}^{(1)}$, sendo $H_{C2}^{(1)} \simeq (1/3)H_{C2}(T)$. Quando regiões críticas do LLL e altos níveis de Landau começam a se sobrepor a aproximação LLL torna-se inapropriada. O regime de baixo campo do comportamento crítico está confinado à área sobreada da figura, contendo o ponto $(H = 0, T = T_C)$. Na figura $H_M(T)$ representa a linha de fusão de vórtices, abaixo da qual, a magnetização apresenta comportamento irreversível.

Nesse trabalho, superioriza-se o estudo do comportamento das FT na magnetização abaixo de T_C , na região compreendida entre $H_M(T)$ e $H_{C2}(T)$. Para melhor visualização desta região na figura 1.14, a mesma foi destacada em vermelho.

Assim, o objetivo deste trabalho é tentar delimitar os valores de campo magnético aplicado, os quais as FT podem ser descritas pelos modelos 3D-XY e 3D-LLL.

No limite de baixo campo, a abordagem não poderá ser feita do ponto de vista dos níveis mais baixos de Landau e passam a ser melhor descritas pelo modelo 3D-XY [72], conforme discutido na seção [72].

1.7 Energia Cinética de Condensação dos Pares de Cooper e o Teorema de Virial da Supercondutividade

A supercondutividade em supercondutores do tipo I, como dito anteriormente, é bem compreendida em termos da teoria BCS. Nestes materiais o pareamento dos portadores de carga está associado a um aumento da energia cinética eletrônica que é compensada pela diminuição da energia potencial eletrônica dos superelétrons [75].

Nos HTSC a natureza do mecanismo de pareamento dos pares de Cooper não pode ser explicado pela teoria BCS. Em particular, no que tange ao comportamento da densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper, $E_k(T, H)$ nas proximidades da transição N-S, alguns estudos [76–78] relatam uma diminuição desta enquanto que outros [79] observaram um aumento para a mesma.

A partir do estudo de $E_k(T, H)$ é possível obter informações sobre parâmetros característicos do estado supercondutor, como: $|\psi(\vec{r})|^2$, $\xi(T)$ e $H_{C2}(T)$. A compreensão do comportamento destes parâmetros e da própria natureza de $E_k(T, H)$, fornece informações importantes a respeito da supercondutividade nos HTSC [26].

Na literatura [80], uma das técnicas empregadas no estudo do comportamento de $E_k(T, H)$ é a reflectividade óptica. O emprego desta técnica permite que seja determinada a diferença de $E_k(T, H)$ entre os estados N-S. Entretanto, para que seja bem sucedida nesse propósito, o material deve exibir uma superfície homogênea.

Conscientes de tais desafio, em 1989, Doria e colaboradores [26] propuseram um método o qual permite que a obtenção de $E_k(T, H)$, na presença de campo magnético, ocorra de uma maneira independente da qualidade da superfície do material. Este método, o qual será abordado ao longo desta seção, é concebido a partir do emprego do teorema de virial da supercondutividade (TVS), o qual é idealizado como uma consequência do mesmo princípio da invariância, o qual leva ao teorema clássico empregado para a obtenção da energia cinética em sistemas complexos [26]. Em particular, o TVS é estruturado a partir da densidade de energia livre G-L, na presença de um campo magnético externo $M(T)$, fazendo uso das aproximações da teoria dos vórtices de Abrikosov [81].

A aplicação do TVS ao comportamento de $M(T)$ reversível por parte da magnetização, nas proximidades de $H_{C2}(T)$, para supercondutores com $\kappa > 3$, permite que o comportamento de $E_k(T, H)$, seja determinado. Desta forma, fazendo uso do TVS [26] é possível escrever:

$$\vec{H} \cdot \vec{B} = 4\pi (E_k + 2E_f) \quad (1.55)$$

onde,

$$E_k = \left\langle \frac{|\vec{D}\psi|^2}{2m} \right\rangle \quad (1.56)$$

representa o comportamento de $E_k(T, H)$ em termos do parâmetro de ordem ψ e do vetor deslocamento elétrico \vec{D} , tal que $\vec{A} \rightarrow \vec{D}\psi \equiv \left(\frac{\hbar\nabla}{i} - \frac{q\vec{A}}{c} \right) \psi$, onde \vec{A} é o potencial vetor.

A energia do campo magnético, E_f é dada por:

$$E_f = \left\langle \frac{\vec{h}^2}{8\pi} \right\rangle \quad (1.57)$$

sendo $\vec{h} = \nabla \times \vec{A}$ o campo magnético local. Agora, a aplicação da definição $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$, a equação (1.55) permite que essa seja reescrita como:

$$-\vec{M} \cdot \vec{B} = E_k + 2 \left\langle \frac{(\vec{h} - \vec{B})^2}{8\pi} \right\rangle \quad (1.58)$$

Têm-se por definição que $\vec{B} = \langle \vec{h} \rangle$. Assim, considerando que o campo local não difere significativamente do seu valor médio, pode-se tomar como nulo o último termo da expressão (1.58). Desta forma, têm-se que:

$$E_k = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad (1.59)$$

Deste modo, através da obtenção das curvas $M(T, H)$ é possível obter o comportamento de $E_k(T, H)$.

Na figura 1.15(a) é apresentado o resultado obtido para o comportamento de $E_K(T)$ em termos de TT_C^{-1} para um monocristal [82] de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As figuras 1.15(b), (c) e (d) mostram o comportamento de $E_K(T)$ em termos de T_C , obtidos para um policristal de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [83], um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{9+\delta}$ [84] e um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenado [85], respectivamente. Na figura 1.15(a) é possível verificar para $T \leq T_C$ os valores de $E_K(T)$ apresentam um aumento suave com o campo magnético aplicado, possivelmente indicando uma menor influência deste sobre o comportamento da densidade de energia cinética. No entanto, verifica-se que para o policristal de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (figura 1.15(b)), o monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{9+\delta}$ (figura 1.15(c)) e o monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenado (figura 1.15(d)), que o comportamento de $E_K(T)$ apresenta uma forte dependência com o campo magnético aplicado.

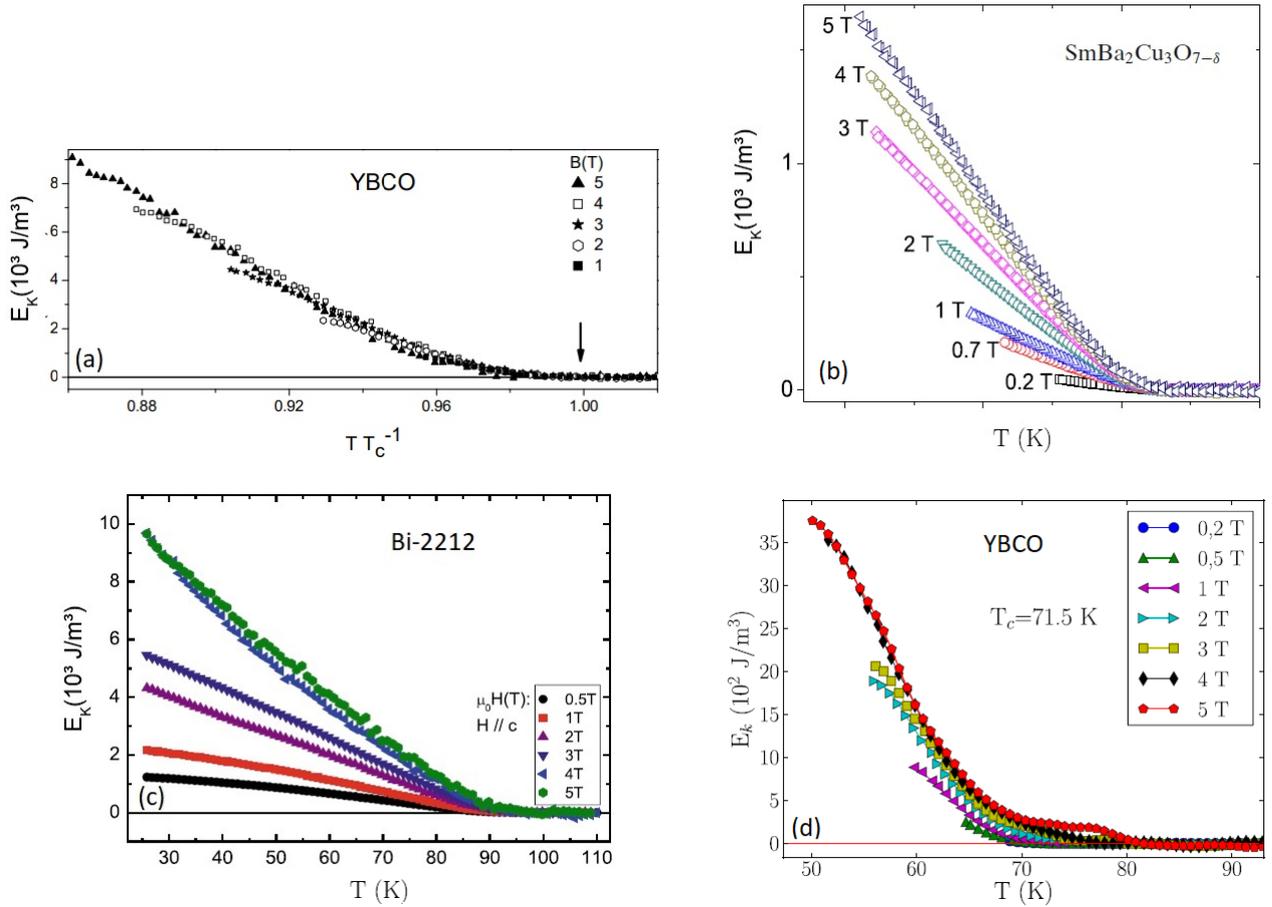


Figura 1.15 - (a) Comportamento da densidade de energia cinética dos pares de Cooper, E_k em função de TT_C^{-1} para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Em (b), (c) e (d) são apresentados os comportamentos de E_K em termos de T para um policristal de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, um monocristal de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{9+\delta}$ e um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenado, respectivamente. Os valores de campo magnético aplicado estão indicados na figura.

Fonte: Adaptada das referências [82–85]

Uma propriedade notável apresentada pela expressão (1.59) é que pode-se ter vários mínimos locais ao longo do estado misto. Isto ocorre, devido ao fato do produto $\vec{M} \cdot \vec{B}$ tornar-se nulo em ambos os campos críticos, H_{C1} e H_{C2} . Em H_{C1} , \vec{M} atinge um mínimo e \vec{B} é nulo, enquanto que em H_{C2} , \vec{B} é máximo e \vec{M} é nulo. Uma vez que o produto $\vec{M} \cdot \vec{B}$ torna-se nulo nos dois campos críticos, deve haver necessariamente um mínimo absoluto e possivelmente vários mínimos locais [86].

1.7.1 A Densidade de Energia Cinética Segundo a Aproximação de Abrikosov

Em particular, no limite $H \approx H_{C_2}$, os vórtices no interior do supercondutor estarão compactamente arranjados e os seus núcleos, não supercondutores, ocuparão a maior parte do volume do material. Ao atingir-se H_{C_2} estes núcleos se sobrepõem fato que torna o volume supercondutor nulo. Neste limite, a análise deve ser feita a partir da solução proposta por Abrikosov [81]. Neste caso, é possível mostrar que tratando-se de uma rede triangular de vórtices, a indução magnética se aproxima continuamente do valor correspondente ao da fase normal, de acordo com a expressão [80]:

$$B = H - \frac{H_{C_2} - H}{(2k^2 - 1)\beta_A} \quad (1.60)$$

e, portanto, a magnetização de equilíbrio será dada por:

$$M = \frac{H_{C_2} - H}{(2k^2 - 1)\beta_A} \quad (1.61)$$

Nas equações (1.60) e (1.61), β_A é um parâmetro determinado a partir da simetria da rede de vórtices. Para os HTSC's tem-se que $k \gg 1$ e $\beta_A \approx 1$ [87].

Substituindo (1.60) e (1.61) em (1.59), obtêm-se uma expressão para E_K na aproximação de Abrikosov, E_{K_A} . Assim, para $H \rightarrow H_{C_2}$, têm-se [88]:

$$E_{k_A} = \frac{\mu_0}{2k^2} H (H_{C_2} - H) \quad (1.62)$$

Onde $H_{C_2}(T) = \phi_0/2\pi\xi^2(T)$ [28] e $\beta_A \simeq 1$ é a constante adimensional da rede de vórtices [80]. De acordo com [87], as curvas de E_k versus T deveriam se interceptar para diferentes valores de campo.

A figura 1.16 mostra o comportamento de várias isotermas de E_K/μ_0H em função de μ_0H para uma amostra policristalina de $SmBa_2Cu_2O_{7-\delta}$. No inset da figura é mostrado o comportamento de $H_{C_2}/2\kappa^2$ versus T é colocado em destaque.

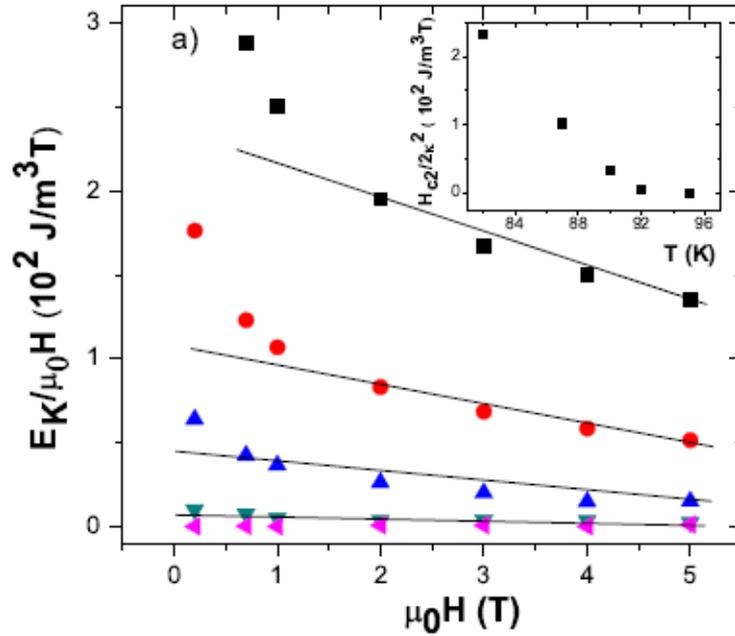


Figura 1.16 - A densidade de energia cinética dos pares de Cooper normalizada como função do campo aplicado na amostra de $SmBa_2Cu_2O_{7-\delta}$, segundo a aproximação de Abrikosov [81]. No inset da figura é ilustrada a interseção dos ajustes lineares empregados para os campos mais altos com o eixo vertical em função da temperatura, $H_{C_2}/2\kappa_{eff}^2$ [87].

De acordo com Penã e col. [83, 87], o gráfico $E_K/(\mu_0 H)$ versus H apresenta uma resposta majoritariamente linear com uma inclinação negativa, cuja interseção com o eixo vertical ($E_K/(\mu_0 H)$) é proporcional ao campo crítico superior H_{C_2} . Assim, a extrapolação do comportamento linear para $H = 0$ permite obter, para cada isoterma, a quantidade $H_{C_2}/2k^2$ [83, 87].

Da literatura [89], têm-se que $\mu_0 H_{C_2} = A(T_C - T)$, onde para o sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na configuração $H//c$ considera-se $A \approx -1,9 T/K$ e $A \approx -10,5 T/K$ para a configuração $H//ab$. Deste modo, é possível, obter o valor do parâmetro κ , o qual passa a ser chamado de κ_{eff} quando obtido através de medidas experimentais, como no caso deste trabalho.

1.8 O Efeito Hall

Através das análises de efeito Hall, é possível obter informações à respeito da natureza dos portadores de carga e deste modo, tentar entender a natureza do estado supercondutor. O efeito Hall foi descoberto pela primeira vez por Edwin H. Hall, em 1879. Este fenômeno é observado quando um campo magnético é aplicado perpendicularmente à corrente elétrica que percorre o material condutor [90]. Consideremos a figura 1.17, onde um

campo magnético $\vec{\mu}_0 H$, é aplicado perpendicularmente à corrente elétrica i que percorre um tira condutora de espessura d . Devido à força de Lorentz, observa-se um acúmulo de portadores de cargas de sinais opostos nas extremidades deste material, gerando assim, um campo elétrico transversal \vec{E}_H . A diferença de potencial Hall, V_H associada ao campo elétrico transversal E_H é apresentada na figura 1.17.

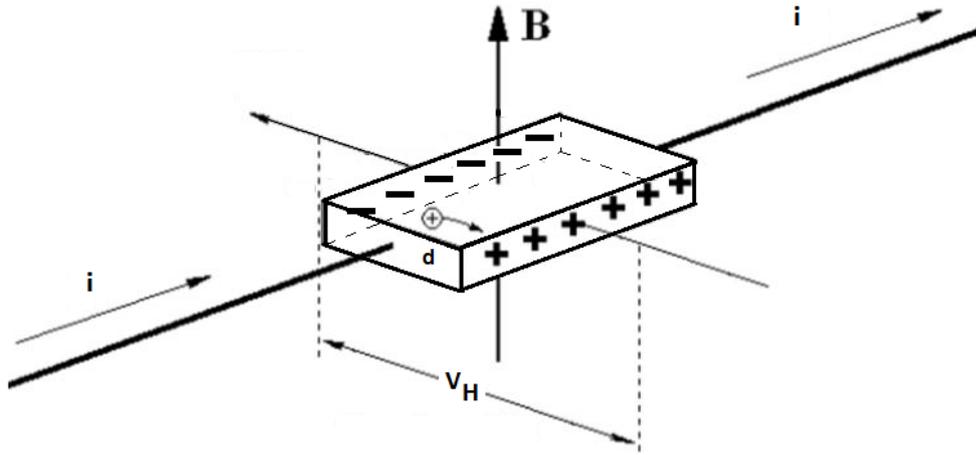


Figura 1.17 - Representação esquemática da medida de efeito Hall. O campo magnético é aplicado perpendicularmente a corrente elétrica e a diferença de potencial elétrico Hall V_H é medida na direção perpendicular a \vec{B}_H e ao sentido da corrente i ($V_H \perp B \perp i$).

O campo de Hall transversal é expresso pela equação 1.63 [90]:

$$E_H = \rho_H j = R_0 j B, \quad (1.63)$$

onde ρ_H é a resistividade Hall, j é a densidade de corrente, $B = \mu_0 H$ é a indução magnética aplicada e R_0 é o coeficiente Hall ordinário. Para condutores não magnéticos, nos quais o transporte elétrico é devido a uma única banda de condução, o coeficiente Hall ordinário é dado por [90]:

$$R_0 = \frac{1}{nq}, \quad (1.64)$$

Onde n é a densidade de portadores de carga e $q = \pm e$ ($e = 1.6 \times 10^{-19} C$). Deste modo, a partir da determinação experimental de R_0 e o emprego da equação (1.64) é possível

quantificar e classificar a densidade de portadores de carga.

Para $R_0 < 0$ tem-se que a condução elétrica é feita por elétrons, enquanto que para $R_0 > 0$ a condução é feita por lacunas. O coeficiente Hall ordinário pode ser considerado independente da temperatura. Além da contribuição ordinária, em sistemas magnetizáveis como os HTSC ocorre uma contribuição extra à resistividade Hall, chamada de resistividade Hall anômala ou extraordinária [17]. Esta contribuição ocorre devido a observação experimental da forte dependência decrescente do comportamento do coeficiente Hall com a temperatura. O comportamento anterior não pode ser compreendido apenas em termos de R_0 . A figura 1.18 ilustra a caracterização deste comportamento anômalo no comportamento de R_H versus T observado para um filme fino de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

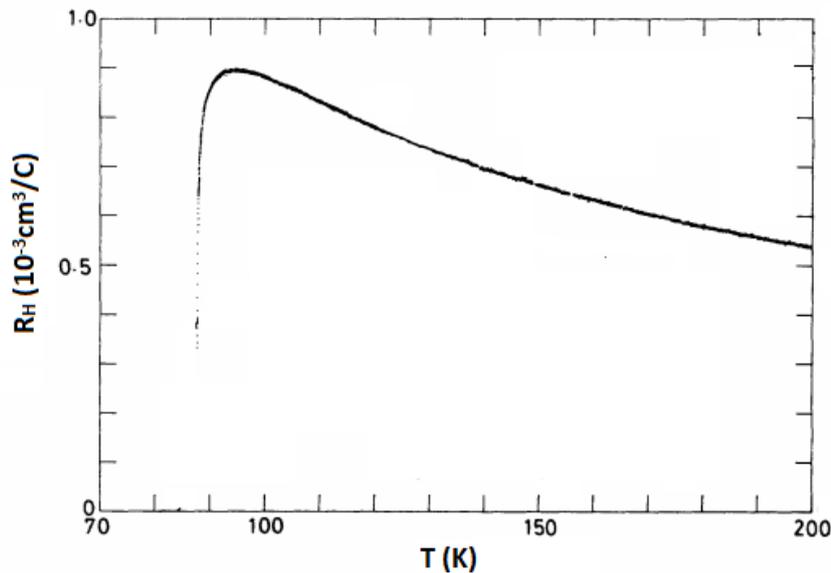


Figura 1.18 - Variação em função da temperatura da constante Hall, R_H em um filme de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Fonte: Figura adaptada da referência [91]

De acordo com este ponto de vista, o coeficiente Hall, R_H é definido levando em consideração as contribuições ordinária (R_0) e anômala, ou extraordinária [17]. Deste modo, para um sistema magnetizável por aplicação de $\mu_0 H$, ρ é definido como [92]:

$$\rho_H = R_0 B + R_S \mu_0 M, \quad (1.65)$$

O segundo termo da equação define a contribuição anômala onde R_S é o coeficiente Hall

anômalo e M é a magnetização. Os HTSC, na sua maioria, apresentam magnetização paramagnética na fase normal ($T > T_C$) induzida devido a aplicação de campo magnético, o que permite afirmar:

$$\mu_0 M = \chi B \quad (1.66)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética. A contribuição magnética do fator desmagnetizante na fase normal dos HTSC pode ser desconsiderada em virtude do pequeno valor de M que esses sistemas apresentam, o que permite escrever $B = \mu_0 H$. Deste modo, substituindo a equação (1.66) em (1.65), obtém-se:

$$\rho_H = (R_0 + R_S \chi) \mu_0 H \quad (1.67)$$

Na equação anterior, H é o campo aplicado. Agora, considerando a equação (1.63) pode-se reescrever a equação (1.67) em termos de R_H , ou seja:

$$R_H = R_0 + R_S \chi \quad (1.68)$$

Assim, nos HTSC assume-se que o coeficiente Hall, R_H apresenta um termo ordinário, o qual independe da temperatura (R_0) e outro termo denominado de anômalo, $R_S \chi$ que apresenta forte dependência em T [92].

1.8.1 Efeito Hall na Fase Normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: A Dependência em Termos de T e p

A origem das propriedades peculiares do estado normal dos HTSC e sua conexão como precursores ao estado supercondutor não estão totalmente compreendidas [17,18,24,25,93,94]. A forte dependência do coeficiente Hall com a temperatura é uma dessas características peculiares [16,17]. Diferentemente dos supercondutores convencionais, nos HTSC o coeficiente Hall, R_H apresenta uma forte dependência com a temperatura [91,95–98], conforme mostra a figura 1.18. Mas além da temperatura, R_H igualmente mostra-se fortemente dependente da concentração de portadores. Essa dependência pode ser verificada na figura 1.19 para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_y$ onde a concentração de portadores foi modificada por meio do controle da concentração de oxigênio ($6,30 \leq y \leq 7,00$), lembrando que o nível de concentração otimizado de portadores, em termos de y , ocorre entre 6,90 e 6,95 para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [99].

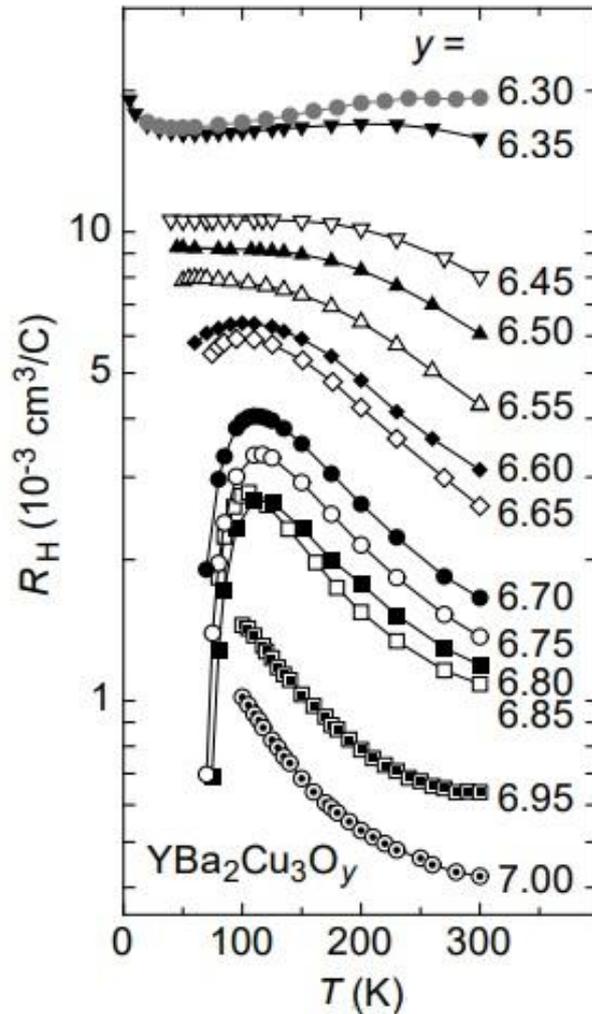


Figura 1.19 - Variação da constante Hall, R_H em função da temperatura em monocristais de $YBa_2Cu_3O_y$ com diferentes conteúdos de oxigênio. Os valores dos conteúdos de oxigênio, y encontram-se indicados na figura.

Fonte: [99]

Os resultados referentes ao comportamento de R_H versus T da figura 1.19 tornam evidente que a magnitude de R_H aumenta com a redução do conteúdo de oxigênio [99]. Entretanto a variação do comportamento de R_H versus T mostra-se fortemente afetada pela concentração de portadores quando observada distintamente em relação aos regimes sobredopados ($6,85 \leq y \leq 7,00$) e subdopados ($6,30 \leq y \leq 6,85$). Esta taxa de variação apresentada pelo comportamento de R_H versus T ainda não encontra-se perfeitamente compreendida [17, 18, 24, 25, 93, 94], assim como a natureza do termo Hall anômalo, especialmente, no regime compreendido entre o nível otimizado a sobredopado de portadores

($p \geq 0,16$) no sistema $YBa_2Cu_3O_y$ [24].

Levando em consideração o complexo comportamento do efeito Hall nos HTSC, na literatura, encontram-se destacadas algumas sugestões de interpretação os quais apresentam sugestões para a compreensão do comportamento do efeito Hall nos HTSC, a seguir, destacamos algumas dessas.

i) De acordo com Moshchalkov e col. [100] se a banda de condução for muito estreita ($K_B T$), é plausível que os efeitos térmicos provoquem uma variação significativa na densidade de portadores de carga, acarretando em uma forte dependência de R_H com a temperatura. Deste modo, processos de ativação térmica poderiam explicar a variação de R_H no estado normal dos HTSC [100].

ii) Segundo Fiory e col. [101] a observação por parte de R_H versus T deve-se a contribuição anômala relacionada com espalhamento assimétrico (“skew scattering”) de portadores de carga, devido a momentos magnéticos flutuantes oriundos de átomos magnéticos. A figura 1.20 esquematiza no painel: (a) a contribuição ordinária ao efeito Hall e em (b) o mecanismo do “skew scattering”, no qual a presença de um átomo magnético (impureza magnética localizada) causa um espalhamento assimétrico dos portadores de carga em razão da interação spin-orbita.

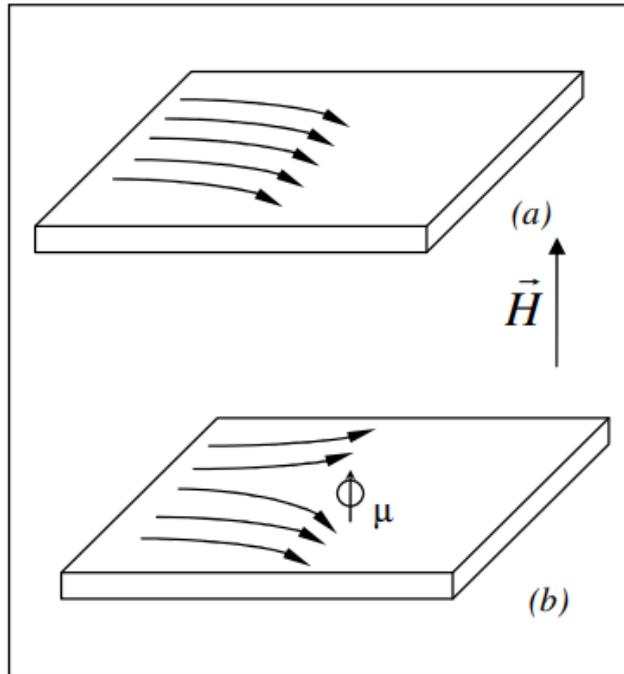


Figura 1.20 - Painel: (a) Contribuição ordinária ao efeito Hall. Painel (b): contribuição ordinária e anômala (extraordinária) ao efeito Hall devido a presença de um átomo magnético, o qual causa um espalhamento assimétrico dos portadores de carga.

Fonte: [102]

Em particular este modelo tem sido empregado [17] na interpretação do comportamento apresentado por filmes-finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando a concentração de portadores se situa entre $0,074 \leq p \leq 0,098$. A figura 1.21 ilustra este comportamento no filme-fino em questão quando $p = 0,074$.

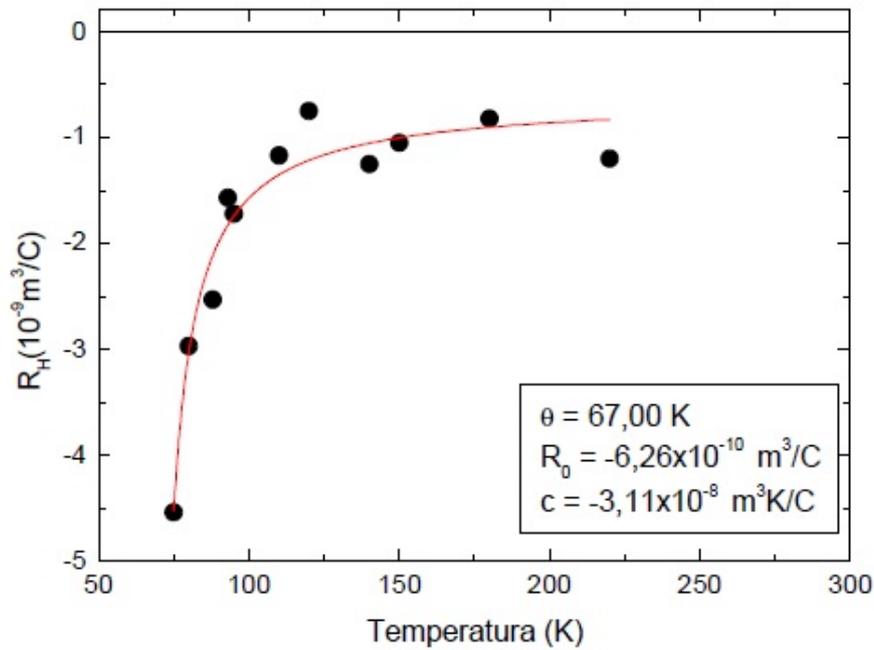


Figura 1.21 - Variação da constante Hall, R_H em função da temperatura para um filme-fino de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenado, onde $p = 0,074$.

Fonte: [17]

De acordo com os autores [17] o comportamento verificado para R_H versus T , no limite fracamente dopado, $p \leq 0,098$, pode ser ajustado por uma equação do tipo Curie-Weiss [17], ou seja:

$$R_H = \frac{c}{T - \theta} + R_0 \quad (1.69)$$

Os valores determinados para θ , R_0 e c encontram-se destacados na figura 1.21. Além do transporte elétrico ser devido a elétrons ($R_0 < 0$) no regime subdopado, a reprodução do comportamento de R_H versus T através de uma equação do tipo Curie-Weiss determina que o mecanismo de “skew scattering” seja responsável pelo comportamento observado.

iii) Carrington e colaboradores [19] propuseram um modelo o qual baseia-se na suposição da ocorrência de uma taxa de espalhamento anisotrópico ao longo da superfície de Fermi. Um desenvolvimento adicional conduziu ao modelo Líquido Fermi Quase Antiferromagnético (NAFL) de Stojkovic e Pines [103]. Este modelo é suportado por medidas de espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (ARPES) [104] e cálculos de estrutura de banda [105], que mostram que a superfície de Fermi dos HTSC dopados com lacu-

nas se parece com um quadrado com cantos arredondados centrados no ponto $\Gamma(\pi, \pi)$. Nesse modelo são assumidas duas regiões com diferentes taxas de espalhamento [19]: regiões quentes correspondentes às grandes superfícies planas onde as interações magnéticas (espalhamento de flutuações de spin) são mais fortes, com $(\omega\tau_h)^{-1} \propto T$, e regiões frias perto dos cantos da superfície de Fermi, com $(\omega\tau_c)^{-1} \propto T^2$, onde $\tau_c > \tau_h$. Para amostras sobredopadas, assume-se que a superfície de Fermi aumenta com o doping e que a anisotropia de espalhamento diminui, enfraquecendo a dependência de $R_H(T)$. Mas não há previsões quantitativas específicas, neste como na maioria dos modelos, para amostras sobredopadas [24].

iV) O modelo de Bok e Bouvier (BB-VHS) [106] ou modelo de duas correntes (dois tipos de portadores de carga) baseia-se na singularidade de Van-Hove (VHS). Este modelo prevê a coexistência de órbitas do tipo elétron e do tipo lacunas em energias próximas a energia Fermi, quando está próxima de uma VHS. No modelo BB-VHS R_H é dado por

$$R_H = \frac{(n_h\mu_h^2 - n_e\mu_e^2)}{e(n_h\mu_h + n_e\mu_e)^2} \quad (1.70)$$

onde n é o número de portadores de carga por unidade de volume, μ é a mobilidade e e é a carga elétrica dos portadores [106]. Eles mostraram que, incluindo interações dos segundos vizinhos em seu cálculos, a superfície de Fermi possui certas regiões com curvatura positiva e outras com curvatura negativa. Deste modo, se a densidade ou mobilidade dos portadores de carga variar, R_H também se alterará com T [106].

1.8.2 Ajuste Fenomenológico do Coeficiente Hall na Fase Normal

Na literatura, a forte dependência de R_H versus T , para p acima do limite de subdopagem, observado ocorrer nos diferentes HTSC têm o comportamento reproduzido genericamente por uma função no formato da equação (1.71).

$$R_H = R_H^\infty + \frac{\beta}{T} \quad (1.71)$$

onde R_H^∞ e β são parâmetros de ajuste. Em particular, neste trabalho utilizamos um ajuste fenomenológico recentemente adotado por Sobocinski e col [17], em estudos do comportamento de R_H versus T em filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Esta equação empírica concebida a partir da expressão genérica dada pela equação (1.71), apresenta um pequeno número de parâmetros ajustáveis assumindo o seguinte formato [24, 107, 108]:

$$R_H = R_0 + Ae^{-\frac{T}{\Delta}} \quad (1.72)$$

onde R_0 é uma constante e pode ser interpretada como o coeficiente Hall ordinário, A é uma amplitude e Δ é interpretado como um parâmetro característico que mede a escala de decréscimo de R_H em função do aumento da temperatura. A figura 1.22 destaca a aplicação da equação (1.72) na reprodução do comportamento de R_H versus T , obtidos por Sobocinski e colaboradores [17], para um filme fino de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando $p = 0,149$. A linha contínua corresponde ao ajuste dos dados experimentais com a equação (1.72), os valores dos parâmetros de ajustes Δ (valores em K), A e R_0 (valores em m^3/C) são apresentados no “inset” da figura.

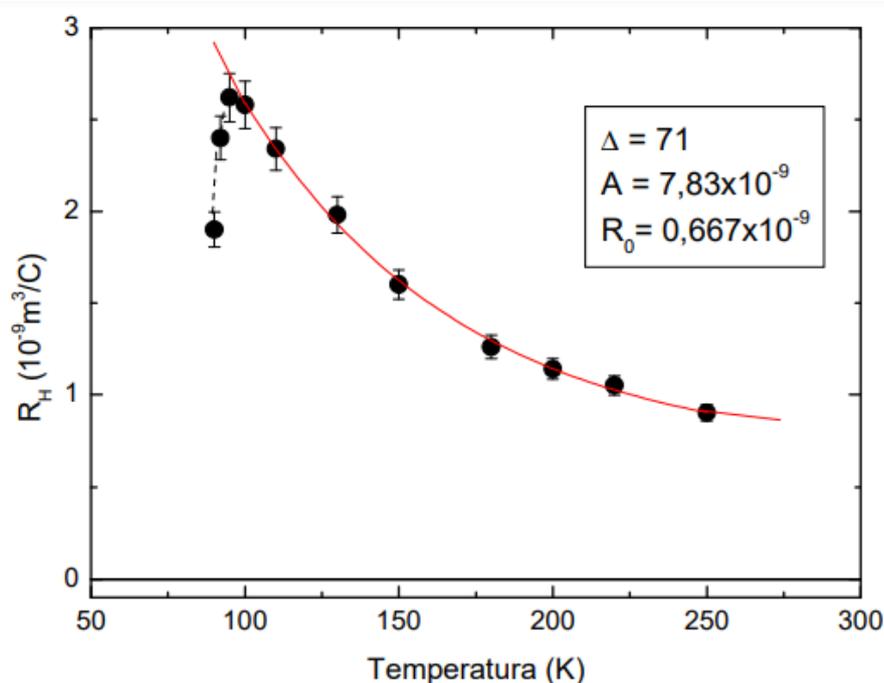


Figura 1.22 - Ajuste dos resultados de R_H versus T , em um um filme fino de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, utilizando a expressão (1.72). A linha contínua corresponde ao ajuste dos dados experimentais obtidos com a equação 1.72. A linha tracejada é uma guia para a visão. No inset da figura são apresentados os valores para os parâmetros de ajuste: Δ (valores em K), A e R_0 (valores em m^3/C).

Fonte: [17]

Sobocinski e colaboradores [17] estenderam a análise do comportamento de R_H versus T a partir do emprego da equação (1.72) para outros filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes conteúdos de oxigênio e dopagens químicas (portadores). Na figura 1.23 é apresentada a tabela obtida na referência [17], onde são apresentados os valores de T_C , do conteúdo de oxigênio $7 - \delta$, da concentração dos portadores de carga p e os valores dos

parâmetros Δ , A e R_0 , obtidos através do ajuste dos dados experimentais com o uso da equação (1.72).

Amostra	T_C (K)	$7-\delta$	Δ (K)	A ($10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$)	R_0 ($10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$)	p (oxig.)
Y1	89,80	6,84	71	7,83	0,667	0,149
Y2	90,00	6,91	72	7,75	0,831	0,168
Y3	91,44	6,88	66	7,18	0,746	0,158
Y3-io1	91,97	6,92	63	2,51	0,409	0,171
Y3-io2	90,63	6,94	52	1,53	0,055	0,173
Y3-io3	90,67	6,95	42	7,8	0,19	0,174
Y3-d4	91,17	6,89	48	2,53	0,043	0,16
Y3-d5	91,41	6,88	51	8,44	1,166	0,158
Y3-d6	91,56	6,70	61	8,44	0,116	0,125
Y3-d7	85,23	6,6	75	26	0,367	0,11
Y4	91,60	6,90	68	6,28	0,773	0,166
Y5	91,23	6,89	100	11,8	0,97	0,16
Y5-d1	90,95	6,86	77	12,3	1,37	0,154
Y5-d2	91,59	6,82	78	12,6	1,28	0,147
Y5-d3	91,52	6,80	81	39,3	3,06	0,139
Y6	89,90	6,91	25	32	0,145	0,168
Y6-iz1	90,66	6,99	17	32,9	0,126	0,188
Y6-iz2	90,37	6,89	33	54	0,17	0,16
Y7	91,16	6,80	78	3,85	0,282	0,139

Figura 1.23 - Tabela obtida por Sobocinski e colaboradores [17] no estudo do comportamento do efeito Hall na fase normal de filmes finos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com diferentes concentrações de oxigênio. São apresentados os valores de T_C , do conteúdo de oxigênio $7-\delta$, da concentração dos portadores de carga p e os valores dos parâmetros Δ , A e R_0 , obtidos através do ajuste dos dados experimentais com o uso da equação 1.72 [17]

Fonte: Adaptada da referência [17]

Utilizando a equação (1.64), a autora [17] calculou o valor médio de R_0 para as amostras com ótima dopagem (Y1, Y2, Y3, Y4 e Y5) e obteve $n = 7,8(\pm 1,1) \times 10^{-21} \text{ cm}^{-3}$, o que de acordo com a mesma, é compatível com a densidade de portadores estimada por outros autores [99, 109].

A equação (1.72), além de descrever, com precisão, os dados experimentais apresentados em filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [17], também apresentou sucesso para descrever o comportamento desses dados na fase normal, em amostras monocristalinas de

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$ (Bi-2212) [18]. Lopes e col [18], realizaram um estudo experimental do comportamento do efeito Hall em função dos portadores de carga p , em amostras monocristalinas de Bi-2212. A figura 1.24 mostra o comportamento de R_H versus T , obtidos por Lopes e colaboradores [18], para um monocristal de Bi-2212, onde $p = 0,112$ corresponde a concentração de portadores de carga. A linha contínua corresponde ao ajuste dos dados experimentais obtidos com a equação 1.72.

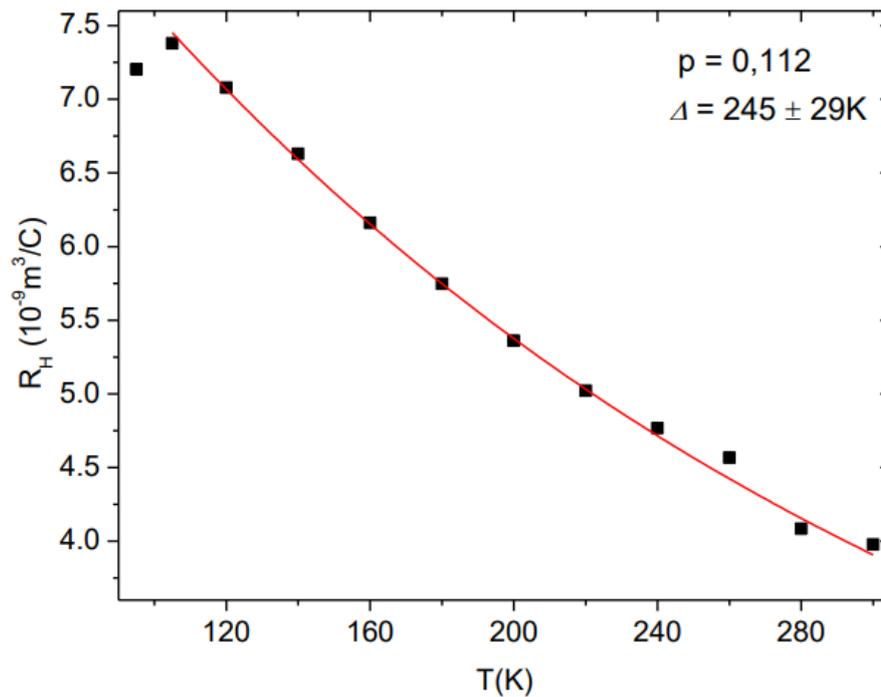


Figura 1.24 - Ajuste dos resultados de R_H versus T , em monocristais de Bi-2212, utilizando a expressão 1.72. A linha contínua corresponde ao ajuste dos dados experimentais com a equação 1.72. No inset da figura é apresentado o valor da concentração de portadores de carga $p = 0,112$ e o valor obtido do parâmetros Δ , através do ajuste.

Fonte: [18]

Através de suas análises e comparando os resultados obtidos com resultados reportados na literatura, as autoras dos trabalhos das referências [18] e [17] concluíram que a disposição em um diagrama T versus p do comportamento de Δ em função de p , além de representar a escala de decréscimo de R_H em função do aumento de T , também reproduz o comportamento da temperatura característica do “pseudogap” $T^*(p)$ em função da concentração de portadores p , fato que corrobora para a interpretação que o comportamento de R_H na fase normal dos HTSC possivelmente esteja correlacionado ao estado de “pseudogap” (PG). A

figura 1.25 mostra o comportamento obtido para $\Delta(K)$ em função de p para filmes finos e monocristais (SC) de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ obtidos por Sobocinski e colaboradores [17]. A linha tracejada recebe a denominação de T_p^* e T_C representa a temperatura crítica de transição, conforme o diagrama geral de T versus p que será apresentado na figura 2.1.

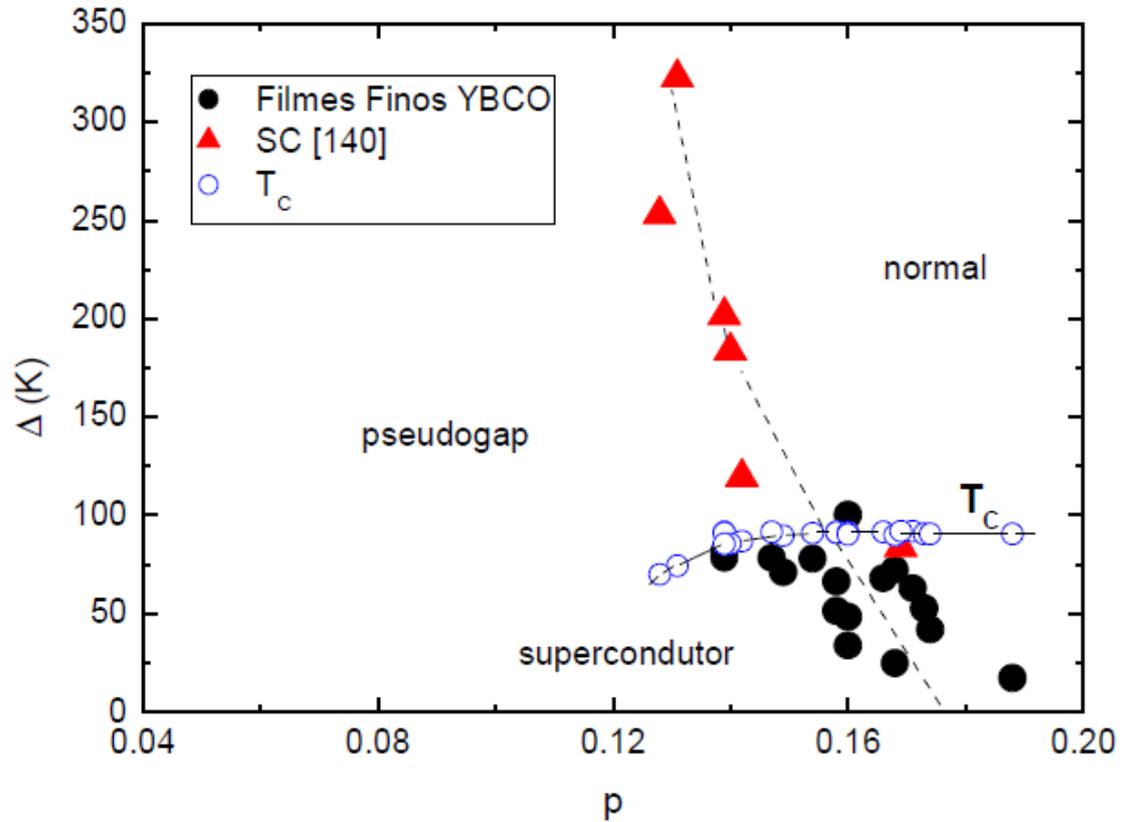


Figura 1.25 - Diagrama mostrando a taxa de variação do parâmetro Δ em função de p , para filmes-finos e monocristais (SC) de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com diferentes conteúdos de oxigênio. Também são apresentados os resultados de T_C em função de p .

Fonte: [17]

2 SUBSTITUIÇÕES QUÍMICAS NO SISTEMA $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Neste capítulo serão abordados os efeitos provenientes da substituição parcial do Y por átomos de Ca , bem como da substituição parcial do Cu , individualmente por átomos de Au , Zn , Mg e Ni . Esses efeitos serão direcionados, preferencialmente, a estrutura cristalina e o comportamento do T_C e algumas das propriedades elétricas e magnéticas do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

2.1 Introdução

As propriedades do estado normal e supercondutor dos HTSC dependem sensivelmente da concentração dos portadores de cargas junto aos planos de condução de cobre-oxigênio [5, 57]. Na figura 2.1 é apresentado um diagrama de fases da temperatura versus concentração dos portadores de carga, no caso lacunas (p), para os HTSC.

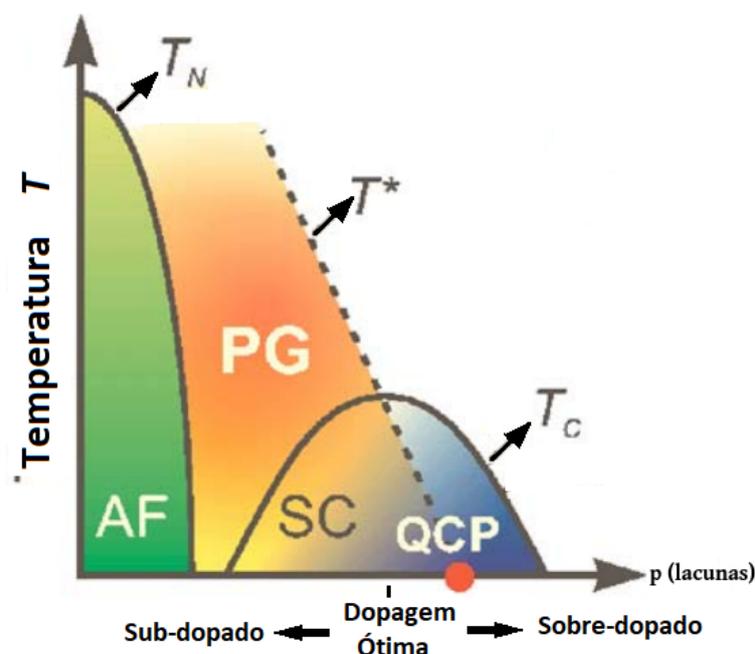


Figura 2.1 - Diagrama de fases esquemático da temperatura (T) versus a concentração de lacunas (p) para os HTSC.

Fonte: Adaptada da referência [110]

De acordo com a figura anterior, três fases ou estados prevalecem: a antiferromagnética (AF), delimitada pela temperatura de Néel (T_N), “pseudogap” (PG), delimitada pela

temperatura de pseudogap (T^*) e a supercondutora (SC), delimitada por T_C . A fase SC é representada pela forma de um domo e coexiste com o estado PG. Nesta estrutura, o valor máximo de T_C (T_C^{max}) ocorre, para um certo valor de p (p_{opt}). Neste cenário, para $p < p_{opt}$ T_C varia de zero até T_C^{max} e o supercondutor encontra-se no estado sub-dopado em relação a p . Por outro lado, para $p > p_{opt}$, T_C varia de T_C^{max} até zero e o supercondutor encontra-se num estado sobre-dopado em relação a p .

A região localizada acima do domo supercondutor e à direita do diagrama de fases é caracterizada pela alta densidade de portadores de carga e, neste caso, reproduzir o comportamento característico de um metal em função de p e T [28]. Já na região situada acima do domo supercondutor e à esquerda no diagrama, encontra-se uma região denominada de “pseudogap”.

O “pseudogap” ocupa uma vasta região da fase SC e sua magnitude diminui em função de p . A ocorrência desse estado é caracterizado pela diminuição na densidade de estados eletrônicos na vizinhança do nível de Fermi [24, 111].

Em particular, a existência do regime PG tem sido caracterizado por meio de medidas ressonância magnética nuclear, espectroscopia de tunelamento, calor específico, dentre outras [112]. A origem do pseudogap ainda é uma questão em aberto assim como sua correlação com a fase SC.

O comportamento deste parâmetro pode ser controlado através da aplicação de pressão hidrostática externa, da variação do conteúdo de oxigênio da estrutura ou através da realização de substituições químicas nesta [5, 113].

Desde a descoberta dos HTSC a realização de estudos voltadas a promoção de substituições químicas junto a estrutura destes materiais mostrou-se eficaz no fornecimento de informações sobre o comportamento do mecanismo supercondutor. Em particular, o uso desta prática permite a identificação dos componentes ativos e suas ligações com a estrutura, identificação e determinação da concentração dos portadores, o estudo do comportamento de $T_C(x)$, onde x representa a concentração de um determinado dopante químico [5, 113–115].

O $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, dentre os HTSC, se apresenta como um dos supercondutores mais indicados para a promoção de substituições químicas parciais ou totais de elementos de sua estrutura, muito em virtude da supercondutividade apresentar demasiada estabilidade frente a formação de multifases e crescimento interno de diferentes camadas na sua estrutura [5, 113–115].

Neste capítulo, em particular, como dito anteriormente, será apresentado um panorama geral dos efeitos causados pela substituição parcial do Y por Ca e do Cu , individualmente por Au , Zn , Mg e Ni na estrutura e em alguns dos parâmetros fundamentais ao estabelecimento da supercondutividade, bem como sobre propriedades envolvendo os estados normal e supercondutor do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

A substituição do Y^{3+} por outros elementos terras raras no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ não altera significativamente as suas propriedades supercondutoras [113]. De maneira geral, os momentos magnéticos dos íons terras-raras interagem fracamente com os planos de condução [113]. Já o Ca , devido ao fato de apresentar valência menor que a do átomo de Y , introduz lacunas junto aos planos de condução.

A substituição parcial dos átomos de Cu , junto aos planos supercondutores é de grande interesse uma vez que estes desempenham importante papel na supercondutividade dos HTSC [113,114]. Na literatura, a substituição parcial do Cu por metais magnéticos ou não magnéticos com configurações eletrônicas do tipo $3d$ (Zn e Ni) ou $2p$ (Mg) têm mostrado resultados interessantes no que tange a evolução da supercondutividade no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [113,114]. O Au , com configuração eletrônica $5d$, por sua vez, é um dos poucos elementos químicos que quando substituído no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ não causa uma supressão significativa do estado supercondutor [116].

2.1.1 O Sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Em 1987, Paul Chu e col. [117] anunciaram a descoberta do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com $T_C \approx 93K$. O $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é o sistema mais estudado dentre os HTSC não apenas pelo fato de apresentar um T_C com valor acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido ($\sim 77K$), mas também pela simplicidade dos procedimentos de síntese e não toxicidade do material quanto ao seu manuseio quando comparado com outros supercondutores [118].

2.1.1.1 Composição da Estrutura Cristalina

A cela unitária do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, representada na figura 2.2, consiste basicamente de planos duplos de condução $O_3 - Cu_2 - O_2$, o qual denomina-se por $Cu_2 - O_2$, os quais são considerados os mais relevantes para o estabelecimento da supercondutividade neste sistema. Estes planos são separados por um átomo de ítrio. Acima e abaixo de cada plano de condução temos átomos de Ba e O_4 , onde cada átomo de Ba é compartilhado por outros quatro átomos de oxigênio O_4 . Nos extremos superior e inferior da cela unitária estão as cadeias lineares de $Cu_1 - O_1$, as quais formam o reservatório de cargas do sistema.

A distância entre dois planos consecutivos de condução é de aproximadamente $3,4 \text{ \AA}$ [29].

Os duplos planos de $Cu_2 - O_2$ estão separados entre si por uma distância de $\approx 8 \text{ \AA}$ [29]. O acoplamento entre os planos de condução, no qual o estado supercondutor se estabelece, é bastante fraco o que confere alta anisotropia às propriedades físicas do estado normal e supercondutor ($T < T_C$) destes sistemas [29].

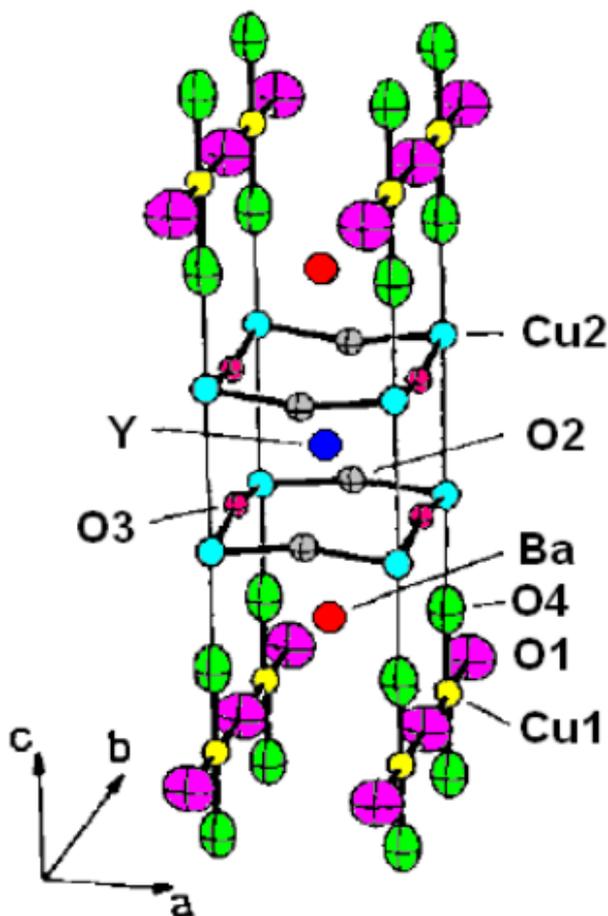


Figura 2.2 - Ilustração da célula unitária ortorrômbica do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura está indicada a posição dos átomos de Y e Ba em relação aos planos de $Cu_2 - O_2$ e as cadeias lineares de $Cu_1 - O_1$. [119]

Fonte: [120]

Os valores típicos dos parâmetros de rede para a fase ortorrômbica supercondutora, representada na figura 2.2 são: $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ e $c = 11,68 \text{ \AA}$ [29, 119].

É importante ressaltar que a transição estrutural tetragonal para ortorrômbica aliada a forte variação do conteúdo de oxigênio ($7 - \delta$) são parâmetros tidos como essenciais para

a otimização da supercondutividade neste sistema. Por outro lado, estes dois parâmetros são decisivos para a formação de uma estrutura de defeitos intrínseca a este sistema. Por exemplo, a transição tetragonal-ortorrômbica, naturalmente, é responsável pela formação de maclas ou planos de maclas, bem como pela existência de vacâncias de oxigênio (δ) as quais podem atuar como defeitos macroscópicos e microscópicos na estrutura física deste sistema [121, 121].

2.1.2 O Mecanismo Supercondutor

Como dito anteriormente, a transição supercondutora do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ depende fortemente do parâmetro ($7 - \delta$) sendo que para concentrações de $\delta > 0,65$, a estrutura desse sistema é tetragonal e não-supercondutora, ao passo que para $\delta \leq 0,65$ a estrutura é ortorrômbica e supercondutora [29, 119].

Jorgensen e col. [122] estudaram a variação de $T_C(\delta)$, figura 2.3. É possível verificar-se que para amostras otimamente dopadas $T_C \approx 93K$ [117]. Observa-se também a formação aparente de dois platôs. De acordo com Jorgensen e col. [122], o platô correspondente ao intervalo $0 < \delta < 0,15$ mostra uma suave variação de $T_C(\delta)$. Já no intervalo entre $0,3 < \delta < 0,5$, correspondente ao segundo platô, $T_C(\delta)$ permanece constante, em torno de 60 K. Este comportamento de $T_C(\delta)$ é explicado pelo modelo de transferência de cargas [113].

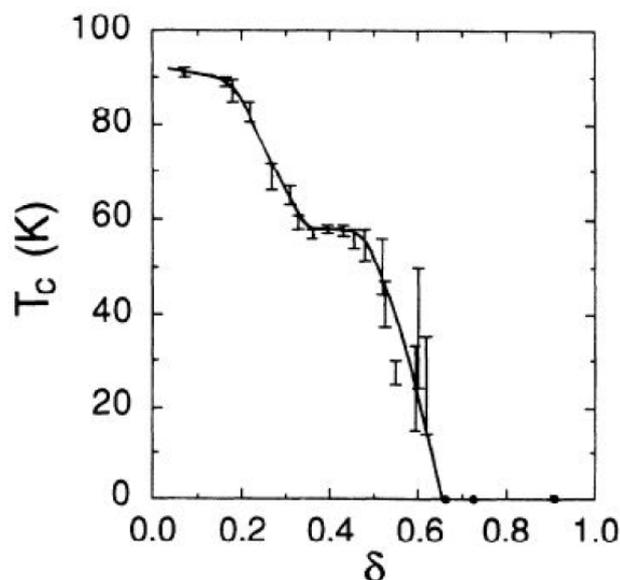


Figura 2.3 - Variação da $T_C(\delta)$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Fonte: [122].

De acordo com este modelo, as cadeias lineares $Cu_1 - O_1$ são constituídas a partir da ligação de um íon de cobre com dois átomos de oxigênio. Essas cadeias, conforme ilustra a figura 2.2, são paralelas e portanto não possuem ligação entre si. Assim de acordo com este modelo, devido à formação destas cadeias, toda a região que circunda os íons de bário fica desbalanceada eletricamente. Esse desbalanceamento faz com elétrons dos planos de $Cu_2 - O_2$ migrem para a região em torno do Ba. Desse modo, a mobilidade de átomos de oxigênio na estrutura cria lacunas (p) nos planos de $Cu_2 - O_2$, as quais assumem o papel de portadores de carga nesse sistema [29, 113].

Como o T_C varia substancialmente em função do número de portadores de carga nos planos de condução, costuma-se utilizar T_C como parâmetro para estimar o conteúdo de oxigênio das amostras. A dependência de $T_C(p)$ é dada pela relação [123]:

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

onde $T_{C,máx}$ representa a máxima temperatura crítica de transição do sistema e p varia de 0,05 a 0,27.

O número de portadores de carga pode ser alterado pela variação do conteúdo de oxigênio, substituições químicas e aplicação de pressão externa [5, 113].

Liang e colaboradores [124] estudaram a relação entre a concentração de oxigênio ($7 - \delta$) e a densidade de portadores de cargas p , que expressa o número de lacunas por átomo de cobre localizado nos planos de condução, conforme apresentado na figura 2.4.

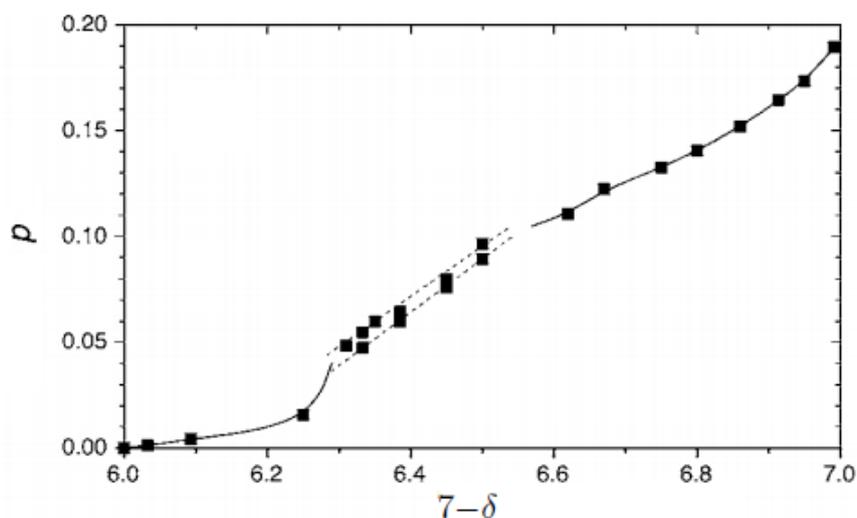


Figura 2.4 - Comportamento da densidade de portadores de cargas p e o conteúdo de oxigênio ($7 - \delta$) no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Fonte: Figura adaptada da referência [124].

2.1.3 A Anisotropia Planar

Uma das características tidas como intrínseca a estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é a sua forte anisotropia planar, demonstrada tanto na fase normal quanto na supercondutora, por algumas de suas propriedades. Por exemplo, Friedmann e col. [125] analisaram o comportamento da anisotropia planar por meio de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, $\rho(T)$ para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, de excelente qualidade. os resultados obtidos podem ser vistos na figura 2.5.

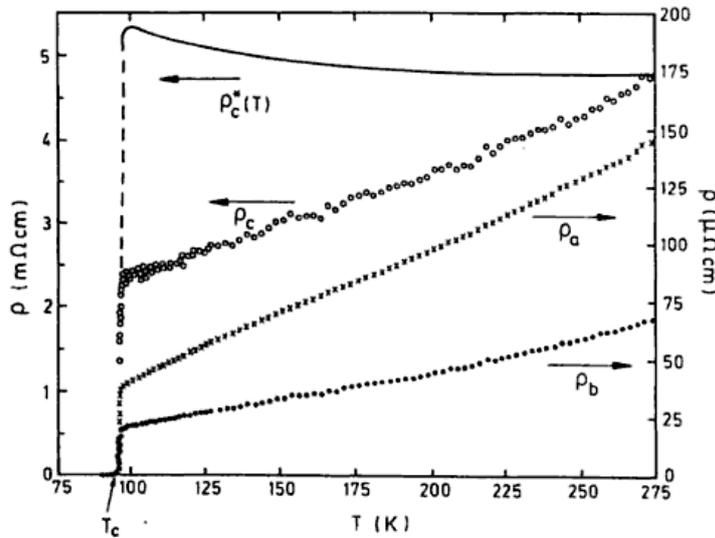


Figura 2.5 - O comportamento anisotrópico de $\rho(T)$ ao longo dos eixos a , b e c de um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A curva ρ_c^* refere-se à medida de resistividade elétrica ao longo do eixo c para uma amostra subdopada em oxigênio.

Fonte: [125].

O comportamento de $\rho(T)$ ao longo dos eixos a e b é do tipo metálico ($d\rho_{ab}/dT > 0$) para $T > T_C$. No entanto, o comportamento de $\rho(T)$ ao longo do eixo c mostra-se fortemente dependente do conteúdo de oxigênio. Em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ otimamente dopados ($7 - \delta \sim 6,93$), o comportamento de ρ_c exibe um comportamento linear até valores próximos de T_C . Nestes casos, a anisotropia da resistividade ρ_c/ρ_{ab} , em temperatura ambiente, varia entre 30 a 75. Por outro lado, para amostras levemente subdopadas em oxigênio, $\rho_c(T)$ exibe um comportamento semicondutor até temperaturas próximas à T_C .

Este forte comportamento anisotrópico por parte de $\rho(T)$ num monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é justificado principalmente em virtude dos planos de $Cu_2 - O_2$ estarem orientados ao longo dos planos formados pelos eixos cristalográficos a e b , ao passo que ao longo do eixo cristalográfico c , os planos de $Cu_2 - O_2$ são intercalados por planos de baixa condutividade elétrica (como os de $Ba - O$).

Particularmente, para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [28,57,58,126] o valor do parâmetro de anisotropia, γ assume valores entre 5–7. Por outro lado, os valores do comprimento de penetração são $\lambda_{ab} \sim 1400\text{Å}$, para o plano ab [127] e $\lambda_c \sim 7000\text{Å}$, para o eixo c [127]. Já o comprimento de coerência apresenta valores de $\xi_{ab} \approx 14\text{Å}$, ao longo do plano ab [127] e $\xi_c \approx 1,5\text{Å}$, para o eixo c [127]. O alto valor de T_C , somado aos pequenos valores dos comprimentos de

coerência e a elevada anisotropia (λ/ξ) tornam relevantes os efeitos das FT em um amplo intervalo de temperatura em torno de T_C , bem como influem diretamente nas propriedades elétricas e magnéticas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [9, 28].

Nas próximas seções serão abordados aspectos gerais das substituições parciais dos átomos de Y por Ca e o Cu por Au , Zn , Mg ou Ni na estrutura e em algumas propriedades do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

2.2 Os Efeitos da Substituição Parcial do Y por Ca

2.2.1 Aspectos Estruturais

O limite de solubilidade desta substituição é de até 30% para amostra policristalinas [128–130] e até 15% para amostras monocristalinas [131, 132]. Acima destes limites, o Ca^{2+} também se posiciona junto aos átomos de Ba^{2+} da estrutura [123, 133, 134].

O Y^{3+} é parcialmente substituído por cálcio Ca^{2+} muito em virtude da proximidade dos valores de seus raios iônicos [135]. Isso leva a mudanças interessantes nas propriedades físicas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, como por exemplo, o comportamento de T_C , a condutividade elétrica no estado normal (ρ_n) e os parâmetros da rede cristalina [131, 136, 137]. A substituição parcial do Y por Ca gera grande interesse, uma vez que essa afeta diretamente a concentração de p junto aos planos de condução [138].

De acordo com a literatura [132, 139], os parâmetros de rede do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ são suavemente afetados pela substituição parcial do Y por Ca , dentro do limite de solubilidade para o Ca , não acarretando na variação significativa da ortorrômbicidade do sistema. Segundo Awana e col. [139], o fato de não ter sido notada mudanças significativas no comportamento do parâmetro de rede c , evidência que o Ca^{2+} substitui diretamente os átomos de Y^{3+} ($r = 1,02 \text{ \AA}$) assumindo provavelmente o número de coordenação seis ($r = 1,0 \text{ \AA}$) [139, 140].

2.2.2 O Comportamento e o Mecanismo de Supressão de T_C

O fato dos átomos de Y^{3+} , com número de coordenação oito, serem substituídos por átomos de Ca^{2+} , de coordenação seis, implica necessariamente na criação de vacâncias de oxigênio nos planos de condução [132, 139], fato que proporciona a diminuição do conteúdo de oxigênio ($7 - \delta$) na estrutura do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando comparado ao apresentado pelo sistema puro [123, 131, 139]. É importante ressaltar que como o Ca apresenta valência menor que a do átomo de Y , isso provoca a transferência de lacunas para os planos de condução, com o propósito de balancear a carga total junto aos átomos

de $Y - Ca$ [128, 131]. De acordo com este cenário, a supressão da supercondutividade no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ocorre em virtude da variação do conteúdo de oxigênio, uma vez que essa variação altera a concentração de lacunas junto aos planos de condução.

Este comportamento pode ser explicado, uma vez que de acordo com alguns autores [123, 132], a quantidade de lacunas (p) introduzida em função da concentração de Ca (x) ocorre na proporção $p = x/2$. E ainda, de acordo com os mesmos, o comportamento de $T_C(p)$ para o $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.3$), quando $0 < \delta < 1$, é descrito por meio de uma função parabólica, tanto para amostras monocristalinas [123] quanto policristalinas [132].

De acordo com Chen e colaboradores [132], substituição não isovalente do Ca^{2+} por Y^{3+} no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ cria vacâncias de oxigênio nos planos de condução cuja relação com δ é dada na relação:

$$\delta = \delta_0 + x/2 \quad (2.2)$$

Ele mostrou que a densidade de portadores de cargas neste caso pode ser determinada usando a equação 2.3 [132]:

$$p = 0,173 + 0,375x - 0,21(\delta_0 + x/2) \quad (2.3)$$

onde δ_0 é a deficiência de oxigênio para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro e x é a concentração de Ca substituída. A expressão 2.3 é válida para $\delta < 0,55$ [132]. Os resultados encontrados pelo autor foram apresentados na figura 2.6, onde a mesma explicita o comportamento de $T_C/T_{C,máx}$ em função de p (calculado usando a equação 2.3), para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [132].

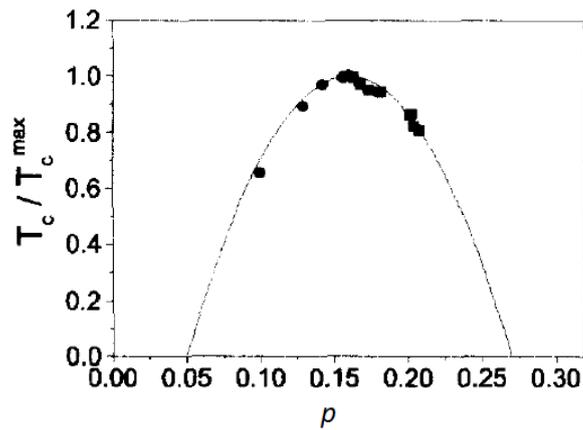


Figura 2.6 - O comportamento de $T_c/T_{c,max}$ em função de p (calculado usando a equação 2.3) para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Fonte: [132].

Tallon e col. [123] estudaram o comportamento de $T_C(x)$, onde x representa a quantidade de Y substituída por Ca , em amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.2$), uma sobredopada ($\delta = 0$) e outra subdopada ($\delta = 1$). Conforme pode ser visto na figura 2.7, o comportamento de $T_C(x)$ difere de acordo com o conteúdo de oxigênio existente na estrutura. A amostra subdopada, para valores de $x > 0.1$ torna-se supercondutora, enquanto que a amostra sobredopada exibe uma diminuição gradativa do T_C em função de x .

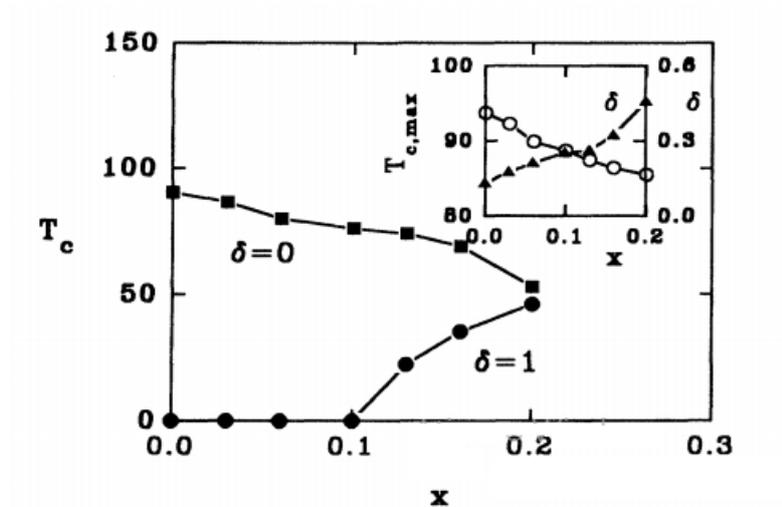


Figura 2.7 - Valores de $T_C(x)$ para duas amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma sobredopada ($\delta = 0$) e outra subdopada ($\delta = 1$). O "inset" apresenta o comportamento de $T_{C,máx}$ e δ em função da variação de x para a amostra $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Fonte: [123].

Schlachter e col. [131] estudaram o comportamento de monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.22$) em função do conteúdo de oxigênio ($7 - \delta$), conforme apresentado na figura 2.8. Eles observaram que os valores de $T_{C,máx}$ são alcançados para menores concentrações de oxigênio, à medida que o Ca vai sendo adicionado ao sistema.

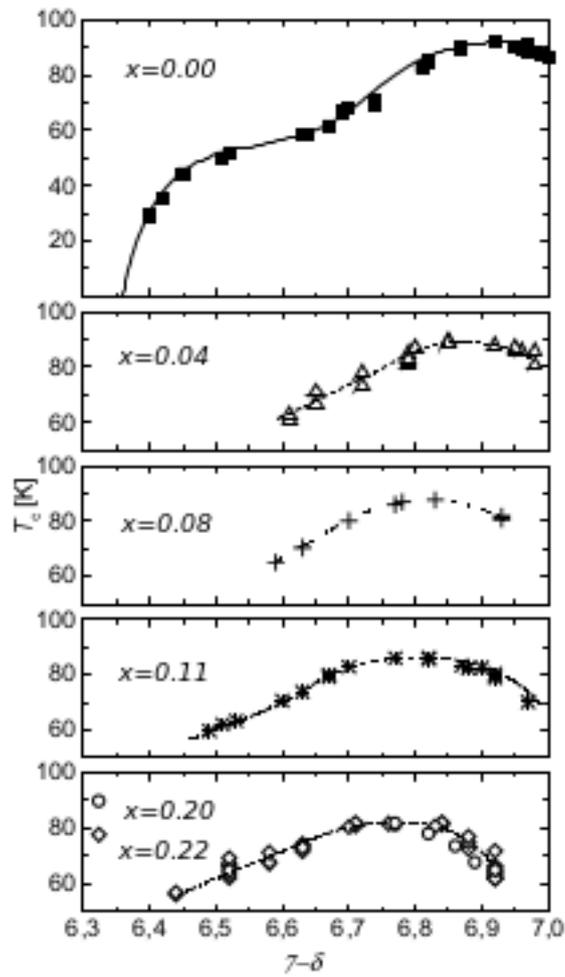


Figura 2.8 - O comportamento de $T_C(\delta)$ para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0.22$), onde $(7-\delta)$ representa o conteúdo de oxigênio.

Fonte: figura adaptada da referência [131].

De acordo com a literatura, a diminuição da $T_{C,máx}$ com a adição de Ca ocorre de maneira semelhante para amostras monocristalinas [131] e policristalinas [123, 141] de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Estes resultados são mostrados na figura 2.9.

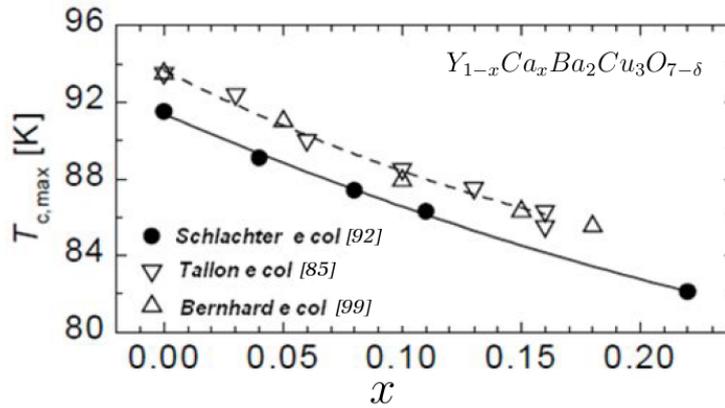


Figura 2.9 - Temperatura crítica máxima ($T_{C,máx}$) em função do conteúdo de Ca no sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os símbolos abertos correspondem ao comportamento de $T_C(x)$ em amostras policristalinas [123, 141]. Os símbolos fechados referem-se ao comportamento de $T_C(x)$ em amostras monocristalinas [131].

Fonte: Figura adaptada da referência [131].

As propriedades elétricas no estado normal também são afetadas com a adição de Ca ao sistema. De acordo com Bötter e col. [137], o íon de Ca^{2+} substituiu o átomo Y^{3+} preferencialmente com mesmo raio iônico, assumindo assim a coordenação seis. Desta forma, são criadas vacâncias de oxigênio nos planos de condução, cuja desordem faz com que ocorra a diminuição de T_C e da condutividade elétrica no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [137].

Segundo Sedky e col. [128], a reorganização do conteúdo de oxigênio nos planos de condução não produz distorção significativa na estrutura cristalina do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, o que descarta a possibilidade de que o conteúdo de oxigênio fornecido para esta reorganização seja proveniente das cadeias $Cu_1 - O_1$. No entanto, o estudo experimental de $\rho(T)$ em amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, evidência que o oxigênio redistribuído na estrutura provém dos planos de condução [128]. A figura 2.10 apresenta o comportamento de $\rho(T)$ para várias amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde os valores de x e δ encontram-se indicados.

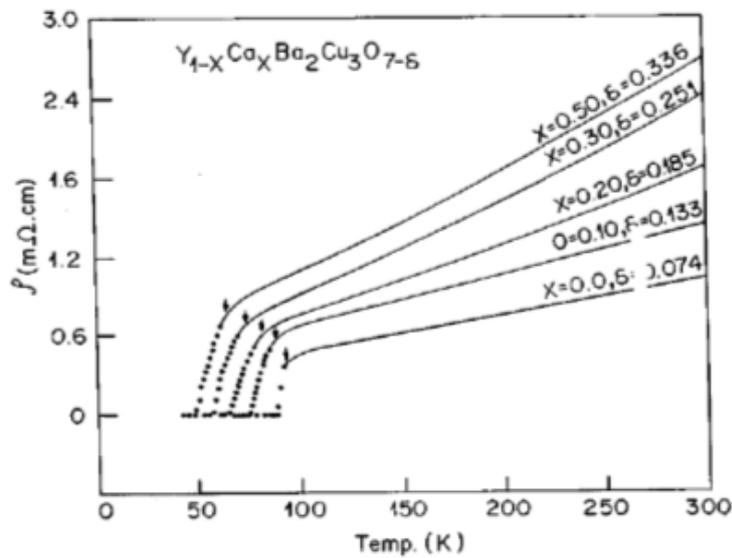


Figura 2.10 - O comportamento de $\rho(T)$ para amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde os valores de x e δ estão indicados na figura. As setas na figura indicam o que seria o início da transição N-S.

Fonte: [128].

É possível observar na figura 2.10, que $\rho(T)$ ($T > T_C$) mostra claramente a preponderância de uma curvatura. De acordo com Sedky e col. [128], considerando que o transporte elétrico envolva essencialmente os planos de condução, a curvatura observada no perfil dos dados de $\rho(T)$ estaria associada a uma possível desordem na distribuição dos átomos de oxigênio localizados nos planos de condução.

Castro e colaboradores [24] estudaram o comportamento do efeito Hall na fase normal de filmes finos de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes níveis de dopagem p . Os resultados são apresentados na figura 2.11, onde os autores utilizaram a equação $R_H(T) = R_H^\infty[1 + T_H/T]$ para realizar o fitting nos dados, sendo T_H uma temperatura característica acima da qual existe fraca dependência em T [24]. Na figura 2.11 [24] também é apresentada a densidade de portadores de carga, n_H de carga para cada amostra, sendo verificado que a condução na fase normal destas amostras ocorre predominantemente por portadores do tipo lacunas.

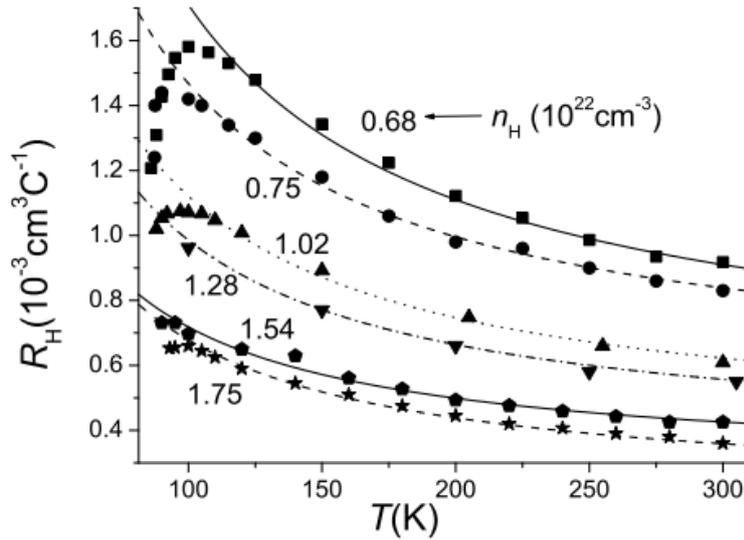


Figura 2.11 - Medidas da constante R_H versus T para filmes finos de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes níveis de dopagem p . Os valores de n_H estão indicados para cada amostra e as curvas foram fitadas utilizando a equação $R_H(T) = R_H^\infty [1 + T_H/T]$.

Fonte: [24].

Massui e col. [142] realizaram medidas experimentais de $\rho(T, H)$ em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopados com Ca . Através de análises do comportamento da linha de irreversibilidade magnética, eles calcularam o comprimento de coerência para uma amostra com 12% do Y substituído por Ca e obtiveram os seguintes valores: $\xi_{ab} = 2,87nm$ e $\xi_c = 0,91nm$.

2.3 Os Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Au , Ni , Zn ou Mg

No que tange as substituições parciais dos átomos de Cu na estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ por outros elementos químicos é correto afirmar que dependendo do elemento e da quantidade de Cu a ser substituída, estes poderão se situar tanto junto aos planos de condução como nas cadeias de $Cu_1 - O_1$ ou em ambos.

As substituições junto aos planos de condução afetam fortemente a estrutura eletrônica, a densidade e a mobilidade dos portadores de carga [118]. Por outro lado, a substituição junto as cadeias $Cu_1 - O_1$ leva ao enfraquecimento da atuação destas como reservatórios de cargas [118], muito em virtude dos portadores de cargas não poderem serem facilmente transferidos para os planos de condução. Tokura e col. [143] sugerem que as lacunas na região das cadeias $Cu_1 - O_1$ são localizadas, enquanto que as lacunas nos planos de condu-

ção são móveis. Neste cenário, os mecanismos de pareamento e transporte de portadores são afetados indiretamente, e a supercondutividade por consequência é suprimida gradativamente no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [143–145].

2.3.1 Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Au

2.3.1.1 Aspectos Estruturais

O ouro é um elemento de transição que tem como característica a doação de um ou três elétrons formando, então, cátions monovalentes (Au^{1+}) ou trivalentes (Au^{3+}), cujos raios iônicos são $r_{Au^{1+}} = 1.37\text{Å}$, $r_{Au^{3+}} = 0.85\text{Å}$, respectivamente [146].

De acordo com Xiao e col. [147], para o sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ os elementos divalentes (Zn^{2+} , Ni^{2+} e Mg^{2+}) substituem os átomos de Cu localizados nos planos de condução, enquanto elementos trivalentes (Au^{3+} , Co^{3+} , Ga^{3+}) ocupam os locais dos átomos de Cu localizados junto as cadeias lineares. Conforme Terzioglu e col. [146], o Au com $r_{Au^{3+}} = 0,85\text{Å}$ substitui parcialmente o Cu ($r_{Cu^{2+}} = 0.73\text{Å}$) no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ junto as cadeias e no estado trivalente. Este resultado é igualmente reportado por outros pesquisadores [116, 148–150]

Estudos de difração de raios-X apontam que o limite de solubilidade do Au em amostras policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é de aproximadamente 10% [116, 148–150]. Na figura 2.12 são apresentados os resultados obtidos por Hepp e col. [150], após a realização de um estudo de difração de raios-X em amostras policristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$, onde até 10% dos átomos de Cu foram substituídos por Au . Conforme pode ser observado, os parâmetros de rede a e b permanecem praticamente inalterados, enquanto que o eixo c apresenta um aumento com a adição do Au . Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos apresentados na literatura para o composto $YBa_2Cu_{3-x}Au_xO_{7-\delta}$ [116, 146, 151].

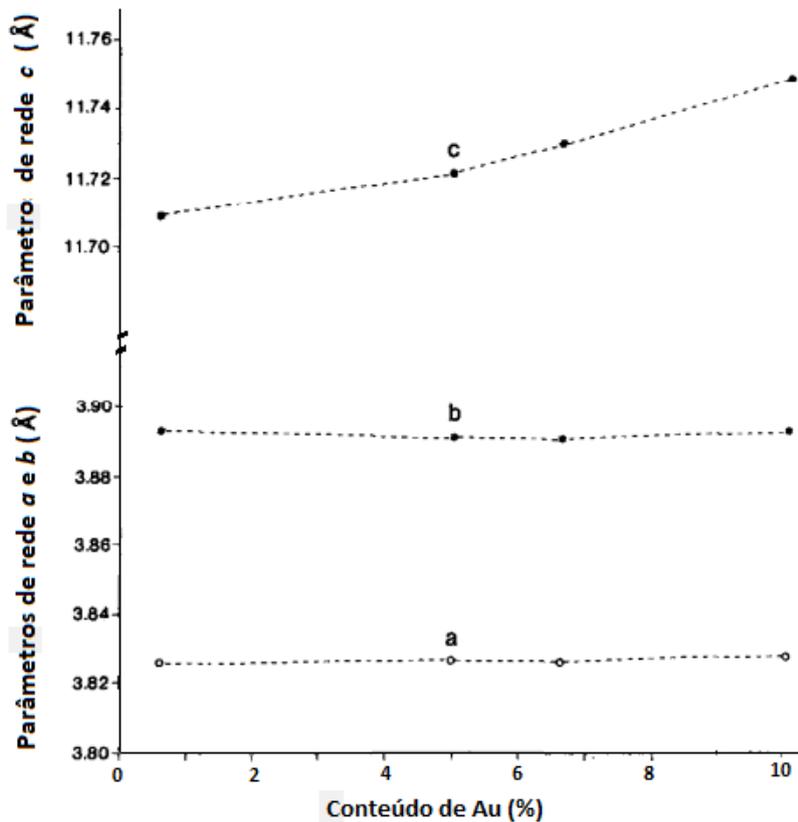


Figura 2.12 - O comportamento dos parâmetros de rede do composto $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ onde até 10% dos átomos de Cu foram substituídos por Au .

Fonte: adaptada da referência [150].

Hepp e col. [150] atribuem o aumento do eixo c à diferença entre os raios iônicos do Cu^{2+} e do Au^{3+} , enquanto que a falta de expansão do eixo b foi entendida como resultado de uma leve reordenação do oxigênio [150]. Ainda, segundo os autores [150], a ausência de uma mudança estrutural significativa após a substituição do Au nas cadeias é refletida na falta de alteração significativa por parte do comportamento de T_C .

Renevier e col. [148] realizaram um estudo de difração de raios-X em um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescido em cadinho de ouro, cuja estequiometria dos monocristais obtidos foi $YBa_2(Cu_{0,967}Au_{0,033})_3O_{6,50}$. De acordo com os autores [148], o efeito mais importante do doping do Au , em um determinado conteúdo de oxigênio, é a diminuição da distância interatômica da ligação $Au(2) - O(4)$, o que induz um efeito de pressão na ligação $Cu(2) - O(4)$.

É importante salientar, que os estudos sobre os efeitos do Au em monocristais de

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, foram obtidos majoritariamente de forma involuntária, ou seja, monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ que foram crescidos em cadinho de ouro. Para monocristais crescidos por este método, a quantidade de Cu substituída por Au , varia entre 2% a 8% [148, 152–154].

Já para monocristais crescidos em cadinho de zircônia e com o Cu substituído parcialmente por ouro na estequiometria inicial, encontra-se na literatura apenas um resultado reportado por Ikuta e colaboradores [155]. De acordo com os autores [155], a quantidade de átomos de Cu efetivamente substituídos por Au no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é maior do que a composição nominal empregada na estequiometria inicial, conforme pode ser observado na figura 2.13.

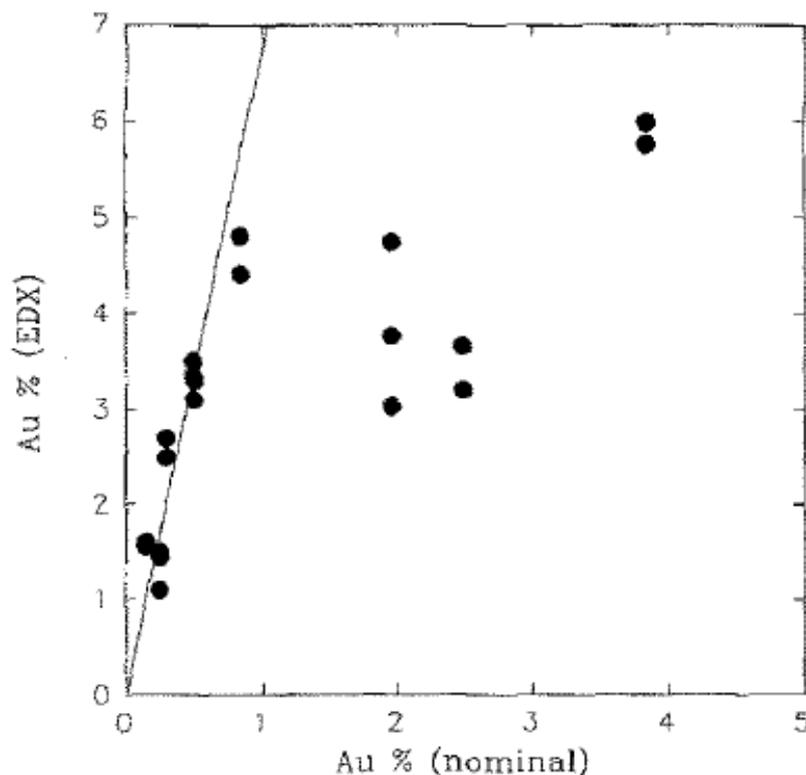


Figura 2.13 - A relação entre a composição nominal e concentração efetiva de Au determinada por análise EDX (“energy dispersive X-ray spectroscopy”) em monocristais de $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ [155]

Fonte: adaptada da referência [155].

2.3.1.2 O Comportamento de T_C

Hepp e col. [150] estudaram os efeitos da substituição parcial do Cu por Au , em amostras policristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ para $x \leq 0,10$. Através de medidas de suscetibilidade ac foram encontrados os seguintes valores de $T_C = 92K, 89K, 92K, 89K$ para $x = 0,01; 0,05; 0,07$ e $0,10$, respectivamente [150].

Os efeitos de adição de Au em amostras policristalinas de $(YBa_2Cu_3O_7)_{1-x}Au_x$ foram reportados por Cieplak e col. [116], os resultados do comportamento de T_C em função do conteúdo de Au são apresentados na figura 2.14. Conforme pode ser observado, a incorporação do Au faz com que ocorra um aumento do T_C para $x \leq 0,10$, acima deste valor ele permanece praticamente inalterado [116]. De acordo com os autores [116], as amostras apresentam uma transição do tipo “sharp” e o T_C sofre um incremento de $1,5K$ quando $x = 0,10$.

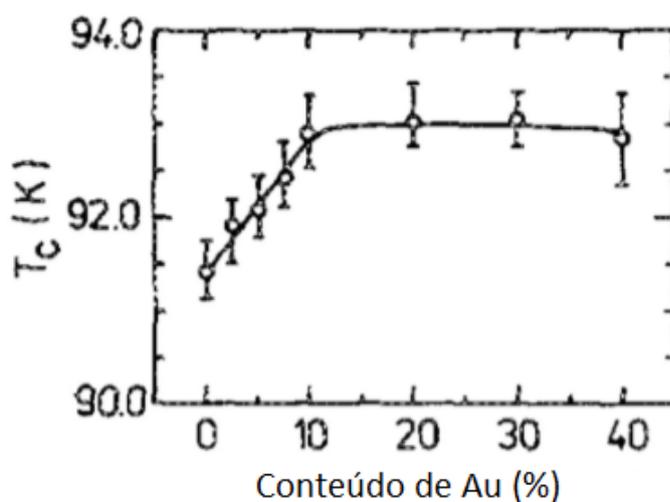


Figura 2.14 - A dependência do T_C em função do conteúdo de Au no composto policristalino $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$

Fonte: adaptada da referência [150].

De acordo com Renevier e col. [148] a incorporação de Au no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ geraria um grande número de átomos de Cu com coordenação 3. Para evitar este número de coordenação que é instável, átomos de oxigênio em excesso seriam adicionados em torno deste cátion. Desta forma o Cu assume coordenação 4 e a estrutura se torna ortorrômbica com menor teor de oxigênio do que quando comparado com o observado para amostras

puras.

Quanto a resultados para amostras monocristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$, esses podem ser classificados de acordo com os métodos de crescimento empregados. Para monocristais crescidos de forma involuntária, ou seja, estequiometria de amostra pura crescidos em cadinho de ouro, os valores de T_C obtidos variam entre $91,5K$ e $93K$ [152–154]. Já para amostras nas quais o Au foi substituído na estequiometria e crescido em cadinho de zircônia, os resultados reportados por Ikuta e colaboradores mostram que o T_C é fracamente dependente da concentração de Au , conforme pode ser visto na figura 2.15

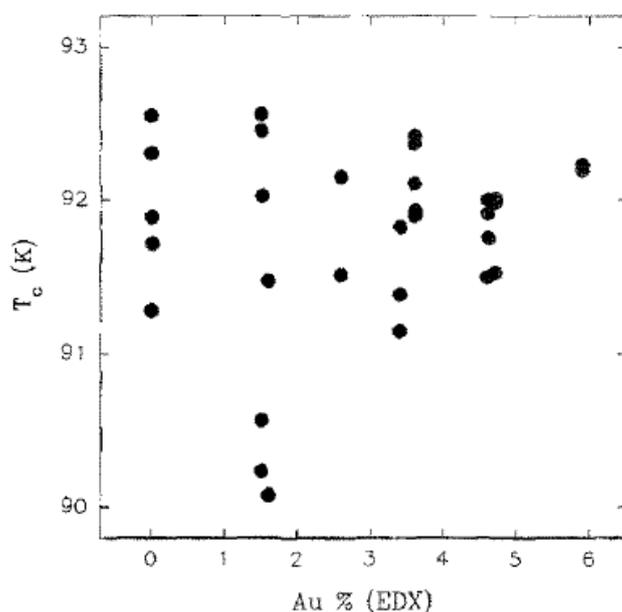


Figura 2.15 - Comportamento do T_C em função da concentração efetiva de Au determinada por análise EDX (“energy dispersive X-ray spectroscopy”) em monocristais de $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ [155].

Fonte: [155].

Os efeitos da incorporação do Au nas propriedades do estado normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ também foram estudas por Cieplak e col., conforme pode ser visto na figura 2.16. Ao analisar o comportamento da resistividade elétrica em função da adição do Au , os pesquisadores verificaram que a resistividade elétrica possui uma dependência linear com a temperatura, porém a taxa de variação $d\rho/dT$ aumenta com a adição deste elemento químico, sendo incrementada por um fator 2 no limite de solubilidade (10% de Au) indicado.

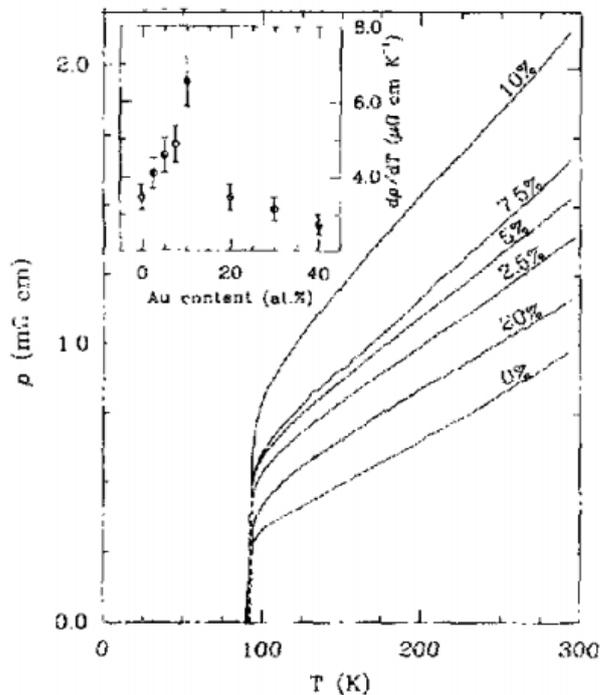


Figura 2.16 - Comportamento $\rho(T)$ em função do conteúdo de Au no composto $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$. No inset é apresentado o comportamento de $d\rho/dT$ em função da substituição parcial do Cu por Au .

Fonte: [116].

2.3.2 Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Ni

2.3.2.1 Aspectos Estruturais

O Ni é um elemento divalente e magnético, sua incorporação na estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ causa redução de T_C [156,157]. O limite de solubilidade deste elemento em substituição parcial em torno do Cu é de até 20%, para amostras policristalinas [156,158].

Hoffman e col. [159] estudaram, através da difração de raios-X, a localização do Ni na estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em um monocristal de $YBa_2[Cu_{0,83}Ni_{0,17}]_3O_{7-\delta}$ (17% Ni). Segundo os autores, o Ni substitui preferencialmente os átomos de Cu_2 localizados nos planos de condução. Este resultado está de acordo com os reportados com o mesmo propósito por Li e col. [160], em estudos de simulação atômica [161] e em análises de condutividade óptica obtidos para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde 1,4% do Cu foi substituído por Ni [161].

Li e col. [160] analisaram amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$. A análise dos resultados mostrou que para valores de $x \leq 0.05$, o Ni substitui apenas átomos de Cu localizado nos planos de condução e, para concentrações acima deste valor, ele acaba substituindo também os átomos de Cu , localizado nas cadeias de $Cu-O$. Quanto ao comportamento dos parâmetros de rede a , b e c , de acordo com Tarascon e col. [158], esses diminuem suavemente em função da substituição parcial do Cu por Ni . Adachi e col. [162] e Xu e col. [163] reportam que os parâmetros a e b não apresentam redução significativa enquanto que o parâmetro c claramente apresenta uma redução do seu valor quando comparado ao valor obtido para o sistema puro.

Os estudos anteriores [162,163] apontam que as amostras pesquisadas permanecem ortorrômbicas até o limite de solubilidade do Ni no Cu seja atingido, mesmo resultado obtido por Sengupta e col. [164]. A figura 2.17 representa as variações dos parâmetros de rede em função de x , em uma mostra policristalina de $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{7-\delta}$. A célula unitária do composto permanece ortorrômbica quando até 10% de Cu é substituído por Ni [165].

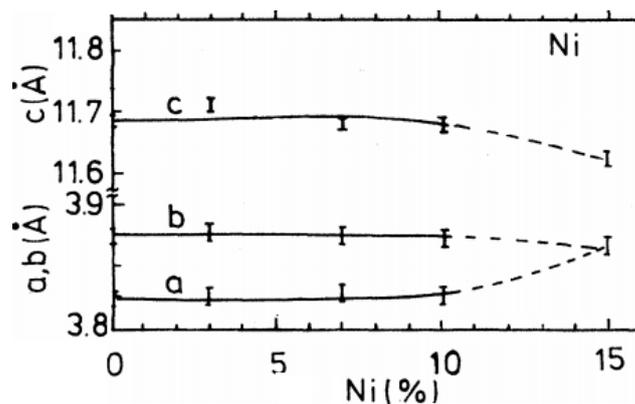


Figura 2.17 - O comportamento dos parâmetros de rede do composto $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{7-\delta}$ onde até 15% dos átomos de Cu foram substituídos por Ni .

Fonte: adaptada da referência [165].

2.3.2.2 O Comportamento e o Mecanismo de Supressão de T_C

Através de realização de medidas de $\rho(T)$, em amostras policristalinas, Adrian e col. [157] e Bringley e col. [156] verificaram que $T_C(x)$, no composto $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ decresce linearmente em função de x . A taxa de decréscimo de $dT_C/d(\%Ni)$ encontrada por Adrian e col., foi de $-2,4K/(\%Ni)$ e por Bringley e col. [156] foi $-1K/(\%Ni)$, conforme mostra

a figura 2.18 [157].

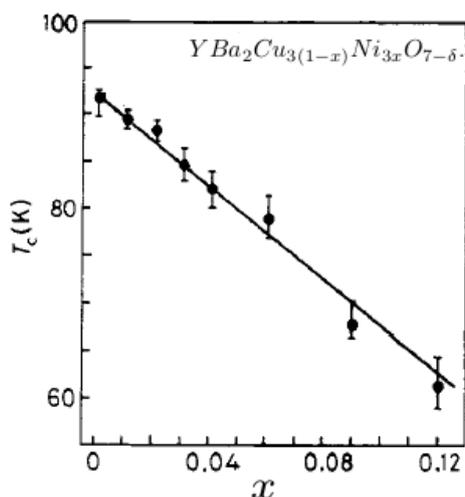


Figura 2.18 - O comportamento de $T_C(x)$ para uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_3(1-x)Ni_{3x}O_{7-\delta}$.

Fonte: [157].

Estudos de simulação computacional [165,166] sugerem que a redução de $T_C(x)$, observado para o $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$, ocorre em virtude do Ni criar centros de espalhamento para o movimento dos portadores de carga neste composto. De acordo com Tarasco e col. [158] a depressão de T_C não precisa ser necessariamente de origem magnética, uma vez que o momento magnético induzido pelo Zn é menor do que o momento magnético induzido pelo Ni , mas o Zn suprime mais fortemente o T_C [158], conforme será discutido posteriormente nesse capítulo.

Gupta e colaboradores [167] realizaram estudos dos efeitos das substituições químicas do Ni e do Zn no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, empregando cálculos de estrutura eletrônica. De acordo com os mesmos [167], apesar do Zn e Ni serem elementos divalentes, a natureza das perturbações criadas pela substituição desses elementos no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é bastante diferente. Segundo os autores [167], a redistribuição da densidade de carga devido ao Ni em sua vizinhança é fraca e bem localizada, já a devido ao Zn é muito forte e estendida, indicando que os mecanismos de degradação da T_C por essas duas impurezas são bastante diferentes.

Adrian e col. [157] estudaram os efeitos provenientes da substituição do Cu por Ni no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ através do comportamento de $\rho(T)$. A figura 2.19 ilustra o comportamento

de $\rho(T)$ para concentrações de $x \leq 0,12$.

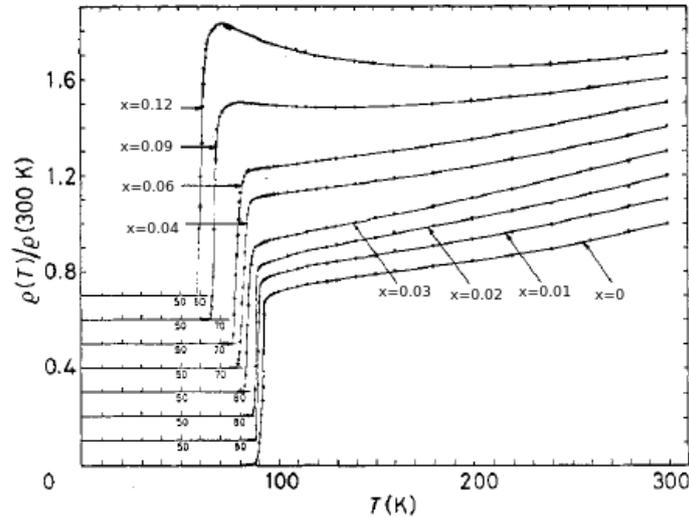


Figura 2.19 - Comportamento de $\rho(T)/\rho(300 K)$ para $0 \leq x \leq 0,12$ em um policristal de $YBa_2Cu_3(1-x)Ni_xO_{7-\delta}$. Para maior clareza, as curvas $\rho(T)/\rho(300 K)$ foram deslocadas verticalmente.

Fonte: [157].

É possível verificar o aumento no valor efetivo de $\rho(T)$, normalizado a $300K$, em função do Ni . Pode-se observar que para amostras de $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ com $x \leq 0,06$ comportamento de $\rho(T)$, para $T > T_C$, é típico de um material metálico. Por outro lado, para $x > 0,06$ o comportamento de $\rho(T)$, para $T > T_C$, é semelhante a de um semicondutor, comportamento igualmente verificado por Tarascon e col. para amostras de $YBa_2Cu_{3-x}Ni_xO_{7-\delta}$ [158].

Tominoto e col. estudaram o comportamento anisotrópico do comprimento de coerência para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ que teve 1% do Cu substituído por Ni , eles encontraram $\xi_{ab} = 13,8\text{\AA}$ e $\xi_c = 2,55\text{\AA}$ [126].

2.3.3 Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Zn

2.3.3.1 Aspectos Estruturais

O limite de solubilidade do Zn no composto $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ é reportado como sendo em torno de 10% ($x \cong 0,3$) para amostras policristalinas [114, 168, 169].

No que tange a localização dos átomos de Zn junto a estrutura cristalina do composto $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ não há um consenso na literatura. Enquanto alguns autores [147, 170–174] relatam que o Zn substitui exclusivamente os átomos de Cu localizados nos planos de condução, outros [114, 175–177] relatam que a substituição se dá tanto nos planos de condução como nas cadeias lineares de $Cu_1 - O_1$.

De acordo com Fisher e col. [178], as condições de síntese desempenham um papel importante nas localizações e concentrações finais dos elementos substituídos junto a estrutura. Vários autores [145, 179–181] defendem que para valores de $x \leq 0,03$ os átomos de Cu substituídos por Zn são provenientes dos planos de condução. Xiao e col. [168] estudaram os efeitos do Zn na estrutura cristalina do $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ policristalino para $x \leq 0,6$. Eles analisaram, através da análise de difratogramas de raio-X, que o comportamento do parâmetro de rede $c(x)$ permanece inalterado, no entanto, os eixos cristalográficos $a(x)$ e $b(x)$ mudam drasticamente seus valores, entretanto, sem alterar a ortorrômbicidade do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [168]. Estes comportamentos são ilustrados na figura 2.20(a) [168].

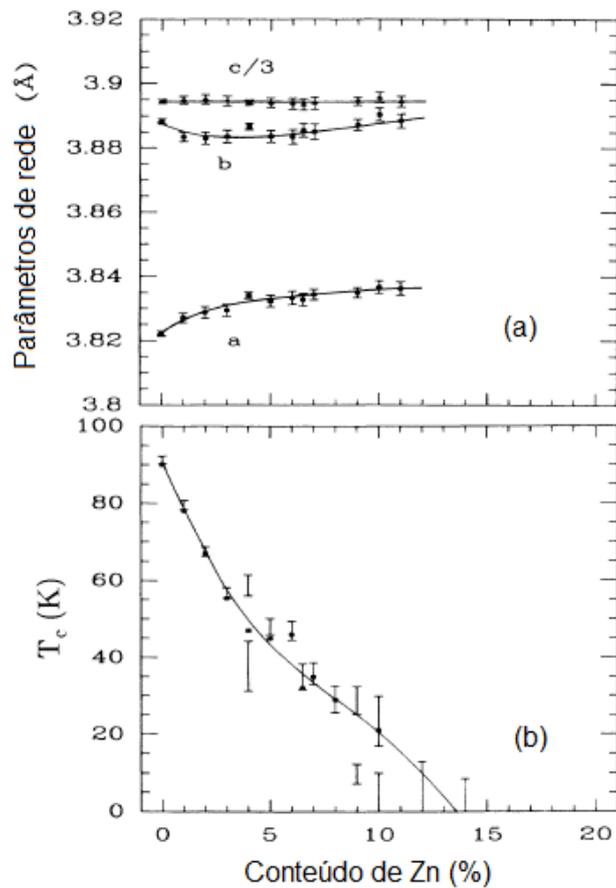


Figura 2.20 - A variação (a) dos parâmetros de rede e (b) de T_C no $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ para $x \leq 0,45$.

Fonte: [168].

2.3.3.2 O Comportamento e Mecanismo de Supressão de T_C

O Zn é um elemento divalente e não magnético, ele apresenta raio iônico $r = 0,74\text{Å}$ bem próximo ao do Cu ($0,72\text{Å}$). A incorporação de Zn em substituição ao Cu nos planos de condução causa efeitos drásticos sobre a T_C . A redução de T_C , em função da quantidade de Cu substituída por Zn , é verificada na maioria dos trabalhos citados na literatura [145,165,176,182–184]. Esta redução se dá de maneira linear em uma taxa variando entre 10 a $13K/(\% Zn)$ [170,176,177,185]. Um exemplo deste comportamento é ilustrado na figura 2.20(b), para uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$, onde $T_C \rightarrow 0$ quando a quantidade de Cu substituído, por Zn alcança 15% [168].

O estudo do comportamento de T_C , a partir de medidas de $\rho(T)$, no composto $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$, mostra que a dopagem com Zn instaura desordem junto aos planos

de condução, entretanto, sem alterar a densidade de lacunas destes [186] o que por sua vez, justificaria a redução de T_C se dar em conjunto com o aumento significativo dos valores de $\rho(T)$ neste composto, quando comparados aos valores obtidos para esta grandeza no sistema puro [187].

O mecanismo responsável pela supressão de T_C no composto $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ ainda não é totalmente compreendido, entretanto, vários autores apontam a dispersão magnética, originada da indução de momentos magnéticos vizinhos dos átomos de Zn , como provável responsável pela efetivação do mecanismo de quebra dos pares de Cooper o que culminaria com a redução de T_C neste composto [188–190].

De acordo com dados de condutividade elétrica [186] e efeito Hall [98], os átomos de Zn atuariam como um centro efetivo de espalhamento de elétrons, entretanto sem alterar a concentração de portadores de carga do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Segundo Davis e col. [191], a supercondutividade nos cupratos supercondutores origina-se da forte interação dos elétrons localizados nos planos de condução, o que promoveria um acoplamento antiferromagnético entre átomos de cobre. Neste contexto, a substituição parcial do Cu por Zn junto a esses planos de condução, produziria uma quebra abrupta do acoplamento antiferromagnético destes, já que o mesmo não possui momento magnético. Assim, surgiria um momento magnético líquido induzido pelos átomos vizinhos ao cobre [191–196], conforme representado esquematicamente na figura 2.21 [196].

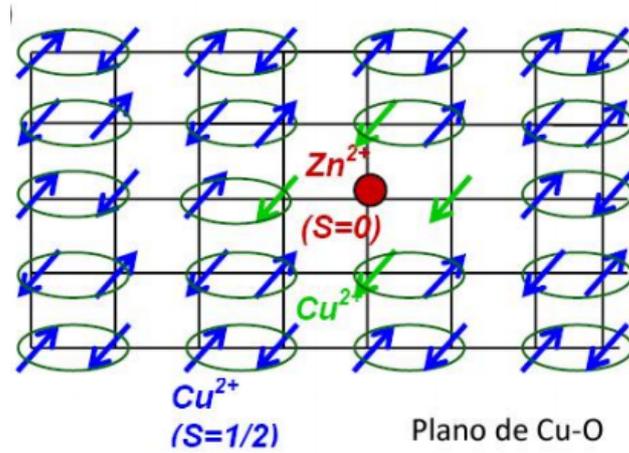


Figura 2.21 - Os efeitos da substituição do Cu^{2+} por átomos de Zn^{2+} junto aos planos de condução. A adição de um átomo de spin nulo (como Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{2+} e Li^{2+}) induz momentos magnéticos locais vizinhos ao Cu^{2+} em torno de uma impureza de spins nulos (como o Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} e Li^{+} , todos com $S = 0$).

Fonte: [196].

Por outro lado, em relação ao comportamento do comprimento de coerência, Tominoto e col. [126] encontraram valores variando entre 12.8\AA e 14.3\AA para ξ_{ab} e valores variando entre 3.56\AA e 4.10\AA para ξ_c em monocristais de $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ quando a quantidade de Cu substituída por Zn variou entre 0.4% e 0.6%.

Axnäs e col. [197] realizaram medidas de $\rho(T)$ para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando 1% do Cu foi substituído por Zn , a amostra apresentou $T_C = 85,6 \pm 0,2K$, $\xi_{ab} = 14 \pm 1\text{\AA}$ e $\xi_c = 2 \pm 0,5\text{\AA}$. Estes resultados são semelhantes aos valores de $\xi_{ab} = 10\text{\AA}$ e $\xi_c = 1.2\text{\AA}$ anunciados por Semba e col. [198] para um percentual de 7% de substituição do Cu por Zn .

Vieira e colaboradores [23] realizaram um estudo dos efeitos do Zn nas FT na condutividade elétrica, em um monocristal de $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$ ($T_C = 87,3K$). Na figura 2.22 é apresentado o comportamento de χ_σ^{-1} em função de T , nesta amostra, para campos magnéticos aplicado entre 0 e $0,6Koe$, na configuração $H//c$. Os autores [23] observaram a ocorrência de um expoente $\lambda = 0,18 \pm 0,05$ quando $H = 0$, o qual, segundo os mesmos e conforme discutido na subseção 1.5.2.1, pode ser interpretado como uma transição de fase fracamente de primeira ordem. No entanto, este expoente evoluiu com a aplicação do campo e, para $H = 0,6Koe$, os autores identificaram a ocorrência do expoente $\lambda = 0,34 \pm 0,03$, que é característico do regime 3D-XY [23].

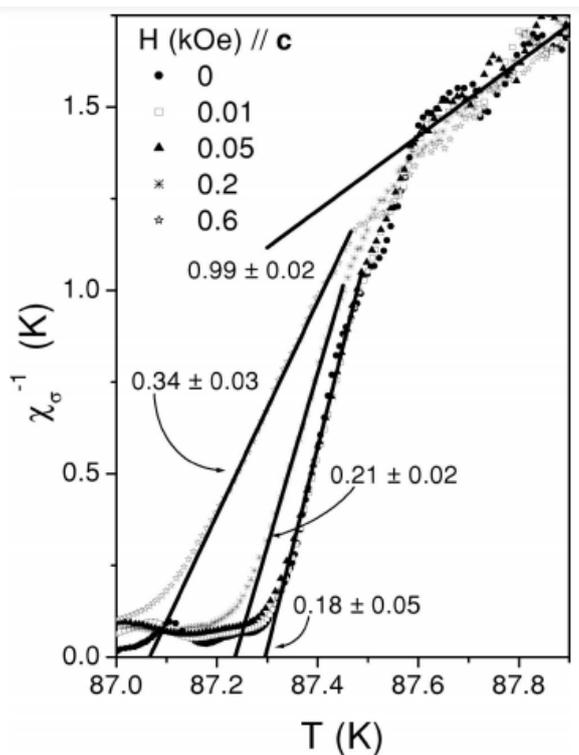


Figura 2.22 - Gráfico de χ_{σ}^{-1} em função de T , para um monocristal de $YBa_2Cu_{2.97}Zn_{0.03}O_{7-\delta}$, onde $H//c$. Os valores de campo magnético aplicado e os valores dos expoentes das FT, encontram-se indicados na legenda.

Fonte: [23]

2.3.4 Efeitos da Substituição Parcial do Cu por Mg

O átomo de Mg pertence ao grupo dos alcalinos terrosos. Os elementos deste grupo tendem a perder dois elétrons do seu último nível, tornando-se um cátion com valência +2. O Mg tende a substituir o átomo de Cu pois o seu raio iônico ($r = 0.73 \text{ \AA}$) apresenta valor próximo ao do raio iônico do Cu ($r = 0.75 \text{ \AA}$), isto explicaria porque ele não substitui preferencialmente o átomo de Ba , divalente, uma vez que este possui raio iônico bem maior ($r = 1,34 \text{ \AA}$) [199]. Nos próximos parágrafos serão descritos alguns dos aspectos gerais dos efeitos da substituição parcial do Cu por Mg no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

2.3.4.1 Propriedades Estruturais

Quanto aos limites de solubilidade do Mg no composto $YBa_2Cu_{3-x}Mg_xO_{7-\delta}$, Tiernan e col. [199], Raffo e col. [200] e Figueras e col. [201] relatam valores em torno de 1,5%, 2,5% e 4%, respectivamente. De acordo com Figueras e col. [201,202] o Mg substitui parcialmente

os átomos de Cu localizados nos planos de condução sendo que para concentrações acima de 5% fases espúrias a fase Y-123 começam a se formar [199–201].

No que tange ao comportamento dos eixos cristalográficos, Raffo e col. [200], por meio de estudos de difração de raios-X, não observaram variação significativa dos parâmetros a e b em relação aos valores observados para esses no $YBa_2Cu_{3-x}Mg_xO_{7-\delta}$, o que mantém o caráter ortorrômbico do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Por outro lado, quanto ao comportamento do parâmetro de rede c , eles verificaram uma significativa redução e tendência à saturação em função do aumento da quantidade de Cu substituída por Mg , conforme pode ser visto na figura 2.23.

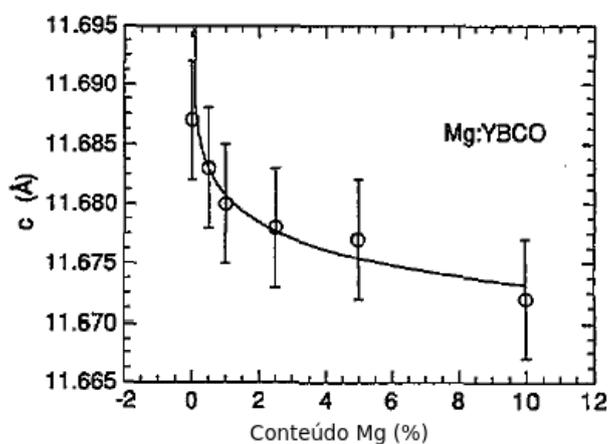


Figura 2.23 - Variação do parâmetro de rede c em função do conteúdo de Mg para amostras policristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$.

Fonte: [200].

De acordo com o autor [200], essa redução do eixo cristalográfico c se dá devido à diferença nos tamanhos dos raios iônicos do Cu^{2+} ($r_{Cu^{2+}} = 0.75 \text{ \AA}$) e Mg^{2+} ($r_{Mg^{2+}} = 0.73 \text{ \AA}$). Ainda, segundo Raffo [200], não foi observada uma mudança significativa no conteúdo de oxigênio, $(7 - \delta)$ na célula unitária em relação ao valor desse parâmetro observado para sistema não dopado.

De acordo com a figura 2.23, a saturação do valor do eixo c ocorria, aproximadamente, em torno de 2,5%, valor coincidente ($x > 0,075$) ao surgimento de fases espúria a fase Y-123. Este valor, provavelmente, marca o limite da solubilidade do Mg no composto $YBa_2Cu_{3-x}Mg_xO_{7-\delta}$ [200].

Por outro lado, Figueras e col. [201] verificaram uma progressiva redução da anisotropia planar (γ^{-1}) do composto $YBa_2Cu_{3-x}Mg_xO_{7-\delta}$ em função de x , conforme pode ser verificado na figura 2.24 [202].

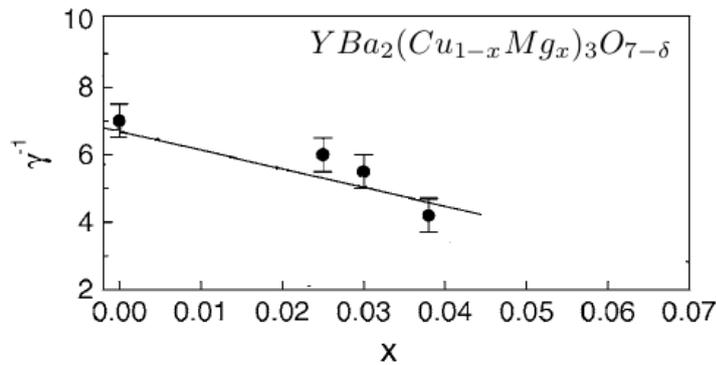


Figura 2.24 - A dependência do parâmetro de anisotropia, γ^{-1} em função do conteúdo de $Mg(x)$ para amostras policristalinas de $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$.

Fonte: Adaptada da referência [202].

2.3.5 O Comportamento e o Mecanismo de Supressão de T_C

Quanto ao comportamento de T_C , no composto $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$, Tiernan e col. [199], Raffo e col. [200] e Figueras e col. [201] encontraram que esse decresce linearmente em função do aumento da concentração de Mg , a uma taxa de $dT_C/d(\%Mg) = -14K/(\%Mg)$, $dT_C/d(\%Mg) = -11K/(\%Mg)$ e $dT_C/d(\%Mg) = -12K/(\%Mg)$, respectivamente. Esse comportamento linear por parte desta taxa só é observado para baixas concentrações de Mg ($> 2, 5\%$), conforme pode ser observado na figura 2.25.

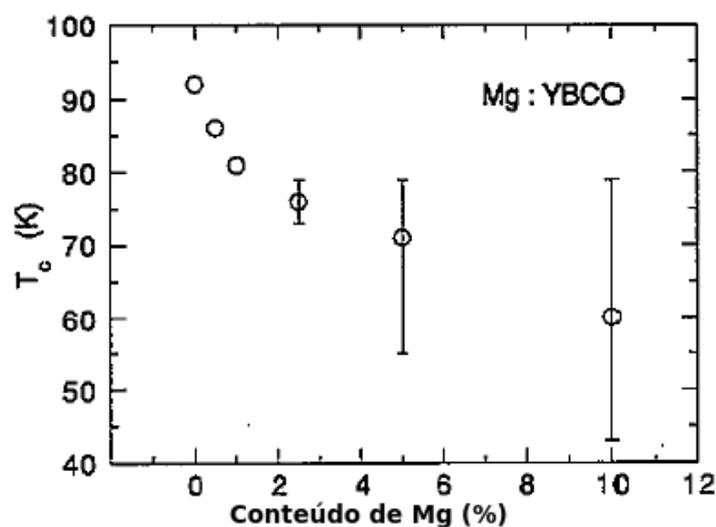


Figura 2.25 - Variação da T_C em função do contde Cu substituído por Mg no composto $YBa_2Cu_{3-x}Mg_xO_{7-\delta}$.

Fonte: [200].

Em relação a supressão do mecanismo supercondutor no composto $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$, assim como observado no composto $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$, apesar das fortes diferenças na estrutura eletrônica e tamanho iônico do Zn e do Mg , o caráter não magnético do átomo de Mg prepondera sobre os aspectos estruturais e eletrônicos no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, provavelmente sendo responsável pelo decréscimo de $T_C(x)$ [200, 201]. Assim, de acordo com Raffo e col. [200] a supressão de $T_C(x)$ ocorre devido a efeitos de quebra dos pares de Cooper.

3 Técnicas Experimentais

Neste capítulo serão descritas as técnicas e procedimentos adotados nas diferentes etapas experimentais deste trabalho. Em particular, serão descritas a síntese, a caracterização estrutural, a preparação das amostras para as medidas elétricas e magnéticas bem como os equipamentos e os procedimentos utilizados para o manuseio e a realização das mesmas.

3.1 Crescimento das amostras

Os monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0,01$; $0,05$ e $0,10$), $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{2,97}Ni_{0,03}O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}Mg_{0,03}O_{7-\delta}$ foram crescidos pela técnica de auto-fluxo (“flux-growth”) [203–205]. Esta técnica é caracterizada pelo emprego em excesso da quantidade de alguns reagentes na estequiometria inicial com objetivo de que esse atue como fluxo extra para a nucleação e crescimento dos monocristais. No caso do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a estequiometria é a $YBa_4Cu_{10}O_{7-\delta}$ e os reagentes empregados em excesso são o $BaCO_3$ e o CuO .

Os óxidos e carbonatos utilizados, seguidos do grau de pureza, empregados no crescimento dos monocristais estudados foram os seguintes: Y_2O_3 (99,999%), $CaCO_3$ (99,999%), $BaCO_3$ (99,999%), CuO (99,999%), $Au_2H_2O_4$ (99,95%), ZnO (99,995%), MgO (99,95%) e NiO (99,95%). Na primeira etapa os reagentes citados passaram separadamente por um tratamento térmico a 300 °C, durante 3 horas, com o objetivo de eliminar qualquer umidade eventualmente presente. Logo após, os reagentes selecionados foram dimensionados, com auxílio de uma balança com precisão de (0,01mg), num montante de 5g de acordo com a estequiometria desejada. Esse montante, então foi acomodado no interior de um almofariz de ágata e foi então misturado e macerado até que o resultado desse processo resultasse numa mistura de coloração homogênea.

A mistura resultante do processo anterior foi então compactada sobre uma das laterais de um cadinho retangular de zircônia, estabilizada com ítrio, o qual foi posicionado no interior de um forno, tipo mufla (tipo bandeja), e foi inclinado em aproximadamente 20° em relação à parte inferior do forno. A mistura foi concentrada na parte mais elevada do cadinho, onde tomou-se o cuidado que a mesma não ficasse exposta diretamente à radiação térmica, proveniente dos resistores do forno, atenuando desta forma, a evaporação prematura e excessiva do montante do material ocorra precipitadamente durante algumas das etapas do ciclo térmico de crescimento.

3.1.1 Tratamento Térmico

A figura 3.1 ilustra o ciclo térmico adotado para o crescimento dos monocristais [80].

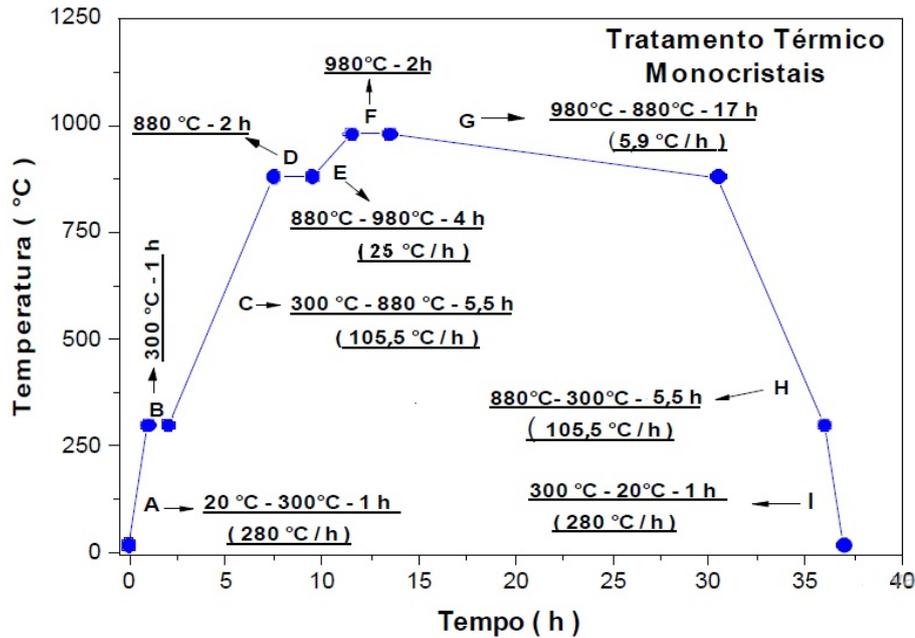


Figura 3.1 - Representação esquemática do ciclo de tratamento térmico empregado para o crescimento dos monocristais desse trabalho.

Inicialmente a temperatura foi elevada até 300 °C (etapa A), permanecendo então por 1h nesta temperatura (etapa B) com o propósito de promover a eliminação de provável umidade adquirida durante o processo de pesagem e maceração. Na etapa C a temperatura no interior do forno foi elevada de 300 °C a 880 °C, a uma taxa de 105,5 °C/h. Nessa etapa ocorreu a queima total dos carbonatos presentes na mistura, razão pela qual a temperatura foi mantida estabilizada em 880 °C, por 2 h (etapa D). A lenta elevação da temperatura a uma taxa de 25 °C/h, na etapa E de 880 °C para 980 °C, proporcionou a formação inicial do fluxo de $BaO - CuO$ saturado de Y_2O_3 e demais reagentes empregados como dopantes.

Na etapa F, a temperatura permaneceu estabilizada em 980 °C, por duas horas. Nesta etapa ocorre a chamada dissolução iônica, onde o BaO e o CuO comportam-se como solventes e o Y_2O_3 e os dopantes são os solutos. A formação da solução saturada ocorreu à medida que a mesma escorreu para a parte inferior do cadinho conjuntamente com o fluxo de $CuO - BaO$. A temperatura na etapa G foi resfriada lentamente a uma taxa de 5,9 °C/h, de 980 °C para 880 °C. Nesta etapa ocorreu a evaporação parcial do fluxo e o surgimento dos centros de nucleação os quais são precursores aos monocristais a serem crescidos.

Na etapa H a temperatura foi reduzida de 880 °C para 300 °C a uma taxa de 105,5 °C/h para que a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica e a absorção de oxigênio

pela estrutura ortorrômbica dos monocristais ocorra de maneira otimizada em ambos os processos. Finalmente a temperatura foi reduzida a uma taxa de 280 °C/h (etapa I) até que a temperatura ambiente fosse atingida.

Os monocristais crescidos apresentam a forma de pequenas plaquetas retangulares. Na figura 3.2(a) é apresentada a imagem do cadinho contendo o fluxo e os monocristais (pontos brilhantes) que são extraídos mecanicamente do fluxo. A figura 3.2(b) mostra a imagem de um monocristal típico obtido a partir da técnica de auto-fluxo.

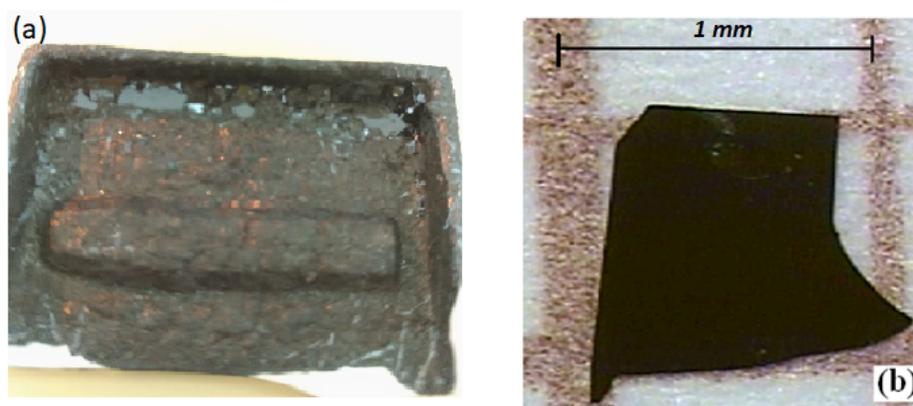


Figura 3.2 - Imagem (a), cadinho com o fluxo excedente da mistura e os monocristais (pontos brilhantes) crescidos após o ciclo térmico representado esquematicamente na figura 3.1 ter sido aplicado. A imagem (b) é referente a um dos monocristais de $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

3.1.2 Oxigenação dos Monocristais

Os monocristais obtidos, a partir da técnica de auto-fluxo, são deficientes em oxigênio, apresentando assim, um baixo valor de T_C . Desta forma, com o propósito de otimizar o valor de T_C das amostras obtidas, essas foram submetidas a um processo térmico adicional de oxigenação, descrito a seguir.

Os monocristais selecionados foram encapsulados entre duas pastilhas policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As amostras encapsuladas foram acondicionadas em um cadinho de alumina de formato apropriado para acomodar o arranjo. O conjunto então foi colocado no interior de um tubo de quartzo e foi mantido sobre a pressão de 1 atm de gás oxigênio ultra puro. Este procedimento proporciona a efetivação de uma atmosfera homogênea de oxigênio em torno da superfície dos monocristais.

As etapas do ciclo térmico empregado na oxigenação dos monocristais é ilustrado na figura

3.3.

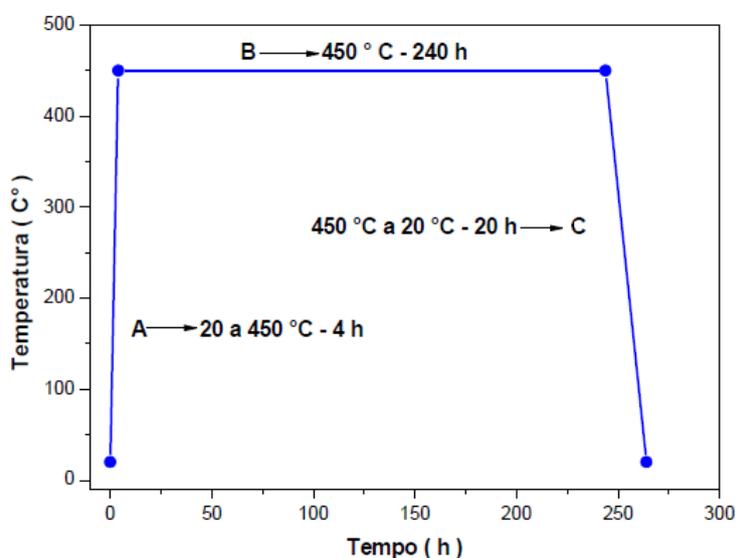


Figura 3.3 - Representação esquemática do ciclo térmico empregado durante o processo de oxigenação dos monocristais [52].

Inicialmente a temperatura foi elevada de ambiente até 450 °C a uma taxa de 112,5 °C/h (etapa A). Os monocristais permaneceram nesta temperatura durante 240 h (etapa B), onde ocorre a oxigenação dos mesmos. Na etapa C, a temperatura foi reduzida até a temperatura ambiente, a uma taxa de 21,5 °C/h.

3.2 A Técnica de difração de Raios-X

Os monocristais, aqui estudados, tiveram suas estruturas cristalográficas analisadas por meio da técnica de difração de raios-X, utilizando-se de um difratômetro da marca Siemens, localizado no Instituto de Física da UFRGS, o qual faz uso de radiação $CuK\alpha$, ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54178\text{\AA}$).

O esquema geral resumido das etapas da técnica de difração de raios-X e seus principais elementos são mostrados esquematicamente na figura 3.4.

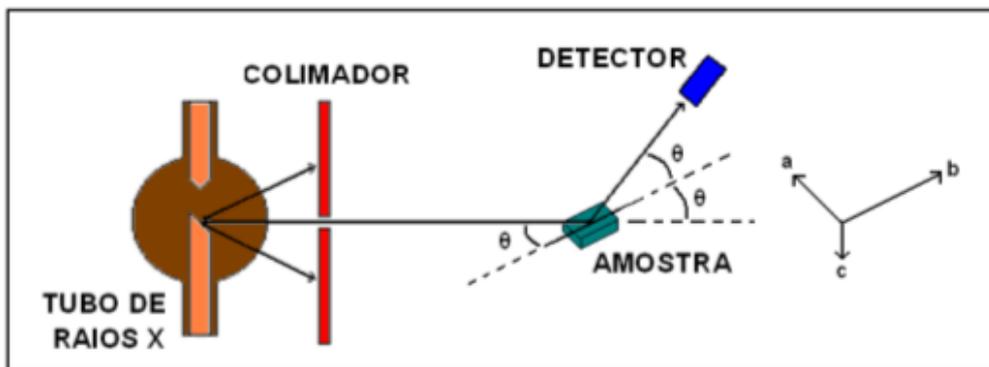


Figura 3.4 - Representação esquemática, básica dos principais elementos e etapas da técnica de difração de raios-X.

Fonte: [206].

De acordo com a figura 3.4, o tubo emite feixes de raios-X, os quais passam por um colimador e na sequência incidem na superfície da amostra mantendo um determinado desvio angular em relação ao plano desta. No instante em que os feixes de raios-X incidem através da estrutura planar da amostra estes são difratados e detectados pelo detector. A diferença de caminho óptico entre estes raios deve ser igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda (λ) para que os feixes difratados estejam em fase ao serem detectados pelo detector.

A caracterização cristalográfica do parâmetro de rede c das amostras monocristalinas ocorreu através da incidência da radiação $CuK\alpha$ ao longo do plano ab dos monocristais. O difratograma de raios-X foi determinado para variações angulares de 2θ situadas entre $20^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ para incrementos angulares de $0,05^\circ$. O parâmetro de rede c foi determinado a partir da aplicação da equação 3.1 [207]:

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

onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda de radiação incidente, d é a distância entre os planos de difração e θ é o ângulo de incidência. Assim, aplicando os resultados encontrados na equação 3.1 na expressão 3.2,

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

é possível calcular os valores dos parâmetros de rede. Na equação 3.2, h , k e l são os índices de Miller e a , b e c são os parâmetros de rede do material [207]. Deste modo foi

possível calcular o valor médio do parâmetro de rede c das amostras estudadas.

3.3 Microscopia de Luz Polarizada (MLP)

O microscópio óptico de luz polarizada empregado neste trabalho é constituído basicamente por [208, 209]:

- um tubo óptico;
- um conjunto lentes convergentes denominadas: objetiva e ocular;
- dois polarizadores: um posicionado na região de luz antes da amostra e um analisador (segundo polarizador), colocado no caminho óptico entre a lente objetiva e a ocular.

A luz polarizada interage com a lente objetiva e logo após incide sobre a superfície da amostra. A partir daí, o feixe de luz refletido passa pelo analisador e é projetado na lente ocular, onde ocorre a captação e formação da imagem.

O uso do microscópio de luz polarizada (MLP), permite a identificação de defeitos mesoscópicos, tais como domínios e direção dos planos de maclas. Esta técnica também permite a determinação das dimensões das amostras, uma vez que é possível obter-se conjuntamente as imagens das amostras e de uma escala métrica padrão, conforme ilustrado na figura 3.5.

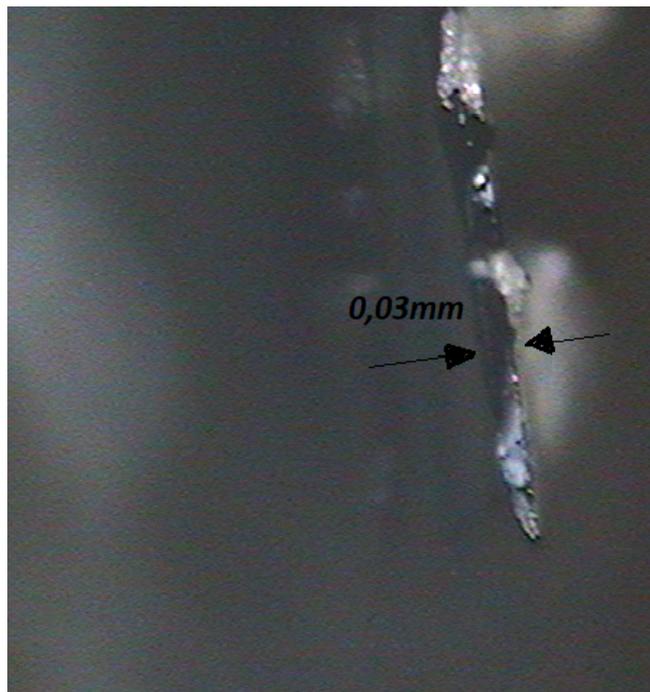


Figura 3.5 - Imagem obtida através da técnica de MLP onde a espessura de um monocristal $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$ é quantificada.

O MLP utilizado para a obtenção de imagens das amostras foi um instrumento da marca Olympus Bx53, que se encontra localizado no Laboratório de Supercondutividade de Magnetismo da UFRGS.

3.4 A Técnica de Magnetização DC

Os monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}M_{0,03}O_{7-\delta}$ ($M=Au, Zn, Mg$ e Ni) tiveram o comportamento das suas magnetizações de “zero field cooling” $M_{ZFC}(T)$ e “field cooled cooling” $M_{FCC}(T)$ caracterizadas em função da temperatura para campos magnéticos constantes aplicados de até $50kOe$ paralelamente ao eixo c . No restante desta seção serão detalhados o equipamento, a logística e os procedimentos experimentais empregados nestas caracterizações.

3.4.1 Medidas de Magnetização DC

O equipamento empregado na caracterização destas medidas foi o magnetômetro de SQUID (Superconducting Quantum Interferometer Device) do modelo MPMS (Magnetic Properties Measurements System), fabricado pela empresa Quantum Design (QD) [210]. O equipamento permite que as medidas $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ ocorram em um intervalo de temperatura compreendido entre 1,9K a 400K, com precisão de até 0,02K. Os valores

de campo magnético aplicado podem chegar até 50 kOe, com uma precisão de décimos de Oe. O momento magnético pode ser determinado com até $5 \cdot 10^{-7}$ emu de precisão.



Figura 3.6 - Magnetômetro de SQUID: a imagem da à esquerda corresponde a etapa criogênica, a da parte central corresponde ao sistema de controle do equipamento e à da direita corresponde ao módulo onde é instalada a amostra e são efetuadas as medidas.

Fonte: [210].

O magnetômetro de SQUID é constituído basicamente de duas partes distintas: a criogênica e a eletrônica, conforme mostrado na figura 3.6. Mais detalhes do sistema podem ser obtidos na referência [210].

3.4.2 Instalação das amostras

O porta amostra empregado nas medidas de magnetização dc é constituído pelo conjunto dos seguintes itens: canudo plástico, disco de teflon e graxa de vácuo. A amostra é fixada na superfície do disco de teflon por meio da graxa de vácuo, o disco contendo a amostra é colocado no interior do canudo plástico, sendo ajustado em uma posição previamente definida, no interior desse, conforme ilustra a figura 3.7.



Figura 3.7 - Porta-amstras (disco de teflon com amostra e tubo cilíndrico) preparado para a aplicação de campo magnético ao longo do eixo cristalográfico c de um monocristal.

Fonte: [211].

Em particular, o arranjo ilustrado na figura 3.7 é empregado para as medidas de magnetização dc, nas quais o campo magnético aplicado encontra-se direcionado ao longo do eixo c do monocristal, ou seja, em outras palavras, ao longo da direção a qual corresponde a menor dimensão geométrica da amostra.

É importante destacar que a contribuição magnética, em função da temperatura, do porta-amstras foi medido e descontada da magnetização total medida para o conjunto porta-amstras e amostra.

3.4.3 Procedimentos para as Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização em função da temperatura com a aplicação de campo magnético constante foram realizadas segundo os protocolos $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$. O protocolo $M_{ZFC}(T)$ consiste em resfriar a amostra em campo nulo, a partir de $T > T_C$ até uma determinada temperatura $T < T_C$. Na sequência, na temperatura $T < T_C$, um campo magnético fixo, cujo o valor foi previamente selecionado, é aplicado. Realiza-se então a medida do momento magnético em função da temperatura da amostra a medida em que esta é aquecida, até que uma temperatura acima de T_C seja atingida. A taxa de variação da temperatura empregada nas medidas nesse procedimento variou de 0,02 até 0,4 K/min.

No procedimento $M_{FCC}(T)$, a amostra é resfriada, na presença de um campo magnético fixo, a partir de $T > T_C$ até que uma determinada temperatura $T < T_C$ seja atingida. De preferência, as medidas $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ ocorrem em sequência, com a adoção das mesmas temperaturas final e inicial e mesma taxa de variação de temperatura. O

momento magnético, em função da temperatura, é medido no procedimento $M_{FCC}(T)$ durante o resfriamento da amostra na presença do mesmo valor de campo magnético aplicado durante o protocolo $M_{ZFC}(T)$.

Os campos magnéticos foram aplicados paralelamente e perpendicularmente ao eixo c dos monocristais. As medidas de magnetização ocorreram com o uso do módulo de medidas DC do SQUID. Nesta configuração a amostra é excursionada ao longo da direção vertical em uma amplitude não superior a $\pm 2\text{cm}$, tendo o centro da bobina de campo magnético como referencial. A variação não inferior a $\pm 2\text{cm}$ assegura a homogeneidade do campo magnético aplicado sobre a amostra, segundo os fabricantes [210]. Por outro lado, a contribuição de campo magnético residual, proveniente da geração de diferentes valores de campo magnético pelas bobinas supercondutoras, foi anulada [41].

3.5 Medidas de Magnetoresistividade Elétrica

Neste item descreve-se o processo de implementação de contatos elétricos nos monocristais, bem como os equipamentos, procedimentos e técnicas experimentais empregados durante a realização das medidas de magnetoresistividade elétrica realizadas para as análises do comportamento na magnetocondutividade elétrica.

3.5.1 Implementação dos Contatos Elétricos

Para as medidas de resistividade elétrica foi utilizada a técnica usual das quatro pontas [12, 41], cuja configuração para os contatos elétricos para corrente elétrica e diferença de potencial elétrico, em função da geometria da amostra é ilustrada pela figura 3.8 [52]. A corrente nominal I é injetada nos terminais 1 e 4 e a densidade de corrente \vec{J} é transportada através da área transversal da amostra (A). A medida da diferença de potencial elétrico (ddp) (V_{23}) é medida entre os terminais 2 e 3, os quais distam l entre si [52].

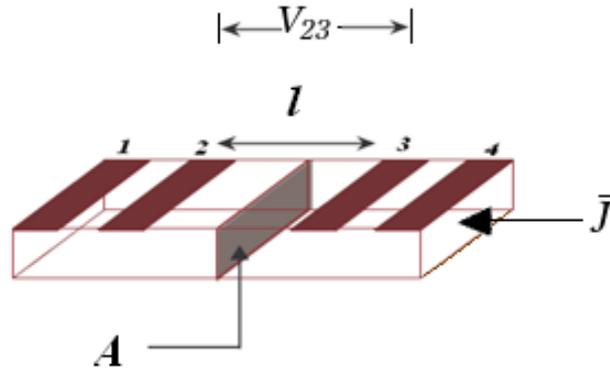


Figura 3.8 - Configuração dos contatos elétricos para as medidas de magnetoresistividade elétrica. A corrente é injetada através dos terminais 1 e 4, e a leitura da ddp na amostra é feita nos terminais 2 e 3 [52]. Os parâmetros l e A são, respectivamente, a distância entre os contatos V_{23} e a área A da seção transversal da amostra através da qual \vec{J} é transportada.

A resistividade ρ é determinada a partir da aplicação equação 3.3 [12, 41]:

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (3.3)$$

onde $R = V/I$ é a resistência elétrica obtida diretamente da medida. Na tabela 3.1 são apresentados os valores de A , l , I e J para os monocristais $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$ empregados nas medidas de magnetocondutividade elétrica.

Tabela 3.1 - Valores da A , l e V_{23} para os seguintes monocristais

Amostra	A (mm^2)	l (mm)	I (mA)	J (mA/cm^2)
$Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	1,1	0,53	0,5	45,4
$YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$	1,7	0,53	1,0	58,8

Anteriormente a fixação dos contatos elétricos, as amostras tiveram a suas superfícies limpas através da imersão em acetona em banho de ultrassom por aproximadamente cinco minutos. Na sequência, foram depositados sobre a superfície das amostras quatro trilhas estreitas e paralelas de cola prata, dispostas ao longo do plano ab dos monocristais, conforme esquematizado na figura 3.8. Logo após, a amostra foi levada ao forno e foi submetida a uma temperatura de 250 °C. Este procedimento propicia melhor secagem e consequentemente aderência da cola prata à superfície das amostras, reduzindo assim a resistência elétrica dos contatos. Posteriormente, fios de cobre foram fixados com cola-

prata às trilhas de prata existentes na superfície da amostra. Na sequência, a amostra com os contatos fixados foi levada ao forno a 120 °C por 1h para efetivar a aderência da cola-prata ao fio de Cu com a superfície do contato elétrico.

Na figura 3.9 temos a imagem em (a) do monocristal com as trilhas de cola prata implementadas e em (b) amostra com a fiação dos contatos elétricos para I e V devidamente fixados. Na figura 3.9(a), a amostra encontra-se sobre um folha de papel milimetrado, fornecendo aproximadamente uma estimativa da dimensão empregada na implementação de contatos elétricos em monocristais.

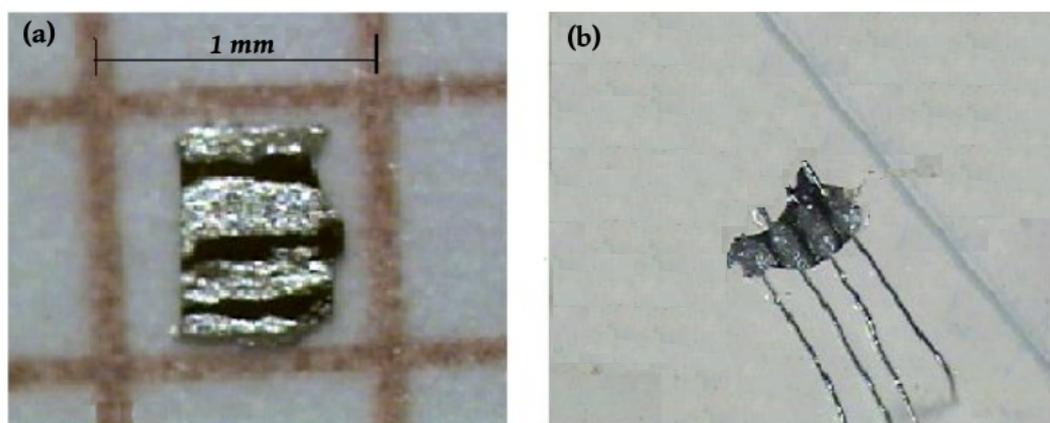


Figura 3.9 - (a) Monocristal com as trilhas de cola prata implementadas e (b) amostra com a fiação correspondente aos contatos elétricos I e V devidamente instalados.

3.5.2 O Resistômetro AC

As medidas de magnetoresistividade foram realizadas por meio da técnica de resistividade AC . O aparato utilizado nas medidas é constituído basicamente por um resistômetro- AC semi-automatizado. Ele é capaz de operar em um intervalo de temperaturas entre 60 e 300 K. Uma densidade de corrente elétrica variando entre $45 \text{ mA/cm}^2 < J < 59 \text{ mA/cm}^2$, fornecida por uma fonte AC de 27 Hz foi aplicada ao longo do plano ab das amostras pesquisadas. O valor da ddp AC gerado pela mesma foi amplificado em até 100 vezes por um transformador de baixo ruído. O sistema de medidas realiza a leitura de um valor para a ddp de compensação devido a ddp gerada por uma resistência ajustável mediante uma década resistiva automática (Década automática). Este valor de compensação ajustado em fase, atua como referência pré-estabelecida para a comparação dos valores de resistividade. Maiores detalhes sobre o arranjo experimental dos equipamentos empregados, bem como a própria logística empregada nas medidas são fornecidas na referência [41].

O sistema de criogenia consiste basicamente de um criostato composto por dois “dewars”, um externo e outro interno. O “dewar” externo é fabricado em material inox e é utilizado como reservatório de nitrogênio líquido. Já o “dewar” interno é feito de vidro e serve para armazenar hélio líquido. Como as amostras estudadas neste trabalho apresentam um T_C acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido ($T \approx 77K$) e os valores de campo aplicado são baixos ($H \leq 0,5 kOe$), utilizou-se apenas nitrogênio líquido inserido no “dewar” de vidro. No interior do “dewar” de vidro, situa-se um anticriostato de parede dupla de inox instalados à vácuo, onde no interior da parede interna localiza-se a cana da amostra juntamente com o aquecedor e sensores de temperatura. Durante o processo de medidas, o anticriostato de inox foi mantido em vácuo constante, isolando assim termicamente o sistema do ambiente. Na extremidade inferior do anticriostato está localizado o solenoide, responsável pela geração de campo magnético (bobina). Este solenoide é capaz de gerar campos magnéticos de até $1kG$.

3.5.3 O Procedimento de Medida

Para obter o comportamento da resistividade elétrica no estado normal das amostras, foram realizadas medidas de $\rho(T)$ em campo magnético nulo desde a temperatura ambiente até que o valor de $\rho(T)$ atingisse zero, ou seja, em temperaturas $T \ll T_C$. As medidas de $\rho(T)$ em função do campo magnético aplicado foram realizadas segundo a prescrição *FCC*, discutida na seção 3.4.3, uma vez que através da mesma, obtêm-se um estado de quase equilíbrio, do ponto de vista termodinâmico para o comportamento da resistividade da amostra em função da temperatura $T < T_C$ [41].

As medidas foram realizadas com taxas de variação da temperatura entre $2K/h$ e $1K/h$, com precisão de leitura entre $1 - 2mK$ [41]. Isso permite a obtenção de curvas de resistividade elétrica com pontos em intervalos de temperatura de até $0,01K$, o que justifica o emprego deste equipamento para estas medidas [41].

Valores de campo magnético entre $0 \leq H \leq 0,5 kOe$ foram aplicados ao longo do plano ab dos monocristais ($H//ab$) e ao longo do eixo cristalográfico c ($H//c$), sendo que a densidade de corrente elétrica entre $45 mA/cm^2 < J < 59 mA/cm^2$ fornecida por uma fonte AC de 27Hz, foi aplicada ao longo do plano ab das amostras ($J//ab$) para ambas as configurações de H aplicado.

3.6 Medidas de Efeito Hall

Nesta seção serão descritos os procedimentos de implementação dos contatos elétricos e medidas de efeito Hall a partir da realização de medidas de magnetoresistência elétrica em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas previamente selecionadas.

3.6.1 O Equipamento

As caracterizações das medidas de efeito Hall foram realizadas numa plataforma comercial PPMS (“Physical properties Measurements System ”), modelo 6000 da Quantum Design, localizado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS.

Neste equipamento é possível realizar medidas para temperaturas entre $2K$ a $400K$, com campos magnéticos aplicados entre $-90 kOe$ à $90 kOe$. As medidas de transporte elétrico foram realizadas empregando o módulo de transporte Resistividade DC [41]. Através do emprego desse módulo é possível variar a corrente elétrica aplicada nominalmente entre $5 nA$ à $5 mA$ e a detecção da diferença de potencial é realizada com sensibilidade de até $20 nV$.

A imagem do equipamento é apresentada na figura 3.10. O equipamento PPMS é composto de três partes principais: criogênica, controladores e módulos opcionais. A parte criogênica é formada por um criostato super-isolado contendo hélio líquido. Mais detalhes do equipamento PPMS, podem ser obtidas na referência [212].



Figura 3.10 - Equipamento PPMS (Physical Properties Measurements System), modelo 6000, da Quantum Design: à esquerda, os módulos opcionais e controladores e, à direita, a parte criogênica.

Fonte: adaptada de [212].

Neste equipamento é possível medir, dependendo das dimensões, até três amostras simultaneamente. As amostras são instaladas em um porta amostra chamado de “puck”, o qual é destacado na figura 3.11, onde dois monocristais preparados para medidas de resistência elétrica encontram-se instalados, sendo um deles destacado pela circulação em vermelho.



Figura 3.11 - Imagem de um monocristal com os contatos elétricos implementados e instalado no porta amostra (“puck”) do PPMS. Na imagem, para fins de identificação a amostra foi circulada em vermelho.

3.6.2 Instalação dos Contatos Elétricos

A disposição dos contatos elétricos nas amostras pesquisadas foram implementados ao longo do plano ab dos cristais segundo a disposição ilustrada na figura 3.12. Os procedimentos adotados para a aderência e adesão da cola e instalação da fiação elétrica foram os mesmos adotados em 3.5.1.

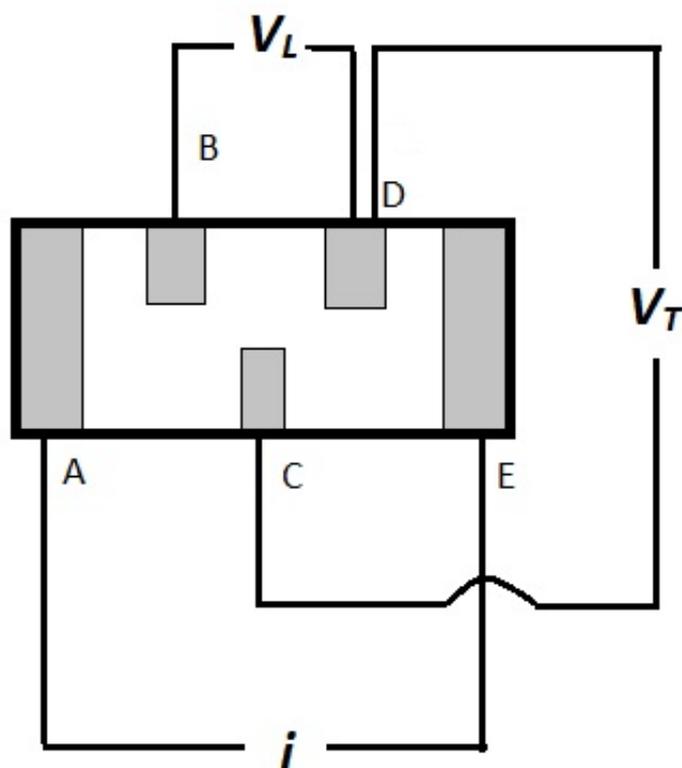


Figura 3.12 - Esquemática da configuração dos contatos elétricos para as medidas de resistividade Hall. A corrente elétrica (i) é injetada através dos terminais A e E e uma densidade de corrente \vec{J} é transportada através do plano ab das amostras, enquanto que entre os terminais B e D é medida a diferença de potencial longitudinal (V_L) e entre C e D a diferença de potencial transversal, V_T .

Nos terminais A e E é aplicada a corrente elétrica i , enquanto uma densidade de corrente elétrica \vec{J} é transportada ao longo do plano ab das amostras, sendo que os terminais B e D são responsáveis pela medida da diferença de potencial longitudinal (V_L), enquanto os terminais C e D são responsáveis pela medida da diferença de potencial transversal, V_T , em relação a direção da corrente elétrica aplicada entre os terminais A e E .

A configuração de medida representada pelo arranjo V_L é empregada para medidas de magnetoresistência elétrica [18] ao passo que a configuração de medida representada pelo arranjo V_T é empregado para medidas de efeito Hall [18, 213]. É importante destacar que os resultados referentes as medidas de magnetoresistência não serão tratadas neste trabalho. No que tange as medidas de efeito Hall, a configuração ideal seria aquela na qual os contatos elétricos C e D estivessem alinhados, no entanto, as pequenas dimensões apresentadas pelos monocristais, tornam praticamente impossível esse alinhamento. Na

figura 3.13 são apresentadas as imagens de dois monocristais empregados nestas medidas com as trilhas de cola prata implementadas, bem como o monocristal destacado na figura 3.11, onde além das “trilhas” de cola prata também apresenta a composição de toda a fiação elétrica empregada. Em particular, as amostras da figura 3.13 encontram-se sobre duas linhas consecutivas de uma folha pautada, ressaltando, dessa maneira o grau de dificuldades de manter alinhados os contatos elétricos C e D .

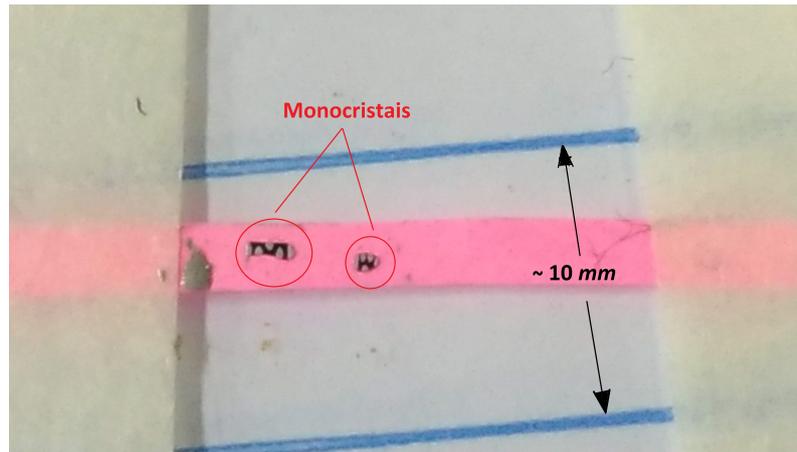


Figura 3.13 - Imagem de dois monocristais com as trilhas de cola prata dispostas conforme o esquema da figura 3.12, onde as amostras foram circulares para fim de destaque.

3.6.3 Procedimento de Medida

O módulo de resistividade elétrica DC, do PPMS foi empregado para a realização das medidas de magnetoresistividade elétrica, cujos resultados são empregados para a obtenção do comportamento do coeficiente Hall em função da temperatura, o qual será devidamente explicado na seção 4.3.2.

As medidas de magnetoresistividade elétrica ocorreram quando uma corrente nominal de $1mA$ foi injetada ao longo do plano ab ($i//ab$) e campos magnéticos com valores variando entre $-9T \leq \mu_0 H \leq 9T$ foram direcionados ao longo do eixo c das amostras ($H//c$), enquanto essas são mantidas em uma temperatura fixa T , onde $T > T_C$, ou especificamente, $T = 100K, 125K, 150K, 175K, 200K, 225K, 250K, 275K$ e $300K$, maiores detalhes serão fornecidos na seção 4.3.2.

4 Resultados Experimentais

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir da realização de medidas de magnetização e magnetoresistividade elétrica para as amostras monocristalinas supercondutoras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,01, 0,05$ e $0,10$) e $YBa_2Cu_{2,97}M_{0,03}O_{7-\delta}$ ($M = Au, Ni, Zn$ e Mg). O efeito proveniente dessas substituições químicas será analisado nas fases normal ($T > T_C$) e supercondutora ($T \leq T_C$) de algumas das propriedades elétricas e magnéticas do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Na fase supercondutora ($T \leq T_C$), esses efeitos foram caracterizados nos monocristais $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}M_{0,03}O_{7-\delta}$ ($M = Zn, Mg, Ni$ e Au) por meio de medidas de magnetização dc , onde o comportamento das flutuações termodinâmicas diamagnéticas em conjunto com a densidade de energia cinética de condensação foram estudados para campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo c ($H//c$) dos monocristais pesquisados, com intensidade variando entre $0,001 kOe$ e $50 kOe$.

Medidas de magnetocondutividade elétrica AC com $i//ab$, no limite de baixos campos magnéticos aplicados ($H \leq 0,5 kOe$) e baixa frequência ($\approx 37 Hz$), nas configurações $H \perp c$ e $H//c$, em conjunto com medidas de magnetoresistividade Hall, nas configurações $i//ab$ e $H//c$ enquanto $H \leq 90 kOe$ foram aplicados, foram as técnicas experimentais empregadas na caracterização dos efeitos das substituições químicas na fase normal ($T > T_C$) dos monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,01; 0,05$ e $0,10$) e $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$. Em particular, esses efeitos foram estudados por meio da análise do comportamento do regime de flutuações termodinâmicas críticas na condutividade dos monocristais de $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$ e por meio do comportamento do coeficiente Hall, em função da temperatura, nas amostras $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,01; 0,05$ e $0,10$).

A apresentação dos resultados terá início na próxima seção, onde os resultados referentes a caracterização da estrutura e da transição supercondutora dos monocristais pesquisados serão apresentados e discutidos. A técnica de difração de raios-X foi empregada para a caracterização da estrutura, ao passo que as medidas de magnetização dc e resistividade elétrica ac , as quais serão apresentadas na seção 4.3.1, por razão de conveniência, foram empregadas na caracterização da transição supercondutora.

4.1 As Caracterizações Estruturais e da Transição Supercondutora

Na tabela 4.1, encontram-se listadas as amostras estudadas bem como a nomenclatura com a qual essas serão tratadas a partir de agora no texto. A coluna dedicada ao volume apresenta os valores desse para as amostras empregadas nos estudos da magnetização. O

volume foi determinado a partir da aplicação do método descrito na seção 3.3.

Tabela 4.1 - Identificação das amostras pesquisadas neste trabalho bem como dos seus respectivos volumes.

Amostra	Nomeclatura	Volume (cm^3)
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	MY	$1,4 \cdot 10^{-5}$
$YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$	MAu	$8,4 \cdot 10^{-6}$
$YBa_2Cu_{2,97}Ni_{0,03}O_{7-\delta}$	MNi	$1,7 \cdot 10^{-5}$
$YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$	MZn	$4,8 \cdot 10^{-5}$
$YBa_2Cu_{2,97}Mg_{0,03}O_{7-\delta}$	MMg	$6,7 \cdot 10^{-5}$
$Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	MCa1	-
$Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	MCa5	-
$Y_{0,90}Ca_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	MCa10	-

Estas, a partir de agora, serão referenciadas no texto como *MY*, *MAu*, *MNi*, *MZn*, *MMg*, *MCa1*, *MCa5* e *MCa10*, respectivamente.

4.1.1 Difração de Raios-X: O Parâmetro Cristalográfico c

As figuras 4.1 e 4.2 apresentam o difratograma de raios-X obtidos para os monocristais pesquisados, no intervalo angular $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. Os detalhes referentes aos procedimentos experimentais adotados bem como o equipamento empregado na obtenção desse, encontram-se especificados na seção 3.2.

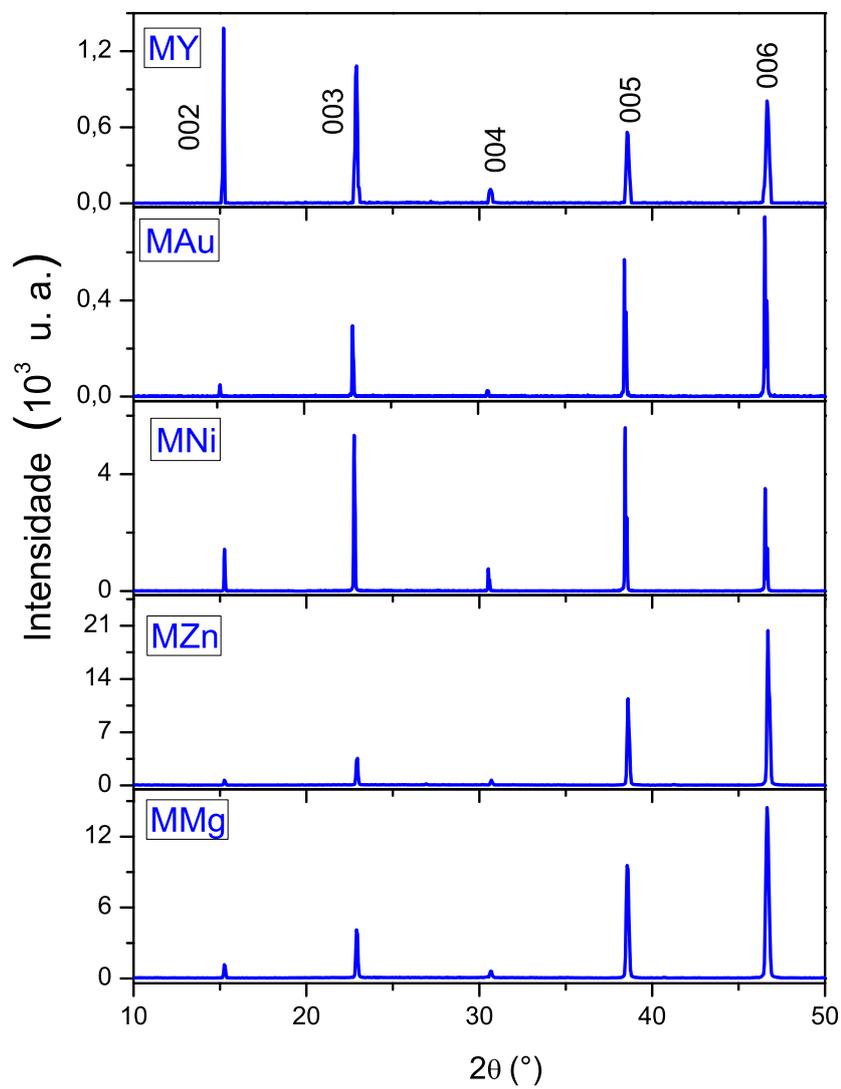


Figura 4.1 - Difratoogramas de raios-X para os monocristais de MY, MAu, MNi, MZn e MMg quando o intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ foi empregado para a incidência de radiação $CuK\alpha$.

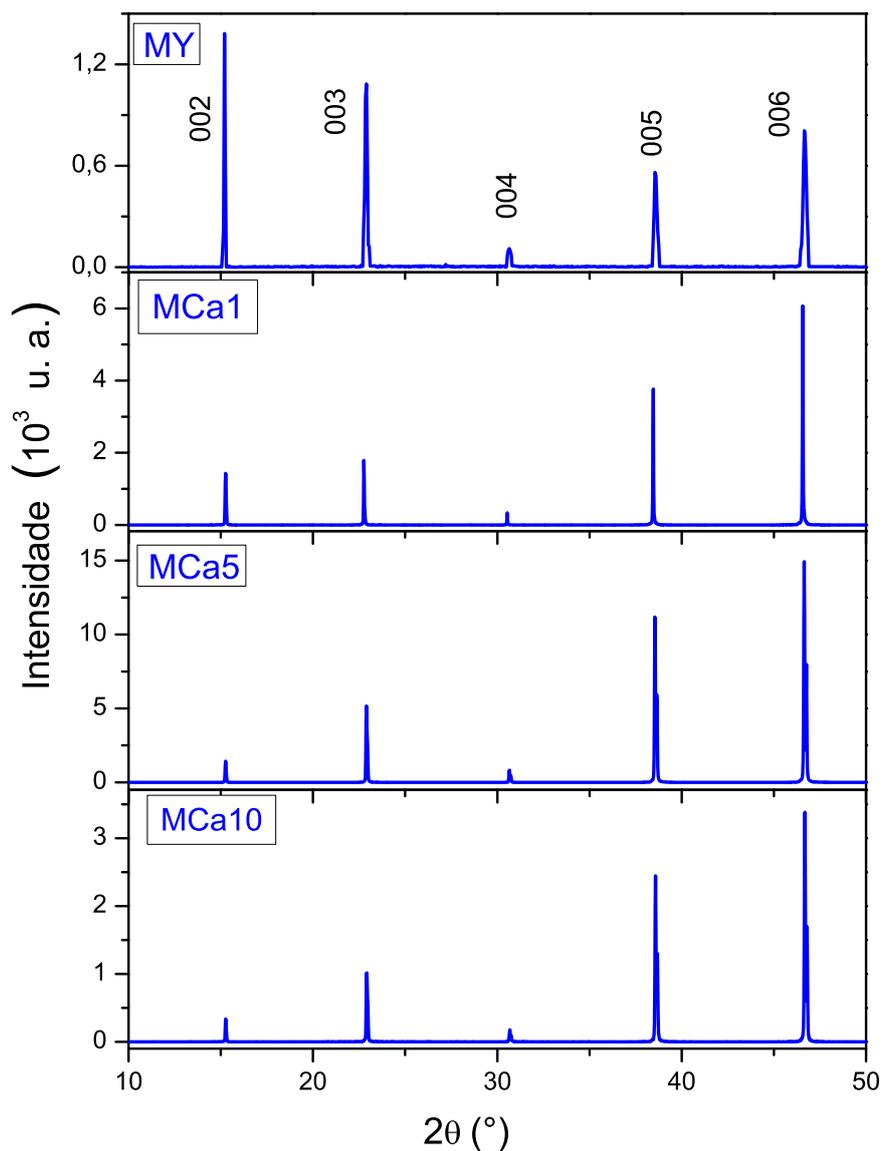


Figura 4.2 - Difratoogramas de raios-X para os monocristais de MY, MCa1, MCa5 e MCa10 quando o intervalo $10^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ foi empregado para a incidência de radiação $CuK\alpha$.

Analisando a disposição angular dos máximos de intensidade, identificadas no difratograma, para as amostras pesquisadas, observa-se apenas a presença das linhas $[00l]$, onde $l = 1, 2, 3, \dots$. Esta disposição, em particular, indica que a superfície dos monocristais pesquisados está orientada paralelamente ao plano cristalográfico ab desses. A posição angular dos máximos observados está relacionada ao respectivo plano de difração correspondente.

Além de evidenciar que a orientação cristalográfica das amostras pesquisadas obtidas é a esperada para um monocristal, a disposição angular dos difratogramas, fornecidos nas figuras 4.1 e 4.2, segundo a precisão experimental fornecida pela técnica, mostram também que as concentrações e dopantes empregados não resultaram na formação de fases cristalográficas espúrias a fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [41, 214].

O valor médio do parâmetro de rede c (\bar{c}) foi determinado a partir da aplicação do método especificado na seção 3.2, onde a identificação dos valores de 2θ correspondentes as linhas $[00l]$, destacadas nos difratogramas das figuras 4.1 e 4.2 foram empregados. O valor obtido para \bar{c} para cada uma das amostras pesquisadas encontra-se listado na tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Valores do parâmetro de rede \bar{c} para os monocristais de MY, MAu, MNi, MZn, MMg, MCa1, MCa5 e MCa10 obtidos a partir da análise dos difratogramas de raios-X das figuras 4.1 e 4.2.

Amostra	\bar{c} (Å)
<i>MY</i>	$11,67 \pm 0,02$
<i>MAu</i>	$11,71 \pm 0,02$
<i>MNi</i>	$11,69 \pm 0,04$
<i>MZn</i>	$11,66 \pm 0,03$
<i>MMg</i>	$11,66 \pm 0,03$
<i>MCa1</i>	$11,70 \pm 0,02$
<i>MCa5</i>	$11,68 \pm 0,01$
<i>MCa10</i>	$11,69 \pm 0,02$

Os resultados apresentados na tabela 4.2 sugerem que a substituição parcial dos átomos de Y e Cu pelos montantes e elementos químicos citados, resultou em uma suave variação, tanto para mais, quanto para menos, no valor de \bar{c} quando comparado ao obtido para MY , característico do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [29]. Por outro lado, os valores do parâmetro de rede \bar{c} listados na tabela 4.2 encontram-se de acordo com valores reportados na literatura para esta grandeza quando trata-se de amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nas quais o dopante e sua concentração na estrutura coincidem com os utilizados nas amostras desse trabalho [29, 119, 132, 139, 150, 200], conforme discutido no capítulo 2.

4.1.2 A Caracterização da Transição Supercondutora: A determinação de T_C

As amostras MY, MAu, MNi, MZn e MMg tiveram a sua transição do estado normal para o supercondutor (N-S) caracterizada em função da temperatura por medidas de magnetização. As amostras MCa1, MCa5 e MCa10 tiveram essa transição caracterizada por medidas de resistividade e resistências elétricas em função da temperatura, e na ausência

de campo magnético aplicado, da mesma forma que a amostra MAu, a qual também teve sua transição N-S igualmente caracterizada por medidas de magnetização.

4.1.2.1 Magnetização

As figuras 4.3(a) e (b) apresentam o comportamento de $M_{ZFC}(T)$ obtido quando $H = 10Oe$ foi aplicado ao longo do eixo c ($H//c$) dos monocristais MY, MAu, MNi, MZn e MMg. Estas medidas foram realizadas com o propósito de caracterizar magneticamente a transição supercondutora dessas. A aplicação de um campo magnético de baixa intensidade ($H \sim 0$) se faz necessário para que a caracterização da transição supercondutora mostre-se o menos afetada possível pela ação desse. As amostras acima listadas foram utilizadas no estudo das flutuações termodinâmicas diamagnéticas e energia cinética de condensação dos pares de Cooper.

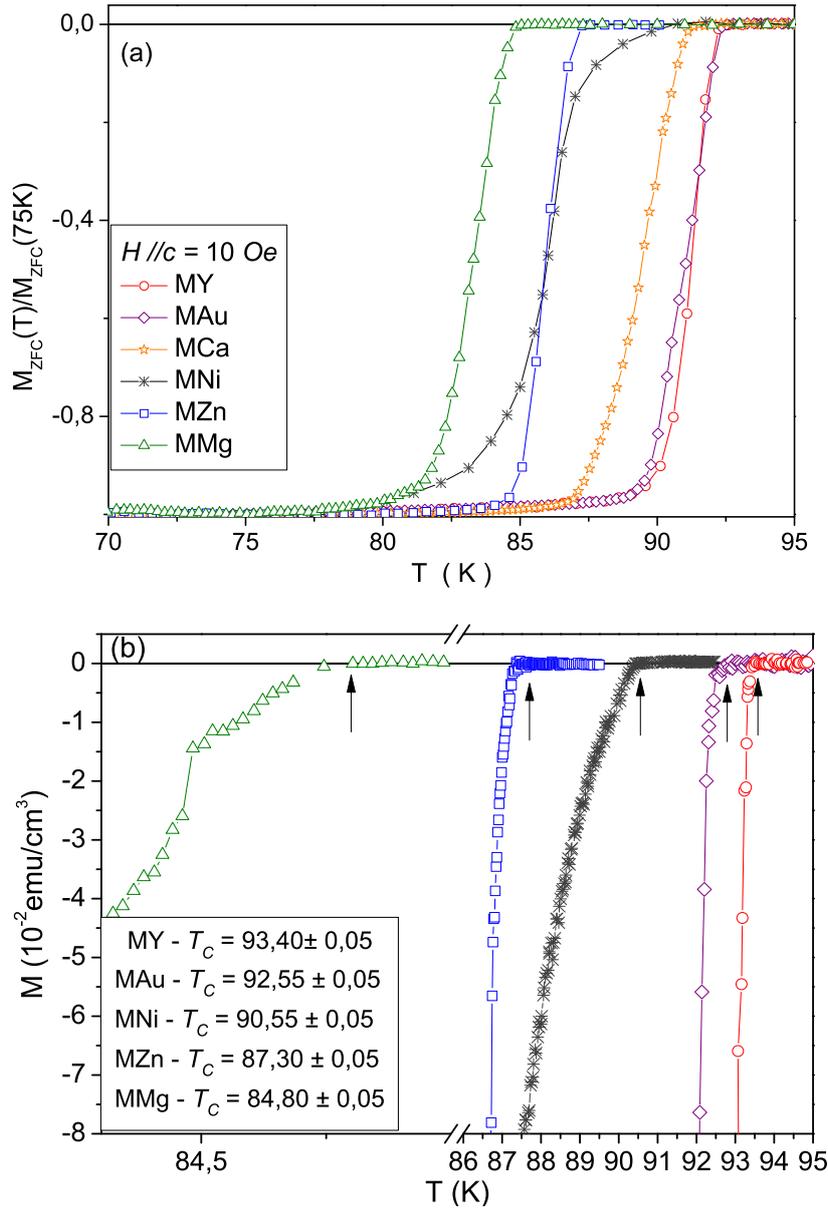


Figura 4.3 - Medidas de magnetização empregadas na caracterização da transição N-S dos monocristais *MY*, *MAu*, *MNi*, *MZn* e *MMg*, onde (a) essa transição é destacada em termos do comportamento de $M_{ZFC}(T)/M_{ZFC}(75K)$ e (b) nas proximidades da temperatura crítica de transição, indicada pela seta, nos monocristais indicados.

Na figura 4.3(a) o comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras pesquisadas é apresentado normalizado em função de $M_{ZFC}(T = 75K)$. É importante destacar que todas as amostras exibem o efeito de blindagem magnética esperado frente a penetração do campo magnético, para $M_{ZFC}(T) \leq M_{ZFC}(T = 75K)$ quando $H = 10$ Oe foi aplicado. Por outro

lado, foi verificado, a partir do comportamento $M_{FCC}(T)$, que todas as amostras apresentam o efeito Meissner (expulsão do fluxo magnético) correspondente ao estabelecimento do estado supercondutor. Os dados de $M_{FCC}(T)$ não foram exibidos em conjunto com os de $M_{ZFC}(T)$, nas figuras 4.3(a) e (b), com o propósito de facilitar a caracterização da transição supercondutora das amostras indicadas.

Comparando a transição supercondutora da amostra MNi , exibida nas figuras 4.3(a) e (b), com a apresentada pelas demais amostras é possível verificar que a mesma apresenta uma maior largura de transição, na faixa de temperatura empregada, que as demais. Este comportamento pode ser proveniente de uma provável deficiência ou inhomogeneidade do conteúdo de oxigênio na estrutura da amostra, o que por sua vez pode ter origem na desordem introduzida pela substituição de 1% de Cu por Ni [41]. Por outro lado, a transição supercondutora das demais amostras apresenta um intervalo variando entre 2K e 3K, em temperatura o qual pode ser considerado como o de uma transição caracterizada como “estrita” e bem definida, a qual é tipicamente característica de monocristais oxigenados de maneira ótima e homogênea [41].

Na figura 4.3(b) são apresentadas os dados de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras MY , MAu , MNi , MZn e MMg , quando $H//c = 10 Oe$ foi aplicado. No “inset” da figura 4.3(b) encontram-se listados os respectivos valores de T_C , seguidos da precisão experimental adotada, determinados para todas as amostras pesquisadas. O valor de T_C foi obtido a partir da aplicação de um critério de ordem prática [41]. De acordo com esse critério, T_C é a temperatura correspondente ao valor de $M_{ZFC}(T, H = 10 Oe)$ o qual abandona a reta base localizada em $M = 0$, conforme indicado por setas nas figuras 4.3(b) e 4.7. Os valores de T_C determinados para as amostras pesquisadas encontram-se em acordo com valores reportados na literatura para este parâmetro em amostras as quais utilizam a mesma concentração e disposição estrutural de dopantes empregados nas amostras desse trabalho [58, 123, 126, 141, 152, 161, 200, 215].

4.1.2.2 Resistência e Resistividade Elétrica

Nesta subseção apresenta-se o comportamento da transição resistiva para as amostras MAu , $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$, quando medidas de resistência, $R(T)$ e resistividade elétrica, $\rho(T, H)$ foram realizadas para a densidade de corrente aplicada ao longo do plano ab sem a presença de campo magnético aplicado. As amostras $MCa5$ e MAu foram empregadas nos estudos das FTME, ao passo que as amostras $MCa1$, $MCa5$, e $MCa10$ no estudo do efeito Hall.

A figura 4.4(a) e (b) ilustra o comportamento de $\rho(T, H)$, na ausência de campo magnético

aplicado no intervalo $85 K \leq T \leq 300 K$ para as amostras *MCa5* e *MAu*. Por outro lado, a figura 4.4(c) e (d) ilustra o comportamento de $\rho(T)$ no intervalo de temperaturas nas cercanias da transição N-S das amostras citadas. As figuras 4.4(e) e (f) destacam o comportamento de $d\rho(T)/dT$ correspondente ao comportamento de $\rho(T)$ ilustrado nas figuras 4.4(c) e (d) para as amostras *MCa5* e *MAu*, respectivamente.

A figura 4.5(a) e (b) ilustra o comportamento de $R(T)$ obtido na ausência de campo magnético aplicado no intervalo $80 K \leq T \leq 300 K$ para as amostras *MCa1* e *MCa10*. A figura 4.5(c) e (d) ilustra o comportamento de $R(T)$ no intervalo de temperaturas imediatamente nas cercanias da transição N-S das amostras citadas. Nas figuras 4.5(e) e (f) é destacado o comportamento de dR/dT no mesmo intervalo de temperatura da figura 4.5(c) e (d) para as amostras *MCa1* e *MCa10*.

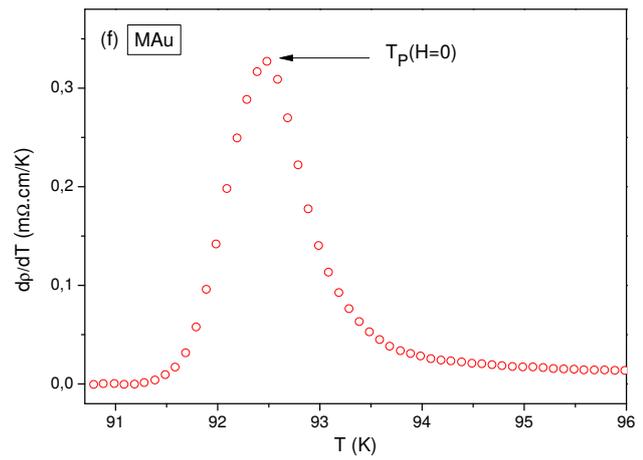
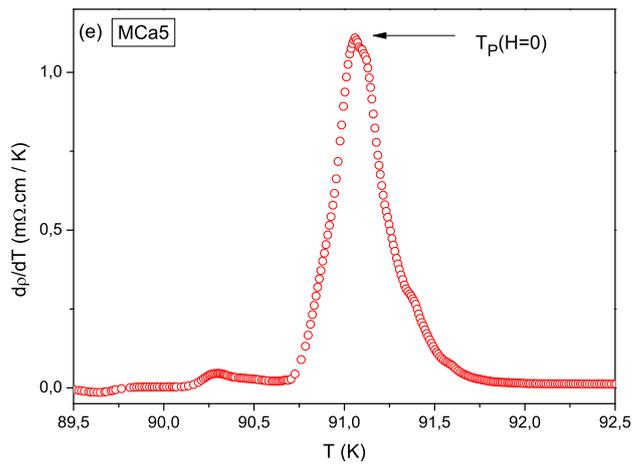
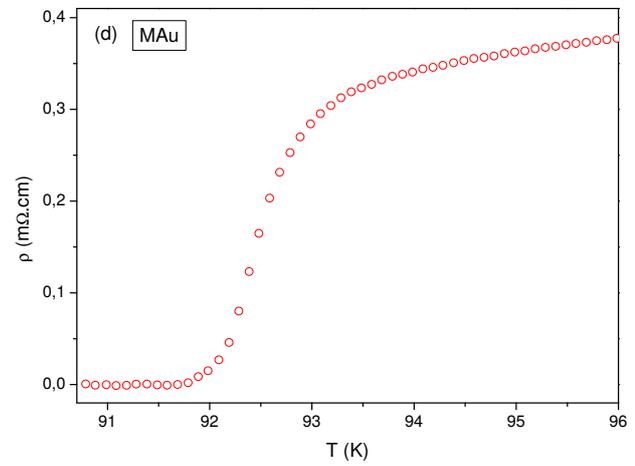
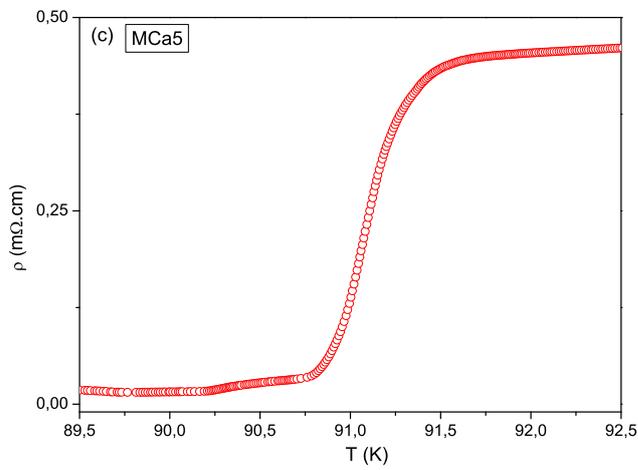
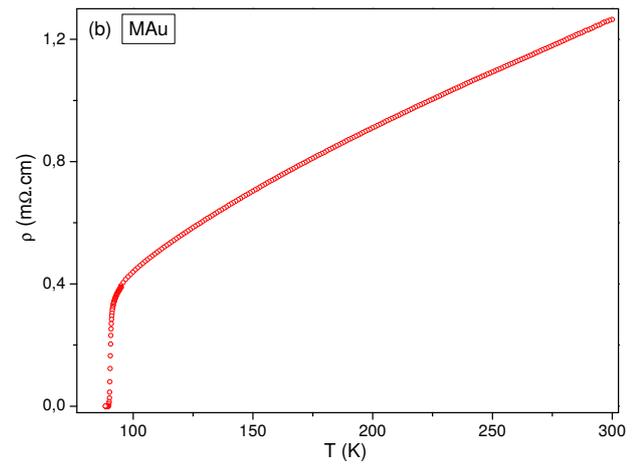
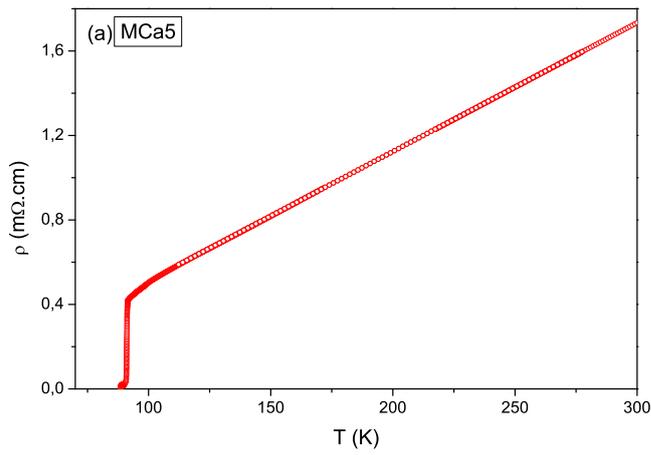


Figura 4.4 - O comportamento de $\rho(T)$ no intervalo $85K \leq T \leq 300K$ para as amostras *MCa5* (a) e *MAu* (b). O comportamento de $\rho(T)$ nas proximidades da transição N-S para as amostras *MCa5* (c) e *MAu* (d). O comportamento de $d\rho/dT$ nas proximidades da temperatura de transição N-S, para as amostras *MCa5* (e) e *MAu* (f). A temperatura $T_P(H)$, tecnicamente, marca a temperatura de transição N-S.

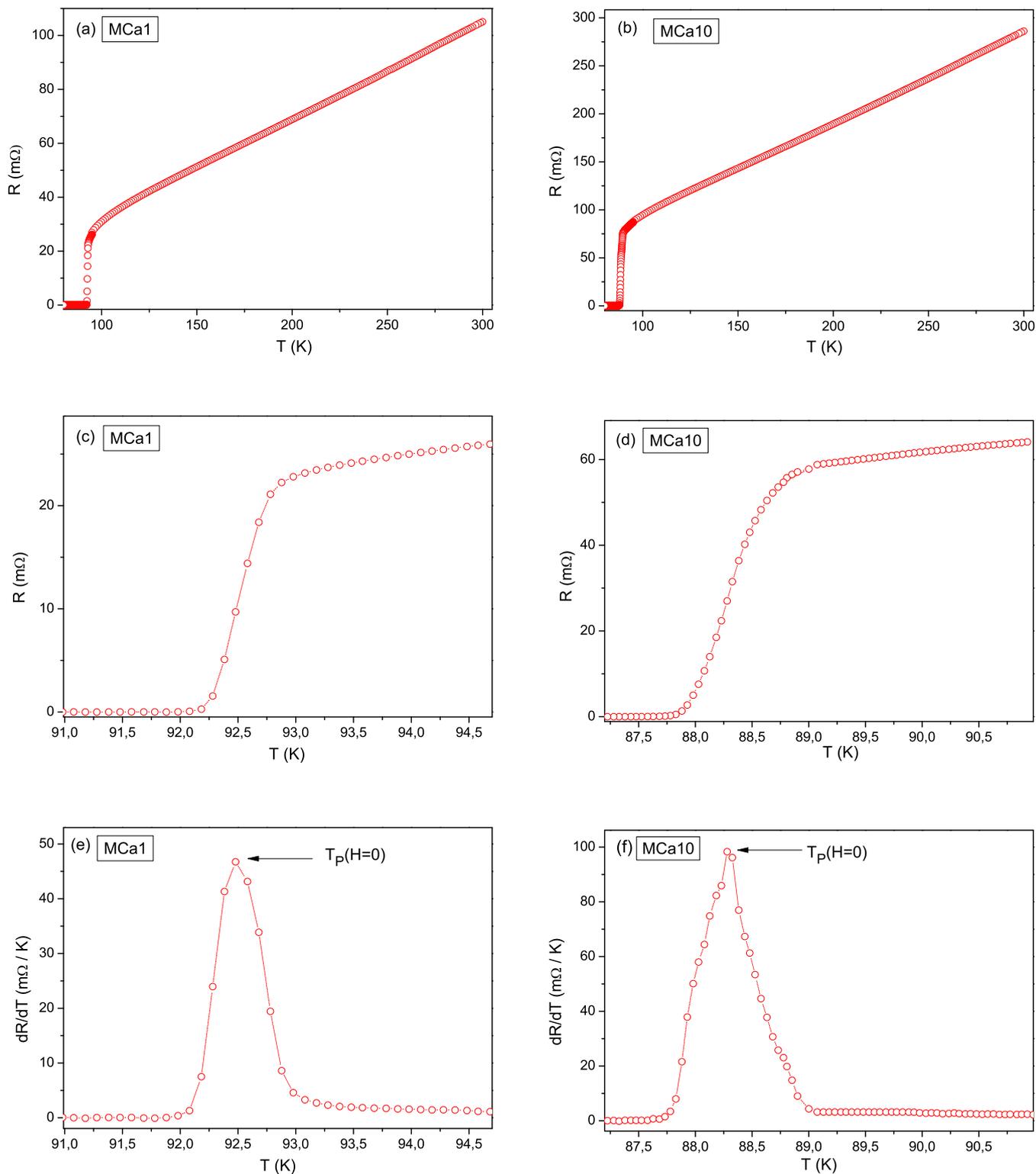


Figura 4.5 - O comportamento de $\rho(T)$ no intervalo $80K \leq T \leq 300K$ para as amostras *MCa1* (a) e *MCa10* (b). O comportamento de $\rho(T)$ nas proximidades da transição N-S para as amostras *MCa1* (c) e *MCa10* (d). O comportamento de $d\rho/dT$ nas proximidades da temperatura de transição N-S, para as amostras *MCa1* (e) e *MCa10* (f). A temperatura $T_P(H)$, tecnicamente, marca a temperatura de transição N-S.

Contrastando os comportamentos de $\rho(T)$, $R(T)$, $d\rho(T)/dT$ e $dR(T)/dT$ apresentados nas figuras 4.4 e 4.5 observa-se que $\rho(T)$ ou $R(T)$ apresentam um comportamento ôhmico o qual dependendo da amostra é observado para temperaturas maiores que os compreendidos entre 120 K e 190 K . O desvio deste comportamento para o intervalo de temperaturas situado entre a região ôhmica e a transição N-S ($T < 95\text{ K}$) possivelmente esta conectado ao efeito de FTME e dopagem de portadores, conforme será discutido nas seções 4.3.1, 4.3.1.3 e 4.3.2.1.

Os valores de $\rho \leq 1,8\text{ m}\Omega\text{cm}$ e $R \leq 2,8\text{ m}\Omega$ em temperatura ambiente ($T \sim 300\text{ K}$) encontram-se dentro da faixa de valores observados para esta grandeza em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro ou dopados [128]. Da mesma forma que o intervalo de temperatura de até 2 K observado para a transição N-S das amostras dopadas. Este intervalo foi obtido a partir da estimativa da “largura” em temperatura apresentado pelo máximo principal dos dados de $d\rho/dT$ e dR/dT ilustrados nas figuras 4.4(e) e (f) e 4.5(e) e (f).

Novamente, tomando como referência o comportamento de $d\rho/dT$ e dR/dT verifica-se que a transição N-S processa-se, predominantemente, em etapa única para todas as amostras pesquisadas exibindo uma simetria em relação a posição do máximo de $d\rho/dT$ e dR/dT para $T > T_P(H)$ e $T < T_P(H = 0)$ especialmente para as amostras *MAu* e *MCa1* mostrando levemente assimetria para a amostra *MCa10* e mais fortemente assimétrica para a amostra *MCa5*. Em particular a verificação desta assimetria no comportamento de $d\rho/dT$ e dR/dT mostram-se fortemente dependentes da intensidade e da configuração de H aplicado em relação aos planos de $Cu_2 - O_2$. Normalmente estes efeitos são originários de possíveis efeitos de inhomogeneidades sobre o estado supercondutor das amostras [23] e são relevantes para o comportamento das FTME em $T \leq T_C$, ou seja, não afetando a dinâmica de FTME e o efeito Hall na fase normal dos supercondutores.

A temperatura $T_P(H = 0)$, destacada nas figuras 4.4(e) e (f) e 4.5(e) e (f), indica o máximo valor de $d\rho/dT$ e dR/dT obtido em função da temperatura. Essa temperatura, $T_P(H)$ é empregada como um critério analítico [23, 41] para a determinação do valor da temperatura de transição N-S a partir de medidas de magnetocondutividade elétrica. Ela se mostra fortemente dependente da configuração e intensidade de H aplicado em relação aos planos de $Cu_2 - O_2$, conforme dito anteriormente [23].

Os valores de $T_P(H = 0)$ obtidos para *MAu* [$T_P(H = 0) \approx 92,5\text{ K}$], *MCa1* [$T_P(H = 0) \approx 92,48\text{ K}$], *MCa5* [$T_P(H = 0) \approx 91,10\text{ K}$] e *MCa10* [$T_P(H = 0) \approx 88,28\text{ K}$] estão de acordo com os valores de T_C citados na literatura para estes mesmos compostos do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [123, 131, 141, 215]. Em particular, o valor de $T_P(H = 0)$ registrado para a amostra *MAu* coincide, dentro da precisão experimental adotada, com o valor de T_C

determinado para esta amostra a partir da análise de $M_{ZFC}(T)$ expresso na seção 4.1.2.1.

Ao encerrar-se esta seção, chama-se atenção do leitor ao fato de que os dados apresentados na figura 4.5 estão expressos em $R(T)$, ao invés de $\rho(T)$ e apresentam uma menor densidade de pontos para a faixa de temperatura empregada, quando comparada ao apresentado por $\rho(T)$, na figura 4.4, deve-se essencialmente a particularidade de que a análise das medidas de efeito Hall na fase normal não necessitem de um detalhamento sucinto por parte do comportamento de $R(T)$ como o exigido pela análise do comportamento dos regimes de FTME. Além disso, as medidas de efeito Hall demandam Hélio líquido para a sua caracterização ao passo que as medidas de magnetocondutividade elétrica ocorrem com a utilização de nitrogênio.

4.2 O Efeito das Substituições Químicas na Fase Supercondutora das Amostras MY , MAu , MNi , MZn e MMg

Nesta seção serão apresentados alguns dos resultados referentes ao comportamento das magnetizações $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ quando $0,01 kOe \leq H \leq 50 kOe$ foram aplicados nas configurações $H//c$ para as amostras MY , MAu , MNi , MZn e MMg e $H//ab$ para as amostras MAu , MZn e MMg . Os efeitos provenientes da substituição parcial de 1% do Cu por Au , Ni , Zn e Mg na fase supercondutora do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ serão abordados por meio do estudo dos comportamentos das flutuações termodinâmicas diamagnéticas (FTD) e da densidade de energia cinética de condensação, $E_k(T, H)$.

Os efeitos das FTD serão abordados através da caracterização e aplicabilidade das funções de escala previstas pelos modelos 3D-XY e 3d-LLL (para maiores detalhes veja a seção 1.6), na descrição do comportamento reversível de $M_{ZFC}(T)$, obtidos na configuração $H//c$. Por outro lado, $E_k(T, H)$ foi obtido a partir da aplicação do teorema de virial da supercondutividade ao comportamento reversível de $M_{ZFC}(T, H)$ das amostras especificadas. O efeito das substituições químicas na fase supercondutora do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi avaliado a partir do comportamento de $E_k(T, H)$ obtido nas proximidades de T_C .

Antes de abordar-se os resultados referentes a $M_{ZFC}(T)$, $M_{FCC}(T)$, FTD e $E_k(T, H)$ propriamente ditos, serão apresentados os métodos e critérios empregados na determinação das temperaturas de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$ e de transição em função do campo magnético, $T_C(H)$. $T_{irr}(H)$ e $T_C(H)$ são parâmetros cujo conhecimento do comportamento em função de H é essencial para o estabelecimento da delimitação da aplicabilidade dos modelos teóricos a serem empregados na interpretação dos resultados tratados nesse trabalho.

4.2.1 A Determinação de $T_{irr}(H)$

Como dito no parágrafo anterior, os resultados relativos ao comportamento das FTM e E_K das amostras pesquisadas serão apresentados e interpretados levando em consideração o comportamento reversível da magnetização das amostras. Desta forma, conforme especificado na seção nas seções 1.6 e 1.7, necessita-se determinar a temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$ a partir do comportamento dos dados de $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ obtidos para as amostras MY , MZn , MMg , MNi e MAu .

Por outro lado, como destacado na seção 1.6.1, figura 1.10, à medida em que o campo magnético aplicado vai sendo intensificado a contribuição das flutuações termodinâmicas na magnetização (FTM) na transição N-S dos HTSC torna-se relevante. Esse fato exige a adoção de um critério diferente daquele empregado na figura 4.3 para a determinação de $T_C(H)$ quando $H \ll H_{C1}$ foram aplicados.

A figura 4.6 destaca os critérios empregados na determinação de $T_{irr}(H)$ e $T_C(H)$ a partir dos comportamentos de $M_{ZFC}(T)$, $M_{FCC}(T)$ e $\Delta M(T)$ para as configurações $H//ab$, figura 4.6(a) e $H//c$, figura 4.6(b), na amostra MZn quando $H = 10kOe$ foi aplicado.

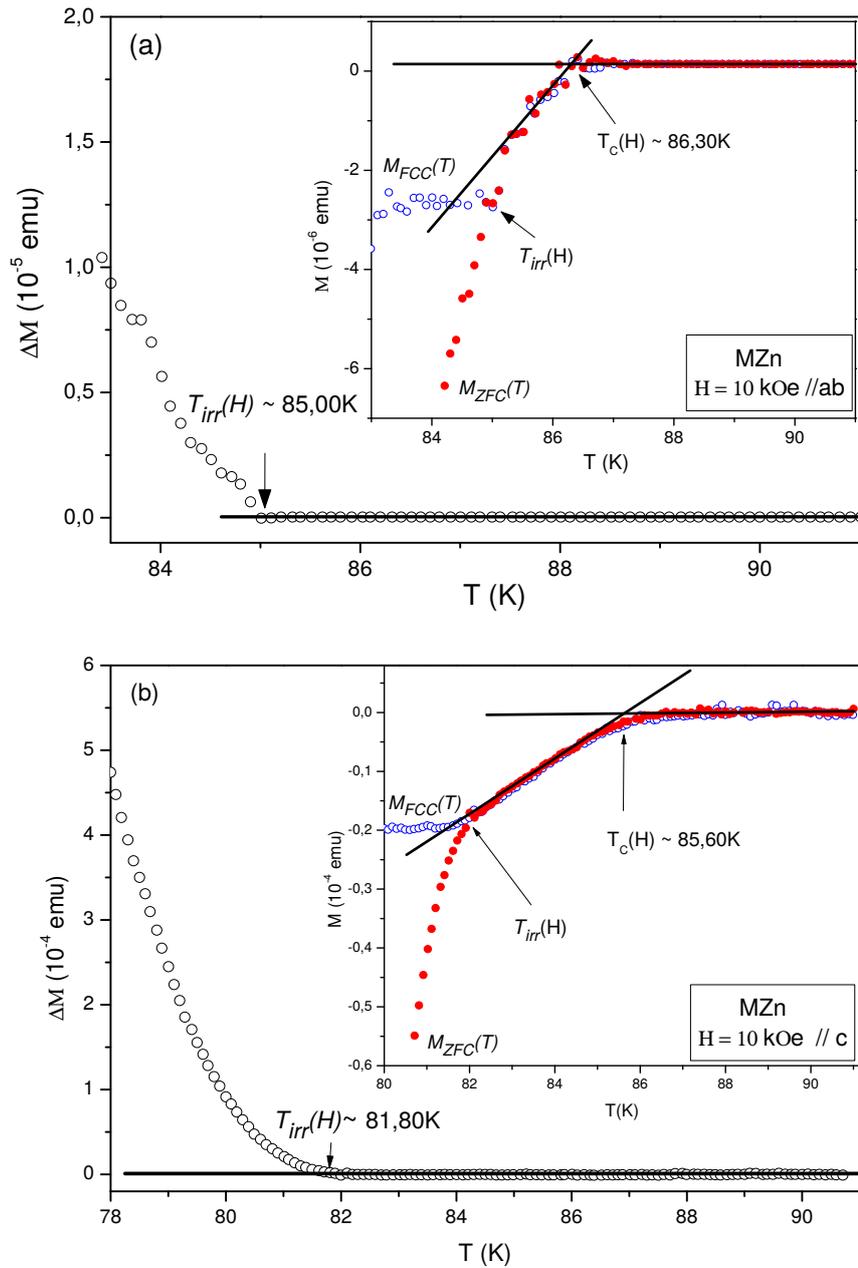


Figura 4.6 - Ilustração da aplicabilidade dos critérios adotados na determinação de $T_C(H)$ e de $T_{irr}(H)$ para o monocrystal MZn , onde $H = 10\text{ kOe}$ foi aplicado nas configurações (a) $H//ab$ e (b) $H//c$.

Conforme ilustra o “inset” das figuras 4.6(a) e (b), o valor de $T_C(H)$ é determinado a partir da interseção dos ajustes lineares destacados onde o valor de $T_C(H)$ é a temperatura de interseção desses [41]. Por outro lado, $T_{irr}(H)$ é obtido a partir da aplicação de uma metodologia semelhante a empregada na determinação de T_C onde, agora, $T_{irr}(H)$ corresponde ao valor de ΔM [$\Delta M(T) = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T)$] o qual abandona a reta base $\Delta M(T) = 0$ [41].

4.2.2 Magnetização DC

Nas figuras 4.7 e 4.8 estão destacados os dados de $M_{ZFC}(T)$ obtidos para as amostras MY , MAu , MZn e MMg quando $0,01kOe \leq H \leq 50kOe$ foram aplicados na configuração $H//c$. Na figura 4.7 são evidenciados os resultados obtidos para $M_{ZFC}(T)$ quando $0,01kOe \leq H \leq 2,50kOe$ foram aplicados, ao passo que na figura 4.8 são destacados os resultados obtidos quando $5kOe \leq H \leq 50kOe$ foram empregados.

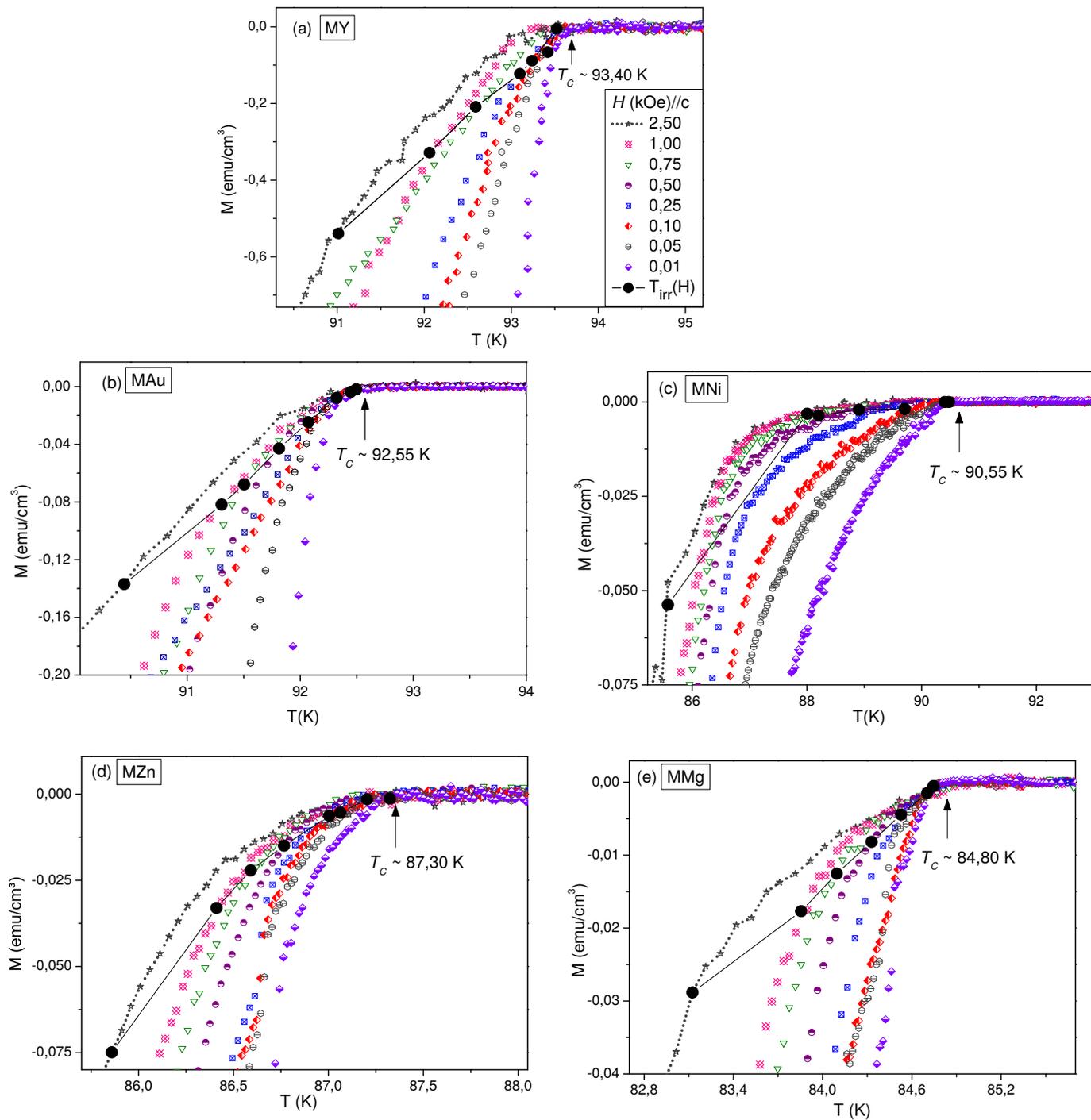


Figura 4.7 - O comportamento de $M_{ZFC}(T, H)$ para os monocristais (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MZn e (e) MMg quando $0,01\text{kOe} \leq H \leq 2,50\text{kOe}$ foram aplicados. Os valores de T_C e de $T_{irr}(H)$ encontram-se destacados na figura.

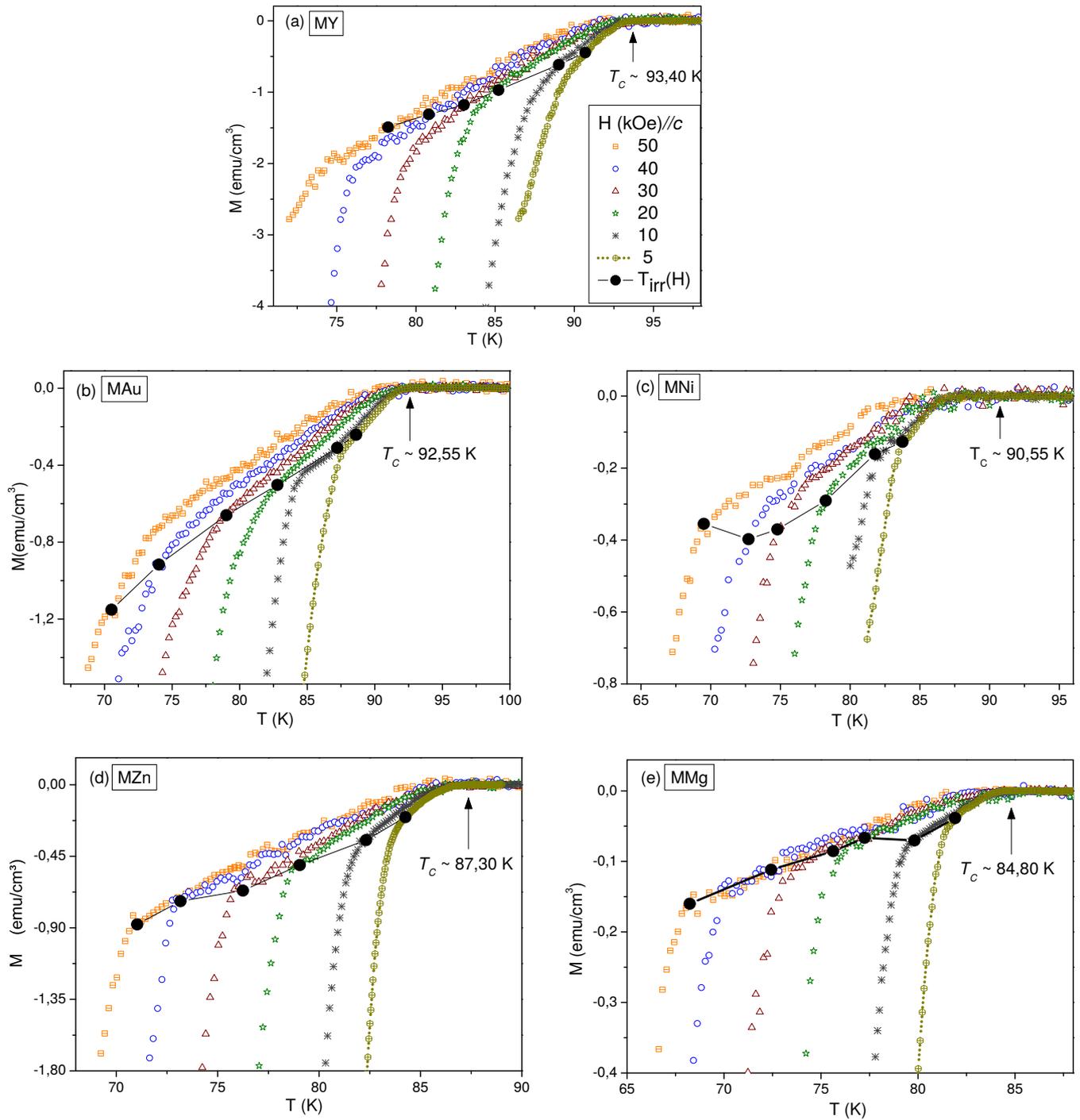


Figura 4.8 - O comportamento de $M_{ZFC}(T, H)$ para os monocristais (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MZn e (e) MMg quando $5\text{kOe} \leq H \leq 50\text{kOe}$ foram aplicados. Os valores de T_c e de $T_{irr}(H)$ encontram-se destacados na figura.

Os valores de $T_{irr}(H)$ estão representados nas figuras 4.7 e 4.8 por meio de círculos preen-

chidos. Conforme discutido na seção 4.2.1, estes valores foram obtidos a partir da análise do comportamento de $\Delta M(T)$ [$\Delta M(T) = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T)$] sendo que no intervalo $T_{irr}(H) \leq T \leq T_C(H)$ o comportamento de $M(T, H)$ é reversível, ou seja, os valores de $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ são coincidentes. Desta forma, em razão dos comportamentos de FTD e $E_k(T, H)$ serem analisados no regime reversível da magnetização, optou-se, meramente, por uma questão de convenção, pelo emprego dos dados de $M_{ZFC}(T)$ ao invés dos dados de $M_{FCC}(T)$.

Os efeitos da anisotropia planar sobre o comportamento de $M(T, H)$ e conseqüentemente sobre o comportamento de FTD e $E_k(T, H)$ não são objetivos de estudo neste trabalho. Desta forma, os dados de $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ das amostras MAu , MZn e MNi referentes a a configuração $H//ab$ não serão apresentados. Entretanto, o comportamento de $T_C(H)$ para esta configuração, assim como para a configuração $H//c$, será empregado na determinação do comportamento do parâmetro $dH_{C2}(T)/dT$ para estas amostras. A título de exemplos, as figuras 4.6(a) e (b) destacam o efeito da anisotropia planar sobre $T_C(H)$ e $T_{irr}(H)$ quando $H = 10 kOe$ foi aplicado nas configurações $H//ab$, figura 4.6(a) e $H//c$, figura 4.6(b), no que se refere a amostra MZn .

O contraste, a partir da análise das figuras 4.7 e 4.8, do comportamento de $M_{ZFC}(T)$ obtido para MY com os demais comportamentos de $M_{ZFC}(T)$, obtidos para as demais amostras, permite colocar em evidência efeitos, possivelmente provenientes da substituição parcial de 1% do Cu por átomos de Au , Ni , Zn e Mg , sobre o comportamento usual de $M_{ZFC}(T)$ do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nos próximos parágrafos esses efeitos serão colocados em evidência.

Um destes efeitos remete ao fato da amplitude absoluta da magnetização das amostras dopadas ser menor que a observada para a amostra pura, aproximadamente uma ordem de grandeza, com exceção da amostra MAu , a qual apresenta valores para $M_{ZFC}(T)$ da ordem do que fora observado para a amostra MY .

No limite de baixos campos magnéticos aplicados, $0,01kOe \leq H \leq 2,5kOe$, figura 4.7 verifica-se visualmente que o comportamento reversível de $M_{ZFC}(T)$ [$T_{irr}(H) \leq T \leq T_C(H)$] exhibe um constante arredondamento nas proximidades de T_C para as amostras MNi , MZn , MMg e MAu , listados por ordem de intensificação do mesmo, em relação ao observado neste quesito para a amostra MY . Este comportamento pode estar relacionado ao fortalecimento dos efeitos das FTD nas proximidades de T_C . Por outro lado, o intervalo de temperatura no qual $M_{ZFC}(T)$ comporta-se reversivelmente se mantém em torno de aproximadamente $2K$, tomando T_C como referência, nas amostras pesquisadas, com exceção da amostras MNi , onde este intervalo se estende até aproximadamente $4K$.

No limite de altos campos magnéticos aplicados, $5kOe \leq H \leq 50kOe$, figura 4.8, verifica-se uma acentuação ainda maior por parte da curvatura dos dados de $M_{ZFC}(T)$, nas proximidades de $T_C(H)$, à medida em que o valor de H aplicado é intensificado, por parte das amostras dopadas do que da amostra MY . Em relação ao intervalo de temperatura no qual $M_{ZFC}(T)$ comporta-se reversivelmente, verifica-se que este intervalo é maior para as amostras dopadas quando comparado ao valor apresentado pela amostra MY . Tanto os valores de $T_C(H)$ e $T_{irr}(H)$ diminuem sistematicamente, entretanto os de $T_C(H)$ à uma taxa menor do que os de $T_{irr}(H)$, à medida em que o valor de H aplicado é intensificado.

É possível observar que os dados $M_{ZFC}(T)$ na figura 4.8 exibem uma clara mudança de comportamento para $T < T_{irr}(H)$. Acredita-se que este comportamento ocorra devido a ativação efetiva do “pinning”, para $T < T_{irr}$ [41]. Por outro lado, na região reversível, $T_{irr}(H) < T < T_C(H)$, os mecanismo de “pinning” não preponderam e pode-se observar um ligeiro arredondamento no perfil dos dados $M_{ZFC}(T, H)$. Esse arredondamento deve-se muito em virtude do alongamento da faixa de temperatura a qual engloba $T_C(H)$ e, conforme especulado anteriormente, deve-se essencialmente ao fortalecimento das FTD. [57–59].

Em relação ao comportamento de $T_C(H)$, das amostras pesquisadas, pode ser verificado, de acordo com o que foi apresentado na seção 4.2.1, que esse diminui sistematicamente à medida em que H aplicado é intensificado. Este resultado esta de acordo com o esperado para supercondutores do tipo II, como o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, conforme discutido na seção 1.6.1.

A determinação da taxa de variação de $T_C(H)$ é expressa em termos do comportamento de $dH_{C2}(T)/dT$ [216]. De acordo com o diagrama H versus T da figura 1.2, estima-se que o valor de $\mu_0 H_{C2}(T = 0)$ para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ esteja em torno de $100 T$ [217]. Desta forma, a descrição do comportamento de $dH_{C2}(T)/dT$ através de um comportamento linear decrescente, em função da temperatura, mostra-se uma possibilidade plausível quando $\mu_0 H \leq 5T$ são aplicados [58].

A figura 4.9 ilustra o comportamento de H_{C2} em função da temperatura, obtido para a amostra MZn . Os valores de $T_C(H)$, correspondentes a $H_{C2}(T)$, foram obtidos a partir da aplicação do critério especificado na seção 4.2.1 ao comportamento de $M_{ZFC}(T)$, obtido para as configurações $H//c$, figura 4.7 e 4.8 e $H//ab$, figura 4.6(a).

A determinação de $dH_{C2}(T)/dT$ permitirá o aprofundamento das discussões sobre a natureza da dimensionalidade das FTD nas amostras pesquisadas [64, 69].

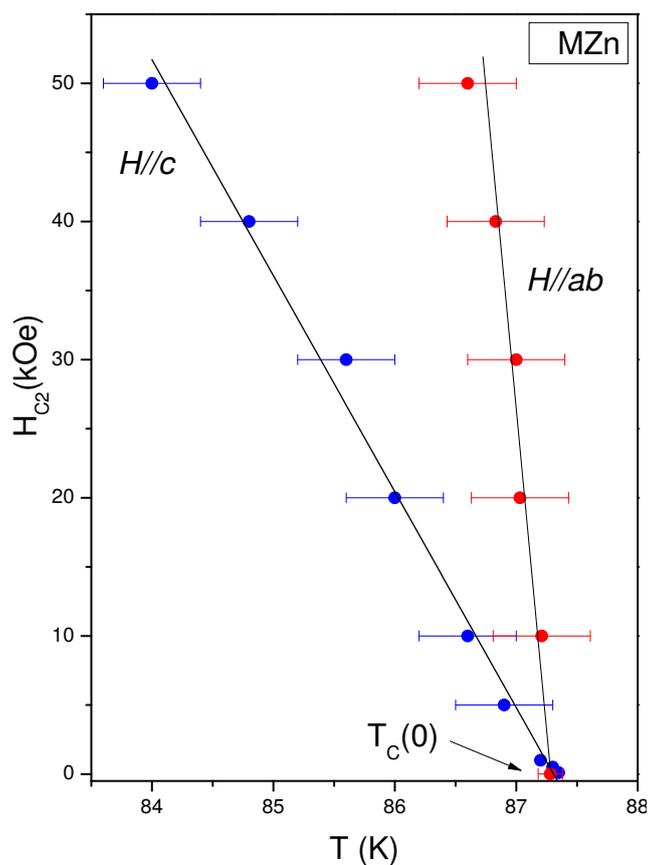


Figura 4.9 - Determinação de dH_{c2}/dT para a amostra MZn, para as configurações de campo magnético aplicado $H//c$ e $H//ab$ para a amostra MZn. $T_C(0)$ representa a temperatura crítica de transição na ausência de campo magnético aplicado.

É importante destacar que o perfil apresentado pelos dados de dH_{c2}/dT permite que seu comportamento possa ser representado por um ajuste linear, com uma declividade negativa, onde a extrapolação deste ajuste, em relação ao eixo das abscissas, fornece o valor de $T_C(0)$. O valor obtido levando em consideração a margem de erro no ajuste, concorda com os valores de T_C discriminados na figura 4.3(b).

Os valores obtidos para $T_C(0)$, T_C , dH_{c2}/dT para $H//c$ (dH_{c2}^c/dT) e $H//ab$ (dH_{c2}^{Hab}/dT), encontram-se listados na tabela 4.3. As amostras MY e MNi não tiveram medidas de magnetização realizadas na configuração $H//ab$, portanto os valores utilizados para dH_{c2}/dT nessas duas amostras são valores reportados na literatura(*).

Tabela 4.3 - Valores de $T_C(0)$, T_C , $dH_{c_2}^c/dT$ e $dH_{c_2}^{ab}/dT$ obtidos para os monocristais de MY , MZn , MMg , MNi e MAu nas configurações $H//ab$ e $H//c$.

Amostra	$T_C(0)$ (K)	T_C (K)	$dH_{c_2}^c/dT$ (10^4 Oe/K)	$dH_{c_2}^{ab}/dT$ (10^4 Oe/K)
<i>MY</i>	$93,2 \pm 2,8$	$93,40 \pm 0,05$	$-1,89 \pm 0,06$	*
<i>MAu</i>	$92,4 \pm 2,1$	$92,55 \pm 0,05$	$-1,67 \pm 0,03$	$-8,98 \pm 0,05$
<i>MNi</i>	$88,1 \pm 5,0$	$90,55 \pm 0,05$	$-1,06 \pm 0,06$	*
<i>MZn</i>	$87,0 \pm 2,5$	$87,30 \pm 0,05$	$-1,44 \pm 0,05$	$-8,69 \pm 0,06$
<i>MMg</i>	$84,9 \pm 2,4$	$84,80 \pm 0,05$	$-1,21 \pm 0,03$	$-6,85 \pm 0,05$

O valor de $dH_{c_2}^c/dT$ para a amostra *MY* encontra-se de acordo com os valores reportados por Welp e col. [58], para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($-1,9 \cdot 10^4$ Oe/K). Por outro lado, o valor de $dH_{c_2}^c/dT$ obtido para a amostra *MZn* aproxima-se do valor citado na literatura para um monocristal com 1,7% de *Cu* substituído por *Zn* ($-1,31 \cdot 10^4$ Oe/K) [218, 219]. O valor de $dH_{c_2}^c/dT$ para a amostra *MNi* esta de acordo com o resultado reportado para um monocristal de $YBa_2Cu_{2,97}Ni_{0,03}O_{7-\delta}$ [220]. No que tange a amostra *MAu*, o valor de $dH_{c_2}^c/dT$ está de acordo com o reportado por Welp e colaboradores [152], para um monocristal crescido em um cadinho de ouro, o qual apresentou $T_C = 91,6K$.

4.2.3 Flutuações Termodinâmicas Diamagnéticas (FTD)

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados experimentais referentes ao comportamento das flutuações termodinâmicas diamagnéticas (FTD). O efeito da substituição parcial de 1% do *Cu* por átomos de Au, Ni, Zn e Mg sobre o comportamento das FTD no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi pesquisado por meio da aplicação das funções de escala 3D-XY, seção 1.6.3, 2d e 3d-LLL, seção 1.6.2, ao comportamento reversível dos dados de $M_{ZFC}(T)$ das amostras pesquisadas.

A apresentação dos resultados foi organizada da seguinte maneira: na seção 4.2.3.1, serão apresentados os resultados de $M_{ZFC}(T)$ obtidas para o intervalo de campo magnético aplicado de $0,01kOe$ até $2,50kOe$, ao passo que na seção 4.2.3.2 os resultados referentes para o intervalo de campo magnético de $5kOe \leq H \leq 50kOe$. Na seção 4.2.3.3 serão discutidos os resultados obtidos nas duas seções anteriores.

É importante salientar que os limites de aplicabilidade para cada modelo, especificados nas seções 1.6.2 e 1.6.3, serão empregados para identificar e descrever o comportamento das FTD nas amostras acima citadas. Conforme discutido na subseção 1.6.3, o formalismo 3D-XY engloba apenas as situações as quais as amostras estão sujeitas a aplicação de campos magnéticos fracos ($H \leq 1kOe$). O modelo LLL, conforme discutido na subseção 1.6.2, por sua vez, torna indispensável a aplicação de campos magnéticos robustos o suficiente ($H \geq 10kOe$) para que o confinamento dos pares de Cooper no nível mais baixo de Landau torne-se uma realidade.

4.2.3.1 Análise do Comportamento das FTD para Campos Magnéticos Aplicados entre $0,01kOe \leq H \leq 2,50kOe$

A análise da contribuição das FTD no comportamento de $M_{ZFC}(T)$ dos monocristais *MY*, *MAu*, *MNi*, *MZn* e *MMg*, para o intervalo de campos magnéticos acima citado, foi realizada através da aplicação da função de escala característica do modelo 3D-XY. O uso dessa função de escala se mostrou apropriado para colapsar em comportamento único os dados de $M_{ZFC}(T)$ reversíveis exibidos na figura 4.7, para $H \leq 1kOe$.

Antes de apresentar os resultados, propriamente ditos, é importante rever a função de escala prevista pelo modelo 3D-XY, introduzida pela relação 1.53 [73]:

$$\frac{M(T, H)}{H^{0,5}} \propto \frac{(T/T_C) - 1}{H^{0,747}}$$

Lembrando que a função de escala anterior foi concebida para a descrição e identificação de

FTD no comportamento reversível de $M(T)$. A figura 4.10 ilustra o resultado da aplicação da função de escala da relação 1.53, na descrição da contribuição das FTD no comportamento de $M_{ZFC}(T)$ das amostras (a) MY , (b) MAu , (c) MNi , (d) MZn e (e) MMg , quando $0,01kOe \leq H \leq 2,50kOe$ são aplicados. Os círculos fechados correspondem a $T_{irr}(H)$ e as setas indicam o valor de T_C , obtido para $H = 10Oe$, conforme discutido na seção 4.1.2.1.

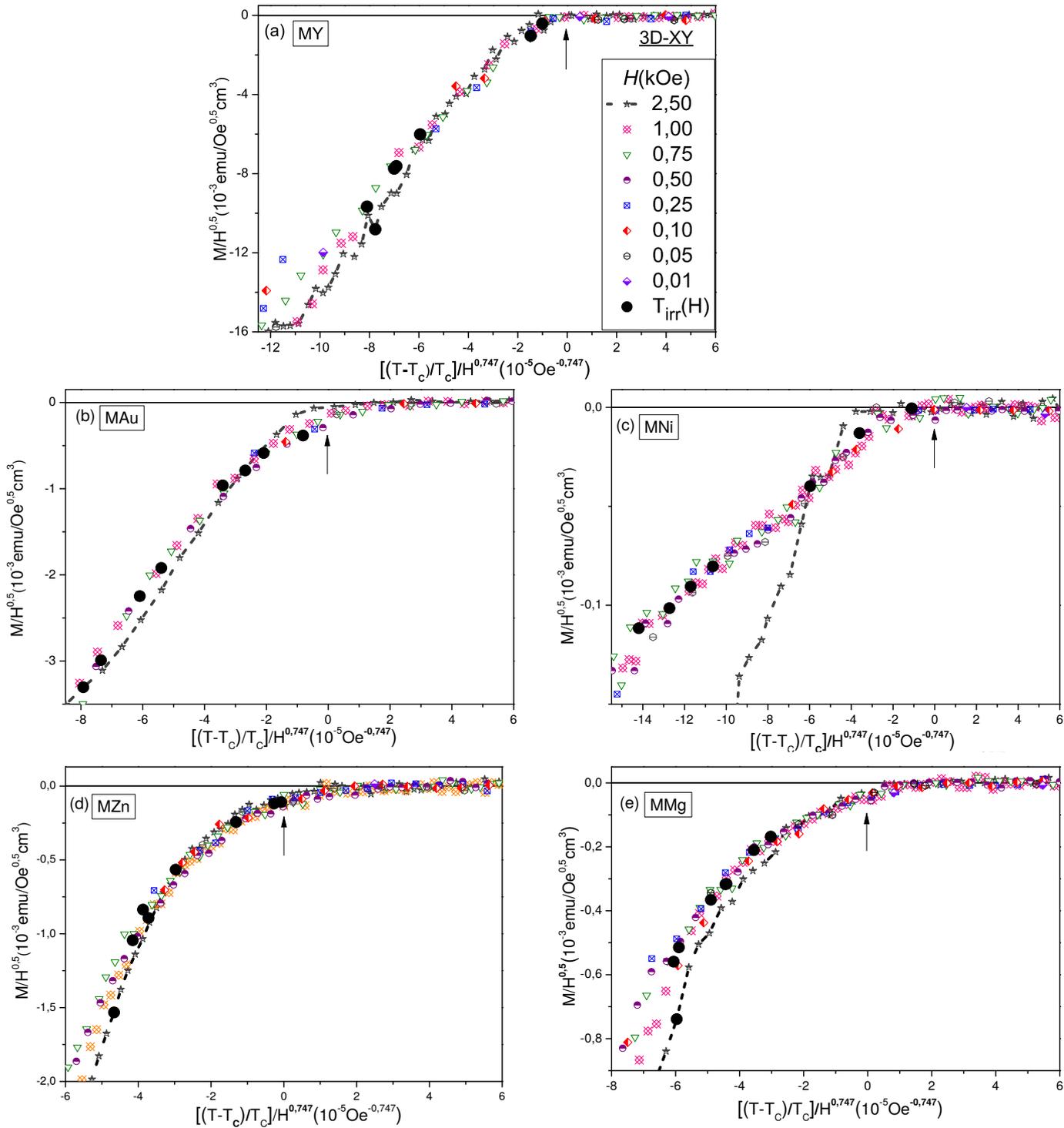


Figura 4.10 - O comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras (a) *MY*, (b) *MAu*, (c) *MNi*, (d) *MZn* e (e) *MMg* descrito sobre o ponto de vista da função de escala 3D-XY quando $0,01 \text{ kOe} \leq H \leq 2,50 \text{ kOe}$ são aplicados na configuração $H//c$. As setas correspondem ao valor de T_c , obtido para $H = 100 \text{ Oe}$.

Os escalonamentos obtidos na figura 4.10, foram alcançados usando os valores de T_C listados na tabela 4.3 apresentados na figura 4.3(b). É possível verificar que os dados reversíveis de $M_{ZFC}(T)$, de todas as amostras, colapsam em uma única curva quando $0,01kOe \leq H \leq 1,00kOe$ são aplicados.

A comparação entre os resultados referentes a aplicabilidade do escalonamento 3D-XY obtidos para as amostras dopadas com o obtido para a amostra pura mostram que o intervalo de temperatura, no qual o escalonamento se aplica para as amostras MZn e MMg foi menor do que o observado para a amostra MY . Por outro lado, a amostra MAu exibiu um intervalo aproximadamente igual ao apresentado pela amostra MY , ao passo que para a amostra MNi este intervalo foi maior. Por outro lado, ao comparar-se o perfil de dispersão apresentado pelos dados da figura 4.10 é possível verificar que o efeito das FTD causa um arredondamento bem definido no comportamento de $M_{ZFC}(T)$, nas proximidades de T_C , especialmente nas amostras MZn e MMg , em relação ao observado para MY . Por outro lado, este efeito não se mostra tão pronunciado nas amostras MAu e MNi.

Outro aspecto o qual chama a atenção na figura 4.10 é que a descrição do comportamento das FTD pela função de escala 3D-XY persiste para um pequeno intervalo de temperatura, situado imediatamente acima do valor de T_C , cujo valor correspondente a $M_{ZFC}(T)$, eixo das ordenadas, é diferente de zero. Este comportamento é observado nas amostras MAu, MZn e MMg. A ocorrência de FTD acima de T_C para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é reportada por outros autores [221–223]. Entretanto, tratando-se das amostras citadas nesse trabalho, a observação de $M_{ZFC}(T) \neq 0$ para $T > T_C$ ocorre em um intervalo de temperatura onde a magnitude dos dados de $M_{ZFC}(T)$ é da ordem da precisão experimental fornecida pelo equipamento, o que pode introduzir uma imprecisão significativa ao resultado, necessitando desta forma, de uma apuração mais direcionada para este propósito.

Na literatura, são escassos os resultados empregando o modelo 3D-XY na interpretação do comportamento das FTD quando campos magnéticos de intensidade $H \leq 5kOe$ são empregados [11, 73]. Por exemplo, foram reportados resultados obtidos para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na configuração $H//ab$ nas quais as FTD na $M_{ZFC}(T)$ tiveram seu comportamento caracterizado através do modelo 3D-XY quando $0,5kOe \leq H \leq 10kOe$ foram aplicados [10].

Ainda no que se refere a monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, Sugui Jr e colaboradores [11] realizaram um estudo com o objetivo de caracterizar o comportamento das FTD de dois monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenados ($T_C \approx 52K$ e $T_C \approx 41K$), quando

$0,05 kOe \leq H \leq 4 kOe$ foram aplicados na configuração $H//c$. Os resultados por eles obtidos indicam que a descrição do escalonamento dos dados reversíveis de $M_{ZFC}(T)$, para as amostras indicadas, a partir do emprego da função de escala 3D-XY, ocorre somente quando $H \geq 4 kOe$, em média, foram aplicados. Além disso, os autores desse estudo submeteram os dados de $M_{ZFC}(T)$ dessas amostras, a uma tentativa de escalonamento proposta pela função de escala do tipo 2d-LLL, apresentada na seção 1.6.2. Após essa tentativa, o comportamento das FTD nos dados reversíveis de $M_{ZFC}(T)$, para ambas as amostras, colapsaram em um comportamento único quando, em média, $0,05 kOe \leq 0,5 kOe$ foram aplicados. A partir desses resultados Sugui Jr e colaboradores [11] defendem que a contribuição das FTD no comportamento de $M_{ZFC}(T)$, no regime de campos magnéticos aplicados citados, é bidimensional nas proximidades de T_C das amostras por eles pesquisados.

Em razão do descrito nos parágrafos anteriores, os dados de $M_{ZFC}(T)$ da figura 4.7 foram submetidos ao escalonamento previsto pelas funções de escala LLL tanto para 2d como 3d. Antes de apresentar os resultados propriamente ditos, é importante rever a função de escala prevista pelo modelo LLL, para 2d e 3d expressa pela relação 1.47:

$$\frac{M(T, H)}{(HT)^{(n-1)/n}} \propto \frac{T - T_C(H)}{(TH)^{(n-1)/n}}$$

Onde, conforme discutido na seção 1.6.2, $n = 2$ remete a função de escala 2d-LLL, ao passo que $n = 3$ remete a função de escala 3d-LLL. Os valores de $T_C(H)$ foram obtidos a partir do emprego do método aplicado na seção 4.2.2. A figura 4.11(a) ilustra os resultados obtidos a partir do emprego da função de escala 2d-LLL e a figura 4.11(b) da função de escala 3d-LLL no escalonamento dos dados de $M_{ZFC}(T)$ para a amostra MZn , os quais foram empregadas no ajuste 3D-XY, da figura 4.10(d).

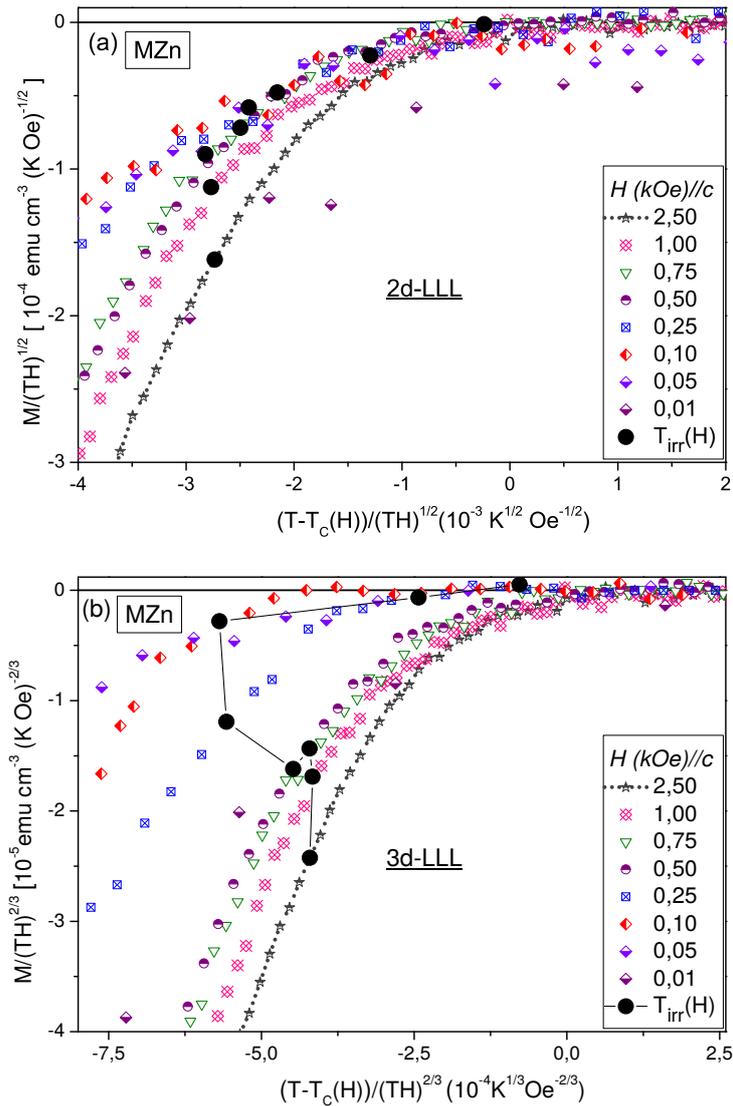


Figura 4.11 - O comportamento dos dados de $M_{ZFC}(T)$ para a amostra MZn , figura 4.7(d), descrito sobre o ponto de vista das funções de escala (a) 2d-LLL e (b) 3d-LLL.

Os resultados obtidos indicam que tanto a aplicação da função de escala prevista pelo modelo 2d-LLL, quanto a prevista pelo modelo 3d-LLL, mostraram-se ineficazes no propósito de promoverem o colapso dos dados reversíveis de $M_{ZFC}(T)$ da figura 4.7(d) em um comportamento único. O perfil dos comportamentos ilustrados nas figuras 4.11(a) e (b), para a amostra MZn , foram reproduzidos para os dados de $M_{ZFC}(T)$ das demais amostras pesquisadas.

Deste modo, através da análise dos resultados obtidos, foi possível verificar que o compor-

tamento das FTD, no limite de baixos valores de campo magnético aplicado, das amostras pesquisadas são descritos pelo modelo 3D-XY.

4.2.3.2 Análise do Comportamento das FTD para Campos Magnéticos Aplicados entre $5kOe \leq H \leq 50kOe$)

A análise da contribuição das FTD no comportamento de $M_{ZFC}(T)$ dos monocristais *MY*, *MAu*, *MNi*, *MZn* e *MMg* no intervalo de H aplicado, dado por: $5kOe \leq H \leq 50kOe$, figura 4.8, foi realizada a partir do previsto pelo formalismo 3d-LLL, discutido na seção 1.6.2 e revisto na seção anterior. Essa função de escala se mostrou apropriada para colapsar os dados de $M_{ZFC}(T)$ reversíveis, destacados na figura 4.8, em um comportamento único quando $H \geq 10kOe$ foram aplicados.

A figura 4.12 destaca os resultados obtidos após a aplicação da função de escala 3d-LLL na descrição do comportamento reversível de $M_{ZFC}(T)$ das amostras (a)*MY*, (b)*MAu*, (c) *MNi*, (d)*MZn* e (e)*MMg*, figura 4.8, quando $5kOe \leq H \leq 50kOe$ são aplicados. Os círculos fechados correspondem a $T_{irr}(H)$ ao passo que as setas correspondem, aproximadamente, ao valor correspondente em temperatura (eixo das abcissas) acima da qual o escalonamento dos dados de $M_{ZFC}(T)$ em função de H é verificado.

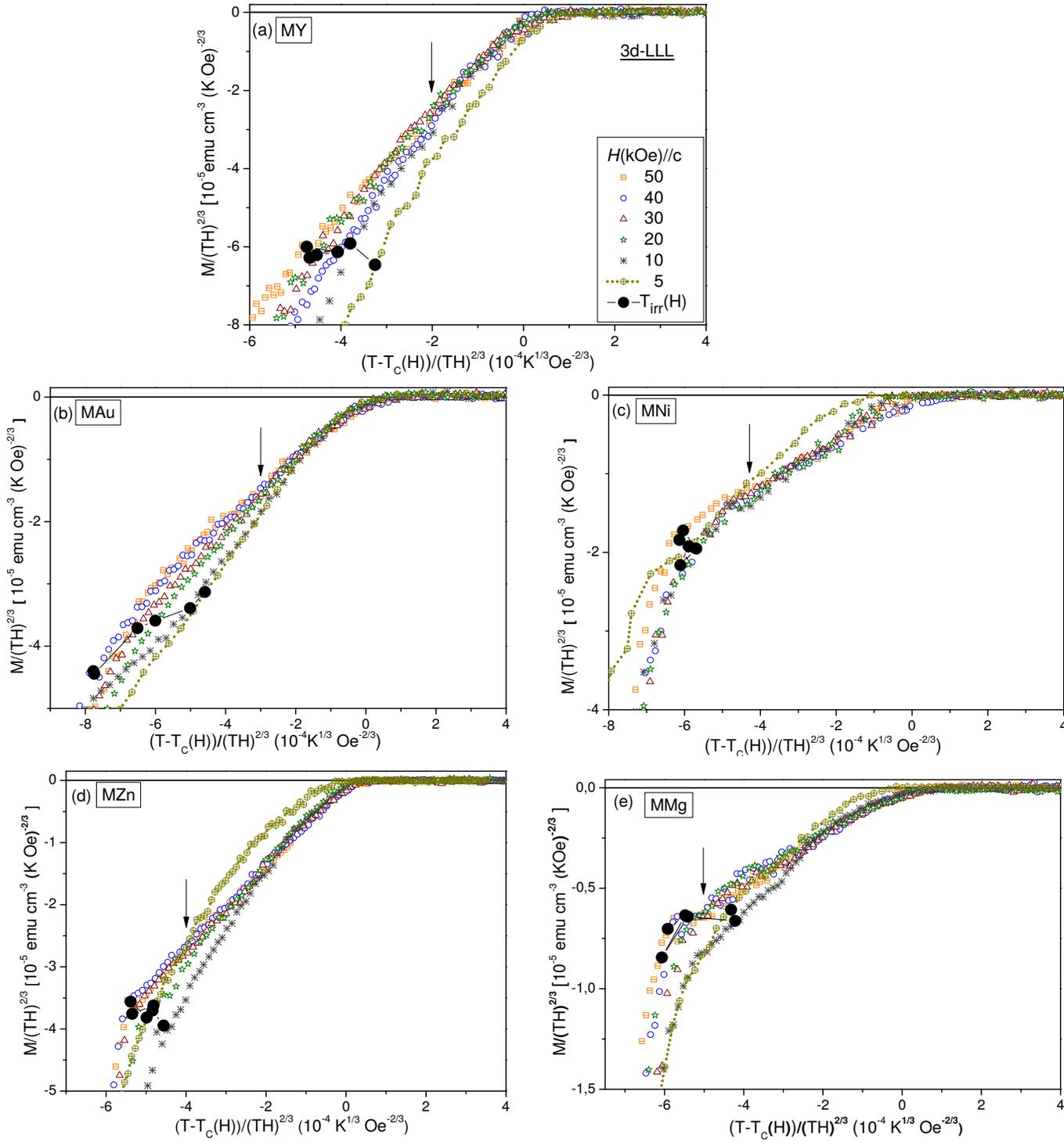


Figura 4.12 - O comportamento de $M_{ZFC}(T, H)$ para as amostras (a) MY , (b) MAu , (c) $MMNi$, (d) MZn e (e) MMg , descrito sobre o ponto de vista da função de escala 3d-LLL quando $5 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ são aplicados. O símbolo sólido corresponde a $T_{irr}(H)$, ao passo que as setas indicam, aproximadamente, o valor correspondente em temperatura acima da qual o escalonamento dos dados de $M_{ZFC}(T)$ é verificado.

Através de uma análise visual da disposição dos dados apresentados na figura 4.12 é possível verificar que o intervalo na escala do eixo x (correspondente originalmente a escala da temperatura na figura 4.8) no qual os dados do respectivo eixo escalam nas amostras dopadas, [como por exemplo, a partir de aproximadamente $\sim 5,0 \cdot 10^{-4} K^{1/3} Oe^{-2/3}$ no MMg] é maior do que o observado para a amostra MY ($\sim 2,0 \cdot 10^{-4} K^{1/3} Oe^{-2/3}$). Por outro lado, o valor de H aplicado a partir do qual foi possível determinar a aplicabilidade do escalonamento 3d-LLL, em média, foi de $H \geq 10 kOe$ para as amostras MY , MAu e MNi e de $H \geq 20 kOe$ para as amostras MZn e MMg . No que tange a amostra MY , o valor destacado concorda com valores citados na literatura no que diz respeito a este parâmetro [10, 222]. Por outro lado, escassos são os resultados na literatura referentes ao comportamento das FTD reportados para amostras dopadas em termos do formalismo LLL [152].

Os resultados representados nas figuras 4.10 e 4.12 foram recentemente publicados no periódico *IEEE Transactions on Magnetics*, sob título: “The Effects of Chemical Doping on the Diamagnetic Thermodynamic Fluctuations of $YBa_2Cu_{2.97}X_{0.01}O_{7-\delta}$ (x=Au, Ni, Zn and Mg) Single Crystals”, conforme apresentado no apêndice F.

Em virtude de ampliar o mapeamento dos efeitos da substituição de 1% do Cu individualmente por Au, Ni, Zn e Mg sobre o comportamento das FTD no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, submeteu-se o conjunto dos dados de $M_{ZFC}(T)$ apresentados na figura 4.8 ao crivo do escalonamento de seu comportamento em termos da função de escala 2d-LLL, dada pela equação 1.47, quando $n = 2$. Os resultados obtidos indicam que o comportamento reversível dos dados $M_{ZFC}(T)$, representados na figura 4.13, não apresentaram performance superior a obtida com a aplicação da função de escala 3d-LLL.

O resultado obtido para a amostra MMg , destacado na figura 4.13, é apresentado como o indicativo do que foi afirmado no parágrafo anterior, quando compara-se visualmente este resultado com o obtido na figura 4.12(e). Verifica-se que a distribuição estatística dos dados de $M_{ZFC}(T)$ escalonados da figura 4.12(e) estão efetivamente, melhor distribuídos. Os resultados obtidos com a aplicação da função de escala 2d-LLL para as demais amostras também se mostraram inferiores em qualidade e precisão quando comparado aos obtidos com o uso da função de escala 3d-LLL.

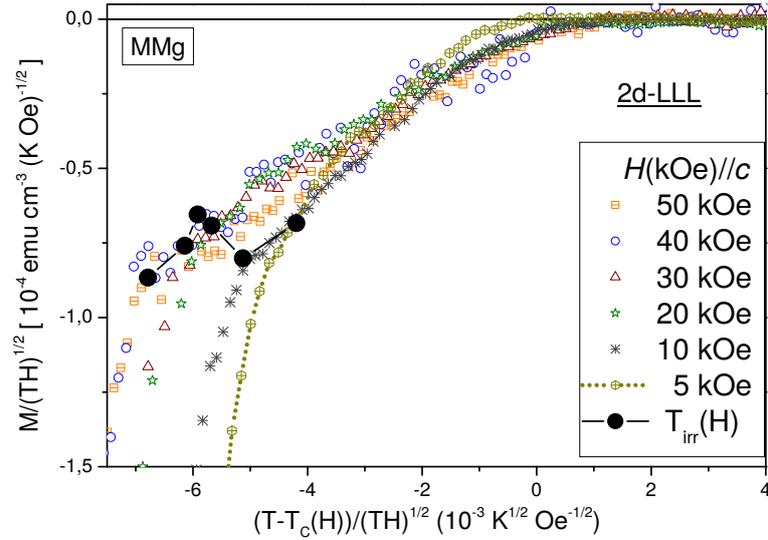


Figura 4.13 - O comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para a amostra MMg , descrito sobre o ponto de vista da aplicabilidade da função de escala 2d-LLL quando $5\text{ kOe} \leq H \leq 50\text{ kOe}$ são empregados.

Por outro lado, trabalhos citados na literatura, relacionados com o tratado nesta seção, apontam uma divergência quanto a predominância da aplicação dos modelos 3D-XY e LLL na descrição do comportamento das FTD no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Alguns trabalhos apontam que as FTD 3d-LLL são verificadas, como nesse trabalho, quando $H \geq 10\text{ kOe}$ são aplicados [63,222]. No entanto, outros apontam que as FTD observadas para $H \geq 10\text{ kOe}$ são identificadas como sendo descritas através do modelo 3D-XY [45,72]. Conforme destacado pelos resultados da figura 4.10, a função de escala prevista pelo modelo 3D-XY foi aplicada com sucesso para a descrição das FTD das amostras pesquisadas quando $H < 2,5\text{ kOe}$ foram aplicados.

O ponto de vista anterior é justificado quando visualiza-se o eminente insucesso da aplicação da função de escala 3D-XY para descrever o comportamento das FTD relativo a amostra MNi , figura 4.14, quando $H \geq 5\text{ kOe}$ foram empregados. Assim como verificado para o emprego do escalonamento 2d-LLL, figura 4.13, ao comparar-se os resultados da figura 4.12(c) com os da figura 4.14, percebe-se que a distribuição estatística dos dados da figura 4.12(c) estão efetivamente melhor distribuídos e portanto apresentam menor dispersão dos que os exibidos na figura 4.14, especialmente em torno da transição N-S. É importante ressaltar que as demais amostras pesquisadas neste trabalho também apresentaram um comportamento semelhante ao ilustrado na figura 4.14, quando o comportamento de $M_{ZFC}(T)$ foi submetido ao escalonamento proveniente da aplicação da função de escala 3D-XY para $H \geq 5\text{ kOe}$.

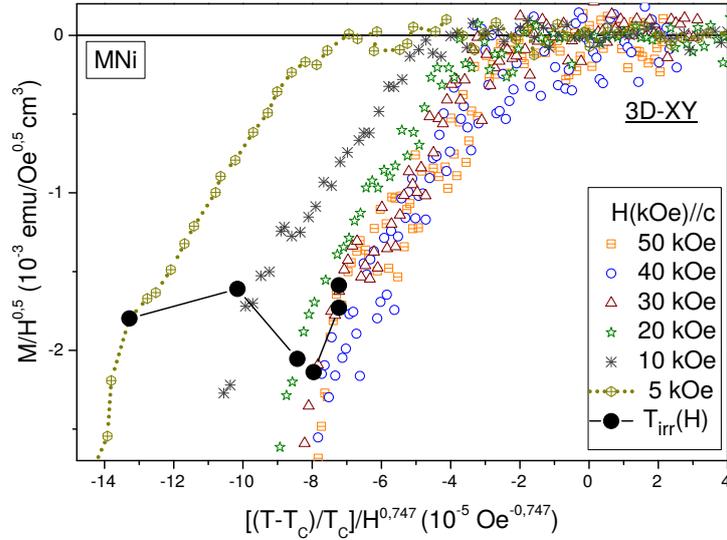


Figura 4.14 - O comportamento de $M_{ZFC}(T)$ para a amostra MNi , descrito sobre o ponto de vista da aplicabilidade da função de escala 3D-XY quando $5 kOe \leq H \leq 50 kOe$ são empregados.

Por outro lado, ao comparar-se na figura 4.12 a disposição das curvas de $M_{ZFC}(T)$ escaladas a partir de $T < T_{irr}(H)$ é possível verificar que alguns dos dados, dentro da precisão experimental adotada, apresentam uma tendência de “scaling” (MNi , MZn e MMg).

Na literatura, a maioria dos trabalhos publicados, [10, 57, 222] classificam como $3d$ o comportamento das FTD no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, quando $H \geq 10 kOe$ são aplicados na configuração $H//c$, inclusive em intervalos de temperatura muito próximos aos destacados na figura 4.12 [63]. De acordo com o que foi abordado na seção 1.6.2, Tesãnovic e col [62] propuseram funções analíticas as quais foram empregadas na reprodução do comportamento das FTM segundo o formalismo 2d-LLL e 3d-LLL [62]. Entretanto, a aplicação da ferramenta matemática e computacional referente ao ajuste teórico 3d-LLL, mostra-se bastante complexo [64].

Desta forma, analisa-se o comportamento apresentado para a dimensionalidade das FTD das amostras pesquisadas, empregando-se a aproximação utilizada por Salem-Sagui e col. [64], adaptadas das considerações de Gehardts e Klem [69, 70], descrita em detalhes na seção 1.6.2, e novamente reproduzida no próximo parágrafo.

De acordo com esta proposta [64, 69], a dimensionalidade de um sistema supercondutor planar, quando H for aplicado perpendicularmente aos seus planos de condução, corresponde a dimensionalidade das FTD. Esta dimensionalidade pode ser obtida a partir da efetivação do cálculo do parâmetro r , o qual pode ser determinado a partir da aplicação

da equação (1.48):

$$r = 8 \frac{m}{M} \left[\frac{\xi(0)}{\pi s} \right]^2$$

Na equação anterior, s corresponde a distância interplanar a qual é aproximada nos HTSC ao valor do parâmetro de rede c [64], cujos valores para as amostras pesquisadas encontram-se listados na tabela 4.2. A razão m/M corresponde a γ^{-2} [64], sendo γ o fator de anisotropia planar, fornecido pela expressão 1.28, onde $\gamma = H_{c2}^{ab}/H_{c2}^c$. O termo $\xi(0)$ corresponde ao comprimento de coerência G-L, em $T = 0$, o qual pode ser calculado através da expressão (1.49). O valor de $H_{C_2}(0)$ pode ser determinado a partir do emprego da equação 4.1, proveniente da teoria de Werthamer, Helfand e Hohenberg [224].

$$H_{C_2}(0) = 0,69T_C \left. \frac{dH_{C_2}}{dT} \right|_{T=T_C} \quad (4.1)$$

onde os valores de T_C e dH_{C_2}/dT para as nossas amostras encontram-se listados na tabela 4.3.

Na tabela 4.4 são apresentados os resultados obtidos para r , bem como os valores dos parâmetros empregados no seu cálculo, onde o valor empregado de H foi fixado em $50 kOe$, o máximo valor aplicado nas medidas.

Tabela 4.4 - Valores obtidos para os parâmetros r , $\mu_0 H_{C_2}^c(0)$, $H/H_{C_2}(0)$, γ e $\xi_{ab}(0)$ para as amostras pesquisadas. Observação: o valor de H utilizado foi $50 kOe$.

Amostra	r	$\mu_0 H_{C_2}^c(0)(T)$	$H/H_{C_2}(0)$	γ	$\xi_{ab}(0)(\text{Å})$
MY	0,026	122 ± 4	0,041	6,5*	$13,7 \pm 0,4$
MAu	0,043	107 ± 4	0,047	5,4	$14,6 \pm 0,6$
MNi	0,070	63 ± 4	0,079	5,4*	$18,5 \pm 1,1$
MZn	0,043	87 ± 3	0,058	6,0	$16,2 \pm 0,5$
MMg	0,059	71 ± 2	0,071	5,7	$17,9 \pm 0,4$

Os valores de $\mu_0 H_{C_2}^{ab}(0)$, utilizados no cálculo de γ , das amostras *MY* e *MNi* foram extraídos da referência [126], sendo estes obtidos a partir de estudos de magnetização em amostras monocristalinas. O valor de $\xi_{ab}(0)$ para a amostra *MZn* está de acordo com resultados reportados para monocristais dopados com *Zn* [126, 197]. Ainda em relação a amostra *MZn*, o valor de γ listado na tabela encontra-se bem próximo do relatado

na literatura para uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$ [225]. No que se refere a amostra MMg , o valor de γ está de acordo com resultado reportado na literatura para um monocristal de $YBa_2Cu_{2,97}Mg_{0,03}O_{7-\delta}$ [201].

A partir dos resultados obtidos na tabela 4.4 para r e $H/H_{C_2}(0)$, onde consideramos o máximo valor empregado de $H = 50kOe$, foi possível adaptar o resultado em termos do gráfico do comportamento de $H/H_{C_2}(0)$ versus r , apresentado originalmente por Gerhardtts e col. [69], para analisar o caráter da dimensionalidade das FTD de suas amostras.

Os resultados obtidos encontram-se devidamente indicados na figura 4.15. É possível observar, que de acordo com as estimativas aplicadas para a determinação do comportamento de H/H_{C_2} versus r as FTD induzidas pela aplicação de $H \leq 50kOe$ reforçam o caráter 3d igualmente verificado para a descrição do comportamento das FTD 3d-LLL.

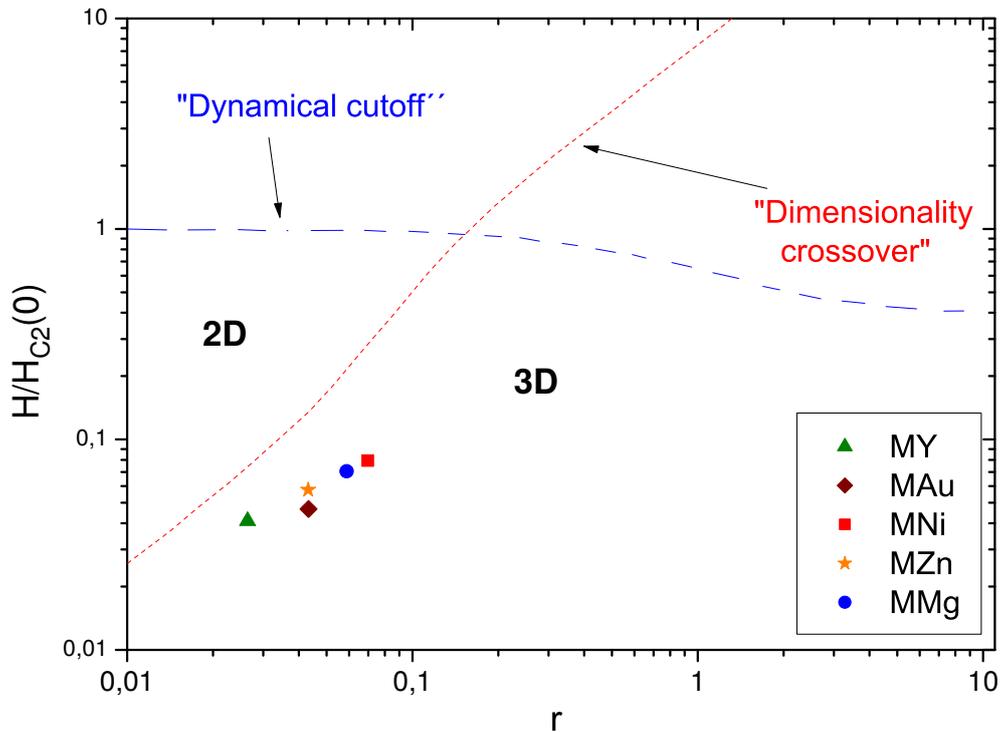


Figura 4.15 - Diagrama $H/H_{C_2}(0)$ versus r , adaptado da referência [69], empregado para classificar a dimensionalidade das FTD das amostras pesquisadas neste trabalho. Os valores de r e $H/H_{C_2}(0)$ estão em escala logarítmica.

Conforme pode ser visto na tabela 4.4, as amostras nas quais ocorreram a substituição química apresentaram uma diminuição do valor de γ . Na seção 1.45, ao debater-se os efeitos das FTD verifica-se que a anisotropia do sistema é um fator determinante para a

dimensionalidade das FTD, conforme pode ser verificado na expressão (1.48). Os sistemas os quais apresentam elevada anisotropia, como é o caso do $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ ($\gamma \approx 150$), exibem o comportamento 2d por parte das FTD, ao passo que os sistemas supercondutores com baixa anisotropia, como o $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ $\gamma \approx 3$, apresentam FTD 3d. No caso do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\gamma \approx 5 - 7$), as FTD são consideradas com dimensionalidade 3d.

4.2.3.3 Discussão dos Resultados

Os resultados experimentais apresentados nas seções 4.2.3.1 e 4.2.3.2 indicam claramente que o comportamento das FTD das amostras pesquisadas é fortemente dependente da intensidade do campo magnético aplicado, o qual mostra-se decisivo na promoção de um “crossover” de um comportamento descrito pela fenomenologia 3D-XY para outro descrito pela fenomenologia 3d-LLL quando, em média, $2,5 kOe \leq H \leq 10 kOe$ são aplicados.

A ocorrência de um “crossover” 3D-XY–3D-LLL, em função de H , por parte do comportamento das FTD nos HTSC é um fenômeno previamente esperado em virtude da fundamentação física na qual as funções de escala 3D-XY e 3d-LLL foram concebidas, entretanto, de acordo com o nosso conhecimento até o presente, nunca fora observado por meio de resultados experimentais de magnetização em uma única amostra. Portanto, a clara evidência da existência de tal “crossover” por parte do comportamento das FTD das amostras pesquisadas, nesse trabalho, trata-se de um resultado original.

É importante também destacar que a realização de medidas $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ muito detalhadas e precisas, especialmente quando $H \leq 1 kOe$ foram aplicados, permitiu a obtenção de dados de $M(T)$ com boa densidade de pontos suficientes para que as temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_C(H)$ pudessem ser diferenciadas entre si, bem como o comportamento reversível do irreversível por parte da magnetização. Essas peculiaridades sem dúvida colaboraram definitivamente para que a caracterização do comportamento das FTD, para $H \leq 1 kOe$, pudesse ser analisado e descrito pela função de escala prevista pelo modelo 3D-XY, peculiaridade a qual foi reproduzida por todas as amostras pesquisadas. Este resultado, da mesma forma que o anterior, pode ser classificado como original, quando leva-se em consideração medidas de magnetização dc realizadas na escala de campos magnéticos aplicados de $0,05 kOe \leq H \leq 1 kOe$.

Ao longo do diagrama H versus T de um supercondutor do tipo II, figura 4.16, a transição N-S se dá quando $T_C(H)$, ou $H_{C2}(T)$, é atingido. Quando a transição N-S originar-se de $T > T_C$ denominar-se-á T_C^+ a temperatura de transição N-S, ao passo que quando a transição N-S ocorrer a partir de $T < T_C$ denominar-se-á T_C^- a temperatura de transição N-S.

Os resultados experimentais destacados nas figuras 4.10 e 4.12 permitem sugerir que no intervalo de baixos campos magnéticos aplicados ($H \leq 1 \text{ kOe}$) a transição N-S das amostras a partir de $T \rightarrow T_C^-$ é caracterizada como uma transição 3D-XY, ao passo que no intervalo de altos campos magnéticos ($H \geq 10 \text{ kOe}$) a transição é melhor caracterizada pela aproximação 3d-LLL da teoria G-L. A figura 4.16 proposta pelos autores da referência [226], ilustra uma esquematização hipotética, idealizada para o comportamento das FT, obtido a partir de medidas de calor específico, ao longo do diagrama H versus T de um supercondutor do tipo II, como os HTSC.

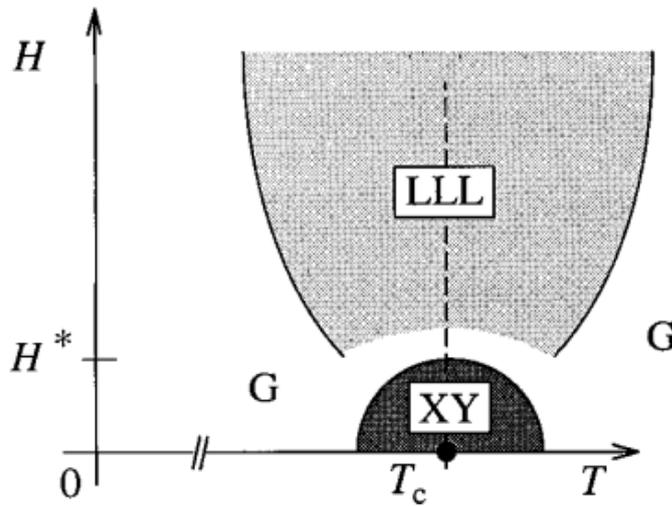


Figura 4.16 - Diagrama H versus T onde o comportamento das FT em torno da transição ($T_C(H)$) para um HTSC encontra-se esquematizado [226].

De acordo com a figura 4.16, o comportamento das FT, ao longo do diagrama H versus T , se daria em torno de T_C , ponto fixo no eixo T , e $H_{C2}(T)$ [$T_C(H)$], representado pela linha tracejada. A ocorrência de FT do tipo LLL, 3D-XY ou gaussianas (G) em torno de T_C e $H_{C2}(T)$ se daria em função do arranjo estabelecido entre T e H . Em particular, para $H \leq H^*$ o comportamento das FT seria do tipo 3D-XY e elas estariam localizadas na região XY da figura.

Por outro lado, quando $H \gg H^*$ o comportamento das FT passaria a ser descrito pela fenomenologia LLL e estariam localizadas na região LLL da figura, situada em torno de $H_{C2}(T)$. Nas demais regiões do diagrama, identificadas por G, o comportamento das FT seria gaussiano devido, entre outros, a caracterização do calor específico (C) em termos de $C \sim H[T/T_C(H) - 1]^{3/2}$ [227, 228].

Os resultados apresentados nas figuras 4.10 e 4.12, revelam que o comportamento das FTD, para $T \rightarrow T_C^-$, na fase supercondutora das amostras MY, MAu, MNi, MZn e MMg exibem uma semelhança em relação a essência da disposição do comportamento das FT proposto no diagrama H versus T da figura 4.16.

De acordo com o raciocínio anterior, quando $0,01kOe \leq H \leq 1kOe$ o comportamento das FTD é caracterizado como 3D-XY em torno de T_C , ao passo que quando $10kOe \leq H \leq 50kOe$ foram aplicados este comportamento nas proximidades de $H_{C2}(T)$, passa a ser descrito como sendo LLL. É importante observar que justamente no intervalo de campos magnéticos entre $2,5kOe \leq H \leq 10kOe$, o comportamento das FTD não é descrito por nenhum dos formalismos anteriores, o que pode ser considerado um forte indicativo de que FT gaussianas sejam dominantes nessa região do diagrama.

Outra característica importante destacada no diagrama H versus T da figura 4.16, é a possível simetria do comportamento das FT em um intervalo de temperatura o qual imediatamente precede e antecede a transição N-S, no caso de $T \rightarrow T_C^-$ e de $T \rightarrow T_C^+$. De acordo com o cenário anterior, pode-se destacar que para a amostra MAu, seção 4.3.1, foram observadas a partir de medidas de magnetocondutividade elétrica para $T \rightarrow T_C^+$, na configuração $H//c$, quando $H \leq 0,5kOe$ foram aplicados, que o comportamento das FT é descrito pelo formalismo 3D-XY em um intervalo de temperatura o qual imediatamente precede a transição N-S nesta amostra. Além disso, o comportamento das FT na magnetocondutividade de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [27] e $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$ [23] apresentam resposta semelhante a relatada para a amostra MAu quando submetidas a mesma perspectiva de análise.

No diagrama H versus T da figura 4.17 encontram-se representados, esquematicamente, os regimes de FT classificados como 3d-LLL, 2d-G, 3d-G e 3D-XY(Cr) em torno da transição N-S, representada aproximadamente pela linha $T_p(H)$, para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino quando $\mu_0 H \leq 14T$ são aplicados na configuração $H//c$. Em particular, os regimes 3d-LLL, $1T \leq \mu_0 H \leq 5T$ e 3D-XY representados na fase supercondutora, $T \rightarrow T_C^-$, são oriundos dos comportamentos das FTD da amostra MY. Por outro lado, os regimes Cr(3D-XY), 3d e 2d-G (gaussiano) e 3d-LLL, $5T \leq \mu_0 H \leq 14T$, o qual se estende até a fase supercondutora, identificadas na fase normal são provenientes da contribuição das FT à magnetocondutividade elétrica quando $T \rightarrow T_C^+$, obtidas da referência [46].

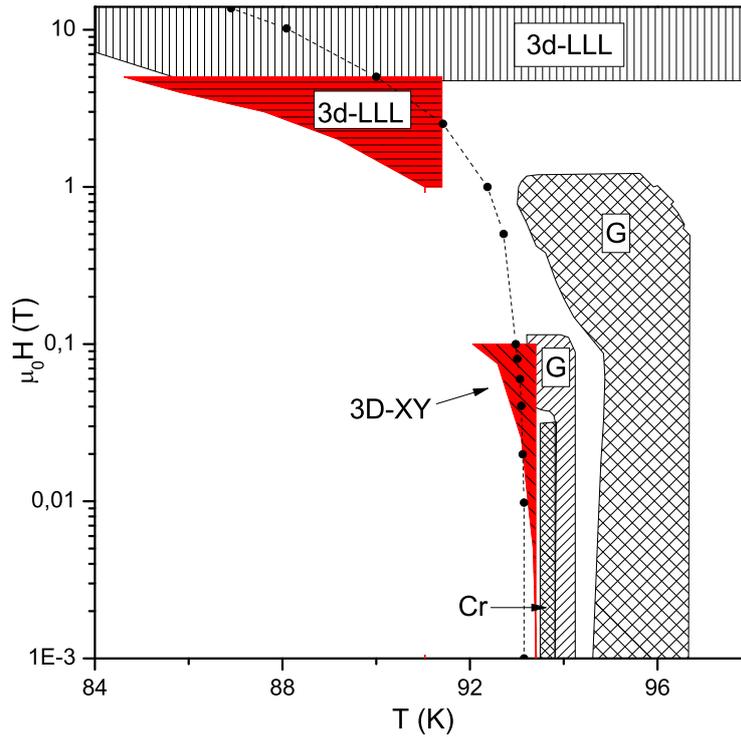


Figura 4.17 - Diagrama H versus T com representação esquemática dos regimes de FT classificados como 3d-LLL, 2d-G, 3d-G e 3D-XY(Cr) em termos da transição N-S, representada aproximadamente pela linha $T_p(H)$, para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino quando $\mu_0 H \leq 14T$ são aplicados na configuração $H//c$ [46].

Fonte: adaptada da referência [46].

É importante destacar que os pesquisadores da referência [46] determinaram $T_p(H)$ a partir do método empregado na subseção 4.1.2.2 para a caracterização da transição N-S das amostras $MCa1$, $MCa5$, $MCa10$ e MAu . A partir do T_C , em $H \sim 0$, dos monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ empregados na construção do diagrama, se equivalem ($93,2 K$ da referência [46] e $93,4 K$ para MY). O diferente método de determinação empregado para a aferição do mesmo nas amostras em questão, introduz alguma imprecisão a qual, porém, não afeta consideravelmente o perfil dos regimes das FT em torno da transição N-S no diagrama H versus T da figura 4.17.

As FTD conferem a dinâmica de vórtices uma característica 3d sendo que os efeitos das FT sobre os mesmos estendem-se até o limite de irreversibilidade magnética, dado por $T_{irr}(H)$, no caso do regime das FTD descritos pelo modelo 3D-XY ao passo que se mantêm mais próximo a $T_C(H)$ na maioria dos resultados onde a função de 3d-LLL prepondera.

Em relação especificamente aos efeitos provenientes da substituição química nominal de 1% do Cu, individualmente por átomos de Au, Ni, Zn e Mg sobre o comportamento das FTD do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, os resultados apresentados nas figuras 4.10 e 4.12 indicam que as substituições não modificam significativamente o perfil, em função do campo magnético aplicado, apresentado pelos regimes 3D-XY e 3d-LLL em comparação ao observado para a amostra MY . Ainda, de acordo com os resultados destacados na figura 4.15, não foi verificado, devido a ação dos dopantes uma possível mudança na dimensionalidade do sistema de 3d para 2d, assim como observado para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenados para o valor máximo de H aplicado [11]. Entretanto, por outro lado, as substituições químicas provocaram o alargamento do intervalo de temperaturas dominadas pelos efeitos das FTD, especialmente para as FTD descritas pela função de escala 3d-LLL [10, 222].

Desta forma, o comportamento das FT em torno da transição N-S do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, destacado na figura 4.17, apresenta uma forte semelhança ao diagrama H versus T , genérico da figura 4.16. Onde a simetria das FT em torno de T_C e $H_{C2}(T)$ pode ser interpretada em termos dos comportamentos 3D-XY, 3d-G, 2d-G e LLL à medida em que o campo magnético aplicado é intensificado. Acredita-se que este comportamento também se verifica nas amostras MAu , MNi , MZn e MMg em virtude da disposição apresentada pelo perfil do comportamento das FT para $T \rightarrow T_C^-$.

Levando em consideração a disposição das FT nas figuras 4.16 e 4.17, pode-se sugerir que as FT do parâmetro de ordem supercondutor das amostras pesquisadas, nas proximidades da transição N-S, quando $T \rightarrow T_C^-$, mostra-se um caráter fortemente correlacionado no limite de baixos campos magnéticos aplicados ($H \leq 1 kOe$) porém, à medida em que H é intensificado ($H > 1 kOe$) as FT do parâmetro de ordem supercondutor deixam de atuarem correlacionadamente passando a apresentar um caráter descorrelacionado até que para H aplicados ainda mais intensos ($H > 10 kOe$) as FT do parâmetro de ordem supercondutor além de descorrelacionadas são confinadas ao nível mais baixo de Landau [10, 222].

4.2.4 A Densidade de Energia Cinética de Condensação dos Pares de Cooper, E_k

Nesta seção serão apresentados os resultados experimentais referentes ao comportamento de $E_k(T, H)$ obtidos para os monocristais MY , MAu , MNi , MZn e MMg quando $0,01 kOe \leq H \leq 50 kOe$ foram aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico c dessas.

Conforme foi discutido na seção 1.7, de acordo com Dória e colaboradores [26], E_K é

obtida a partir da aplicação da equação 1.59:

$$E_k = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

Lembrando que o teorema de virial da supercondutividade, discutido na seção 1.7 foi aplicado para a obtenção de $E_K(T)$ a partir do comportamento reversível de $M(T, H)$ ($T_{irr}(H) \leq T$) [26].

Os resultados obtidos para o comportamento de E_K , diferentemente do que foi realizado na seção anterior, serão apresentados em sequência, porém serão classificados através do emprego dos mesmos intervalos de campo magnético empregado na seção 4.2.3. Esse arranjo têm o propósito de fornecer melhor apresentação, identificação e distinção dos efeitos provenientes das substituições químicas realizadas sobre o comportamento de $E_K(T)$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na sequência será apresentada a discussão dos mesmos.

4.2.4.1 Análise do comportamento de $E_K(T)$ para campos magnéticos aplicados entre $0.01 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$

Utilizando os dados de $M_{ZFC}(T, H)$ das figuras 4.7 e 4.8 e aplicando a equação 1.59, obteve-se o comportamento de $E_K(T, H)$. As figuras 4.18 e 4.19 destacam este comportamento de $E_K(T, H)$ obtidos, para os monocristais MY , MAu , MNi , MZn e MMg . Os círculos fechados representam o valor de $E_k(T)$ correspondente a $T_{irr}(H)$ e o valor de T_C , para cada amostra encontra-se indicado pela seta. Nas figuras principais são ilustrados o comportamento de $E_K(T)$, normalizado em termos de T/T_C .

A normalização da temperatura em termos de T/T_C permite a identificação quantitativa e distinção, na escala das temperaturas, dos efeitos provenientes da substituição parcial de 1% do Cu , individualmente, por átomos de Au , Ni , Zn e Mg sobre o comportamento de $E_K(T)$, quando comparado ao obtido para a amostra MY . No “inset” das figuras encontra-se destacado o comportamento de $E_K(T)$ sem a normalização em relação a T_C , obtido para os campos magnéticos aplicados indicados.

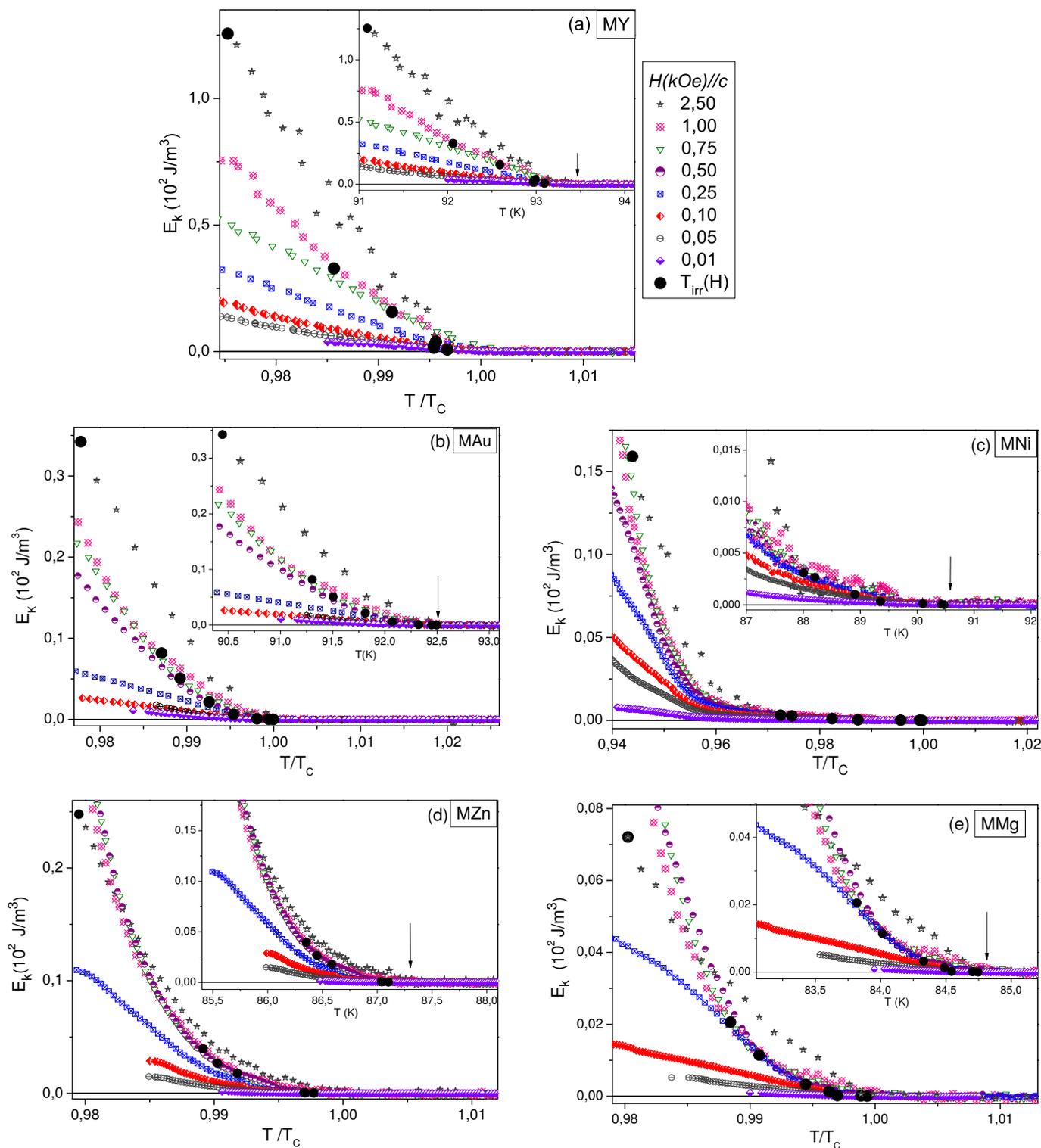


Figura 4.18 - Na figura principal é apresentado o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T/T_C e no "inset" o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T para as amostras (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MMg e (e) MZn. Os valores de H aplicados ($0,01 \text{ kOe} \leq H \leq 2,5 \text{ kOe}$), estão indicados na legenda e as setas indicam o T_C das amostras.

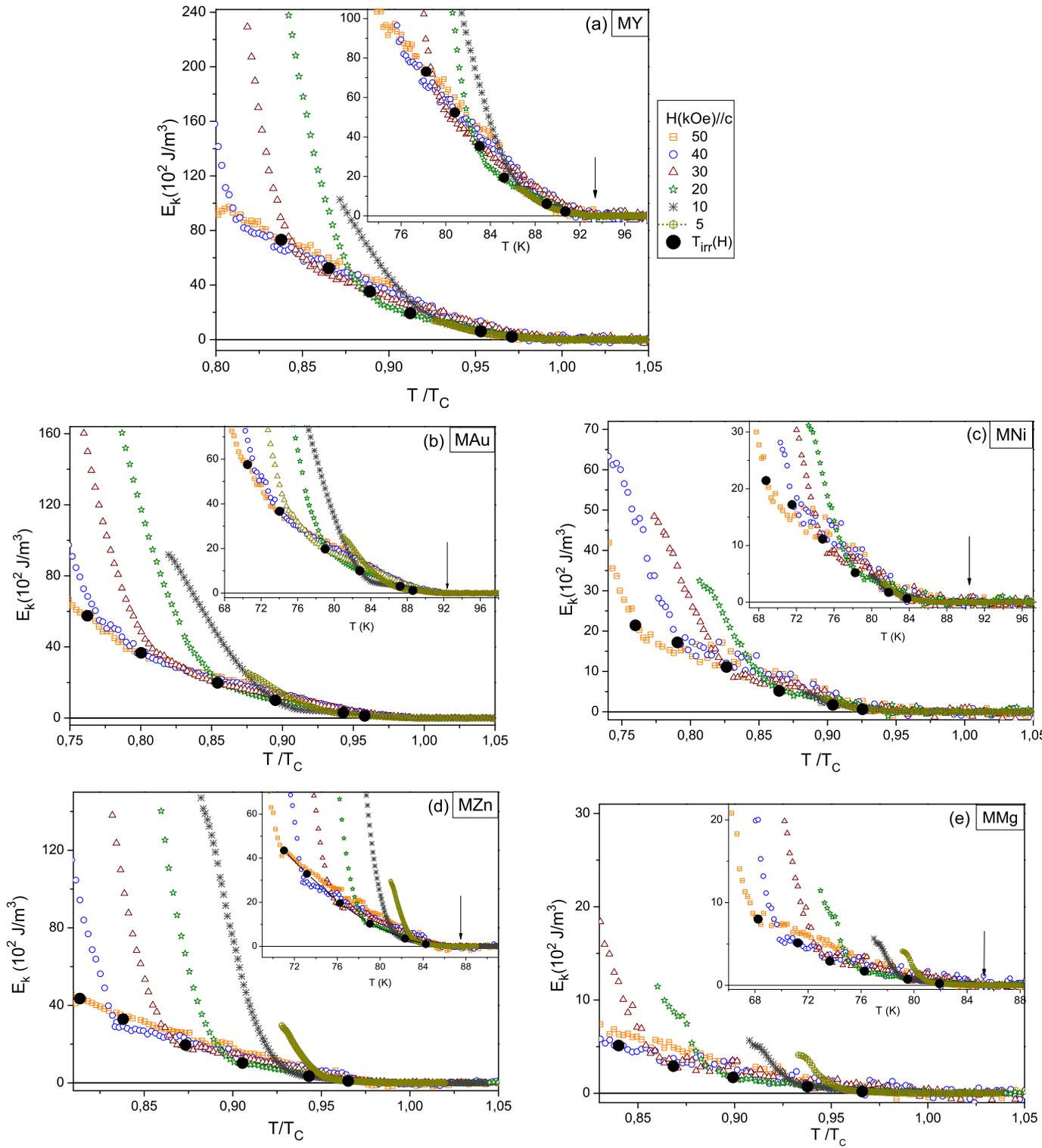


Figura 4.19 - Na figura principal é apresentado o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T/T_C e no "inset" o comportamento de $E_K(T, H)$ versus T para as amostras (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MMg e (e) MZn. Os valores de H aplicados ($5 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$), estão indicados na legenda e as setas indicam o T_C das amostras.

As figuras 4.18 e 4.19 mostram para o intervalo de temperaturas $T < T_C$ um contínuo aumento de $E_K(T)$, em função do campo magnético aplicado, em todas as amostras. Em particular, verifica-se que para $T < T_{irr}(H)$ os valores de $E_k(T)$ aumentam significativamente e de maneira abrupta em ambas as configurações de temperatura e campos magnéticos aplicados, em todas as amostras pesquisadas, ao passo que para $T_{irr}(H) \leq T \leq T_C$ este aumento se mostra suave, possivelmente fruto de uma menor influência do campo magnético sobre o comportamento de $E_K(T)$.

Na literatura, a ocorrência deste comportamento por parte de $E_K(T, H)$ foi igualmente verificado em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, como mostra a figura 1.15(a) [82]. Por outro lado, esta particularidade não é reproduzida por monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ [84, 229, 230], figura 1.15(c) e em monocristais desoxigenados e policristais da família $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, figuras 1.15(b) e (d) [83, 231]. Nessas amostras o comportamento de $E_K(T)$ mostra-se fortemente afetado pela intensificação do campo magnético aplicado a partir de $T < T_C$.

Outro aspecto a ser ressaltado nos resultados das figuras 4.18 e 4.19 remete ao fato de que para $T > T_C$, $E_K(T, H) = 0$. Este resultado se contrapõe aos reportados por Salem e colaboradores [88]. Estes autores [88] analisaram o comportamento de $E_k(T)$ para dois monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenados ($T_C = 41,5 K$ e $T_C = 52 K$) e outro opticamente oxigenado ($T_C = 93,2 K$). Eles também utilizaram medidas reversíveis de $M_{ZFC}(T)$ e o teorema de virial da supercondutividade para a obtenção de $E_K(T)$ [26]. Salem e colaboradores [88] relatam a ocorrência de $E_k > 0$ para uma faixa de temperaturas acima de T_C , denominada de ΔT_e , onde $\Delta T_e = 3,5 K$ e $5 K$ (para valores de campo $H = 6 kOe$ e $H = 4 kOe$, respectivamente) para as amostras desoxigenadas e $\Delta T_e = 0,3 K$ (para $H = 5 kOe$) para o monocristal opticamente oxigenado.

No entanto, a observação de $E_K(T \geq T_C) = 0$, nos dados das figuras 4.18 e 4.19, está de acordo com os estudos de Peña e colaboradores [87], os quais estudaram o comportamento de $E_k(T)$ para os sistemas $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ e $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$ e não verificaram a ocorrência de $E_k > 0$ para $T > T_C$.

Em termos gerais ao comparar-se o perfil apresentado por $E_K(T)$ pelas amostras dopadas, figuras 4.18 e 4.19, pode-se verificar alguma variação na intensidade de $E_K(T)$ em função do dopante utilizado. As figuras 4.20 (a) e (b) destacam especificamente os efeitos da dopagem sobre o comportamento de $E_K(T)$. As figuras 4.20 (a) e (b) exibem o comportamento de $E_K(T)$ versus T_{irr}/T_C para campos magnéticos aplicados $H \leq 2,5 kOe$ e $H \leq 50 kOe$, respectivamente.

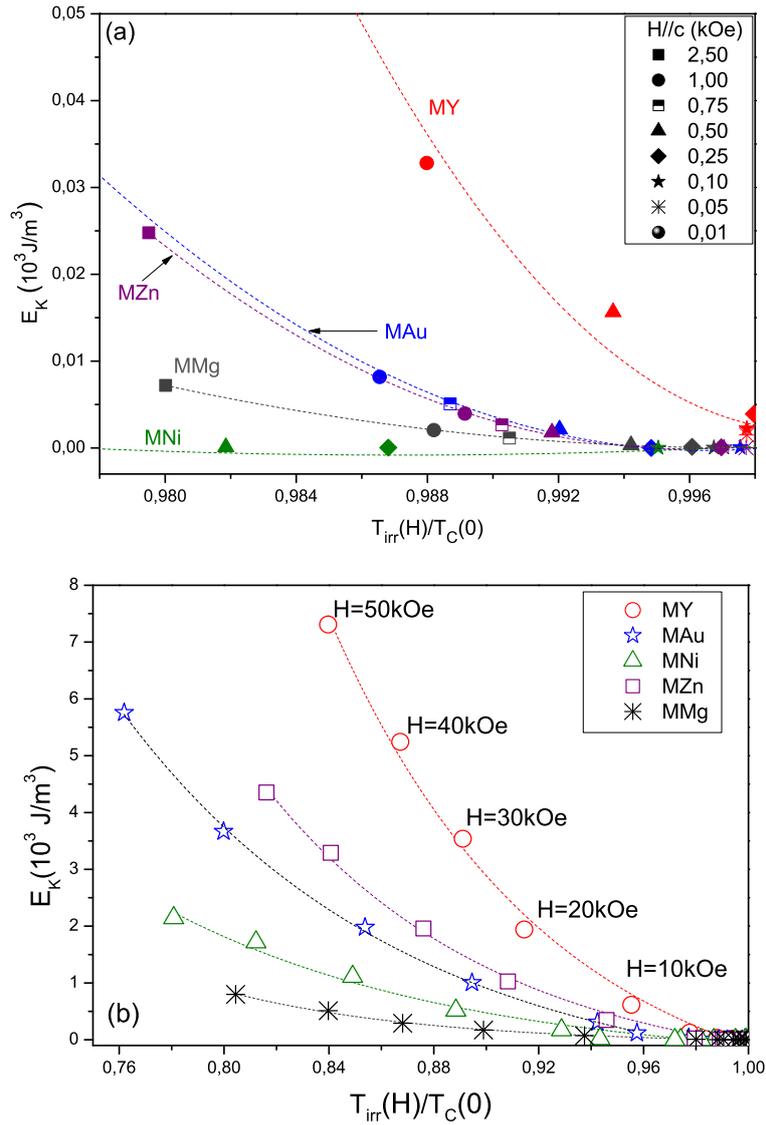


Figura 4.20 - O comportamento de: E_K versus $T_{irr}/T_C(0)$ quando (a) $H \leq 2,5 \text{ kOe}$ foram aplicados e, (b) $H \leq 50 \text{ kOe}$ foram aplicados para as amostras *MY*, *MAu*, *MNi*, *MZn* e *MMg*.

A disposição dos dados de $E_K(T, H)$ na figura 4.20(a) mostra que a intensidade de $E_K(T)$ diminui consideravelmente nas amostras dopadas em relação a amostra pura. Em particular, a redução da intensidade de $E_K(T)$, em ordem decrescente, ocorre da seguinte forma por amostra: *MAu*, *MZn*, *MMg* e *MNi*. Esta disposição é parcialmente reproduzida pelos dados de E_K versus $\mu_0 H$, apresentados na figura 4.20(b), nas proximidades de T_C ($T/T_C = 0,95$) onde ocorre uma inversão entre as amostras *MAu* e *MZn*, *MNi* e *MMg* para $E_K(\mu_0 H)$.

As figuras 4.21 e 4.22 ilustram o comportamento de $E_K(T)$ das figuras 4.18 e 4.19 quando

submetido a funções de escala semelhantes as que foram empregadas no escalonamento dos dados de $M_{ZFC}(T)$, ilustrados nas figuras 4.10 e 4.12.

Nas proximidades da transição N-S dos HTSC a intensidade de $M(T)$ é muito pequena frente aos valores de H e B o que torna desprezível a contribuição magnética do campo desmagnetizante, ou seja, pode-se considerar que $B/\mu_0 \cong H$ [211].

Levando em consideração a aproximação descrita no parágrafo anterior pode-se reescrever, a partir do emprego da equação 1.59 ($E_K = -MH$) [232], as funções de escala das equações 1.53 e 1.47 ($n = 3$), em termos de $E_K(T, H)$, ou seja:

$$\frac{E_K(T, H)}{H^{3/2}} \propto \frac{T/T_C - 1}{H^{0,747}} \quad (4.2)$$

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

Na figura 4.21(a) à (e) encontram-se os resultados obtidos quando $0,001T \leq \mu_0 H \leq 0,25T$ foram aplicados, ao passo que na figura 4.22(a) à (e) estão ilustrados os resultados correspondentes a aplicação de $0,5T \leq \mu_0 H \leq 5T$.

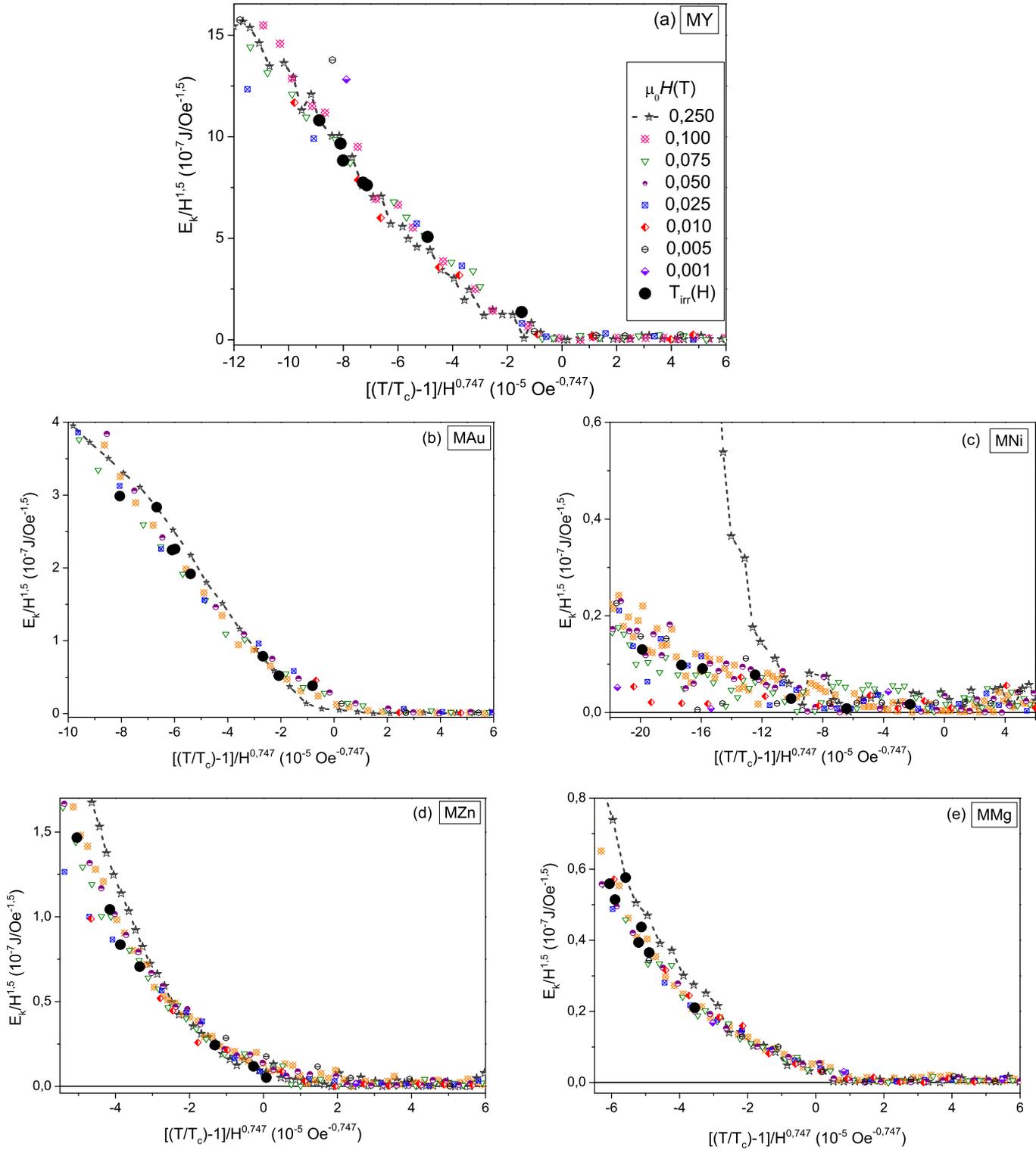


Figura 4.21 - O escalonamento do comportamento de $E_K(T)$, segundo o formalismo 3D-XY, para as amostras a) *MY*, b) *MAu*, c) *MNi*, d) *MZn* e e) *MMg*, quando $0,001 T \leq H \leq 0,25 T$ são aplicados.

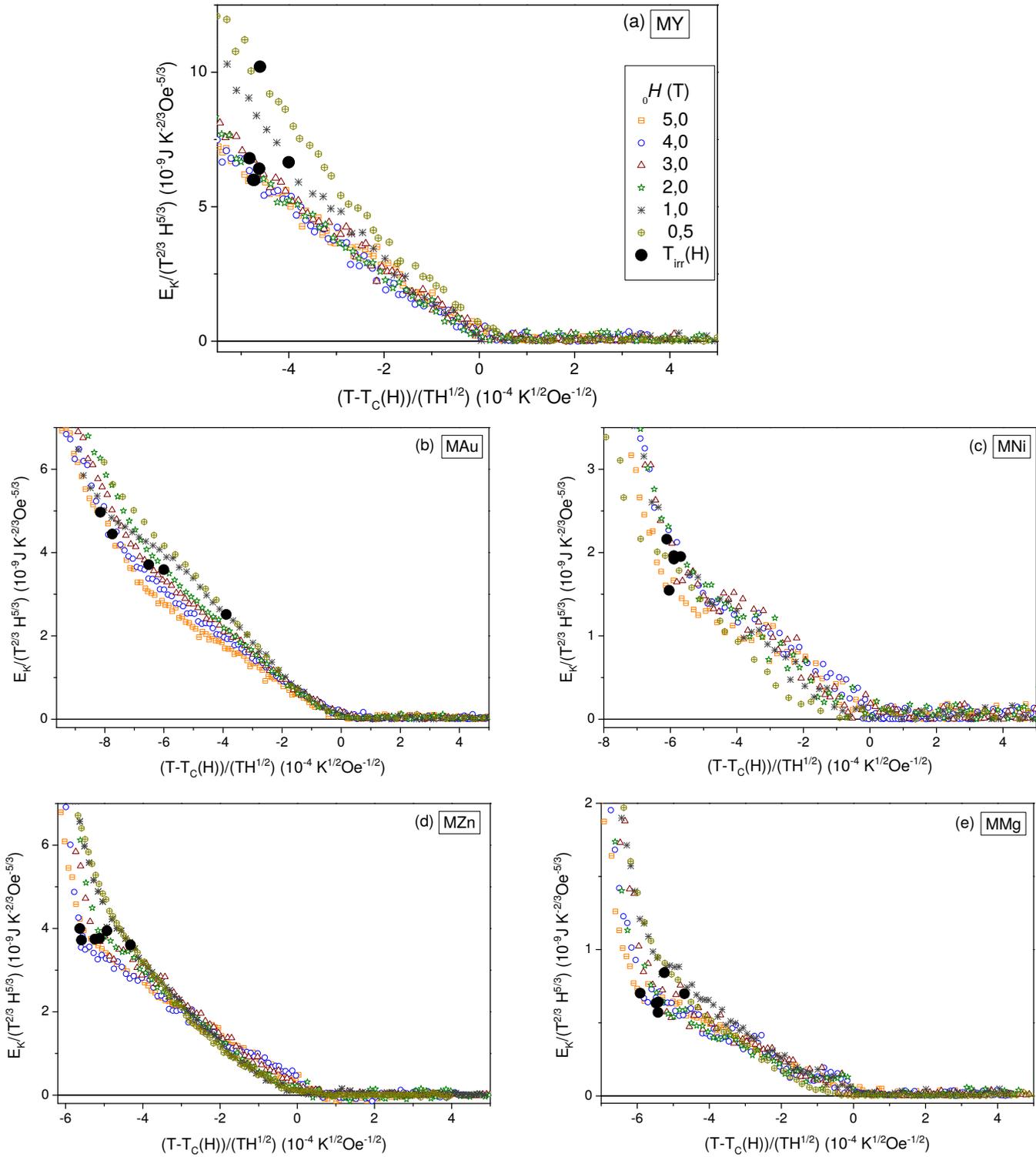


Figura 4.22 - O escalonamento do comportamento de $E_K(T)$, segundo o formalismo 3d-LLL, para as amostras a) *MY*, b) *MAu*, c) *MNi*, d) *MZn* e e) *MMg*, quando $0,5 T \leq H \leq 5 T$ são aplicados.

Na figura 4.21 encontra-se o resultado obtido após a submissão dos dados da figura 4.18 a função de escala expressa pela equação 4.2. O valor de T_C foi o mesmo empregado na confecção dos dados da figura 4.10. A figura 4.22 ilustra o comportamento obtido para os dados da figura 4.19 após serem submetidos a função de escala expressa na equação 4.3. Os valores de $T_C(H)$ foram os mesmos empregados na confecção da figura 4.12.

Analisando os resultados expressos nas figuras 4.21 e 4.22 verifica-se que os efeitos das FT sobre o comportamento de $E_K(T)$ corresponde ao observado para um sistema em três dimensões nos respectivos intervalos de campo magnético aplicado pesquisados, assim como o observado nas figuras 4.10 e 4.12. O comportamento observado também não indica a ocorrência de FT na energia cinética de condensação para $T > T_C$.

A partir do estudo do comportamento de $E_k(T, H)$ apresentado nas figuras 4.18 e 4.19 é possível obter informações sobre parâmetros característicos do estado supercondutor, como por exemplo, os valores de $H_{C2}(T)$, conforme discutido na seção 1.7. Agora levando em consideração que para os HTSC, $\beta_A \approx 1$ e $\kappa \gg 1$ [57], o comportamento de $E_k(T, H)$ segundo a aproximação de Abrikosov [$E_{K_A}(T, H)$] no limite $H \approx H_{C2}$ é dado pela expressão 4.4:

$$E_{k_A}(T, H) = \frac{\mu_0}{2\kappa^2} H (H_{C2} - H) \quad (4.4)$$

onde κ é o parâmetro G-L, conforme discutido na seção 1.1.

De acordo com a expressão (4.4), o gráfico $E_K/(\mu_0 H)$ versus $\mu_0 H$ deve apresentar um comportamento linear, com inclinação negativa, cuja interseção com o eixo vertical ($E_K/\mu_0 H$) fornece H_{C2} . Assim, a extrapolação do comportamento linear para $H = 0$ permite obter, para cada isoterma das figuras 4.18 e 4.19, a quantidade $H_{C2}/2\kappa^2$ [83, 87].

A figura 4.23 destaca o perfil das isotermas de $E_K/(\mu_0 H)$ versus $\mu_0 H$ obtidas para as amostras (a)MY, (b)MAu, (c)MNi, (d)MZn e (e)MMg na configuração $H//c$.

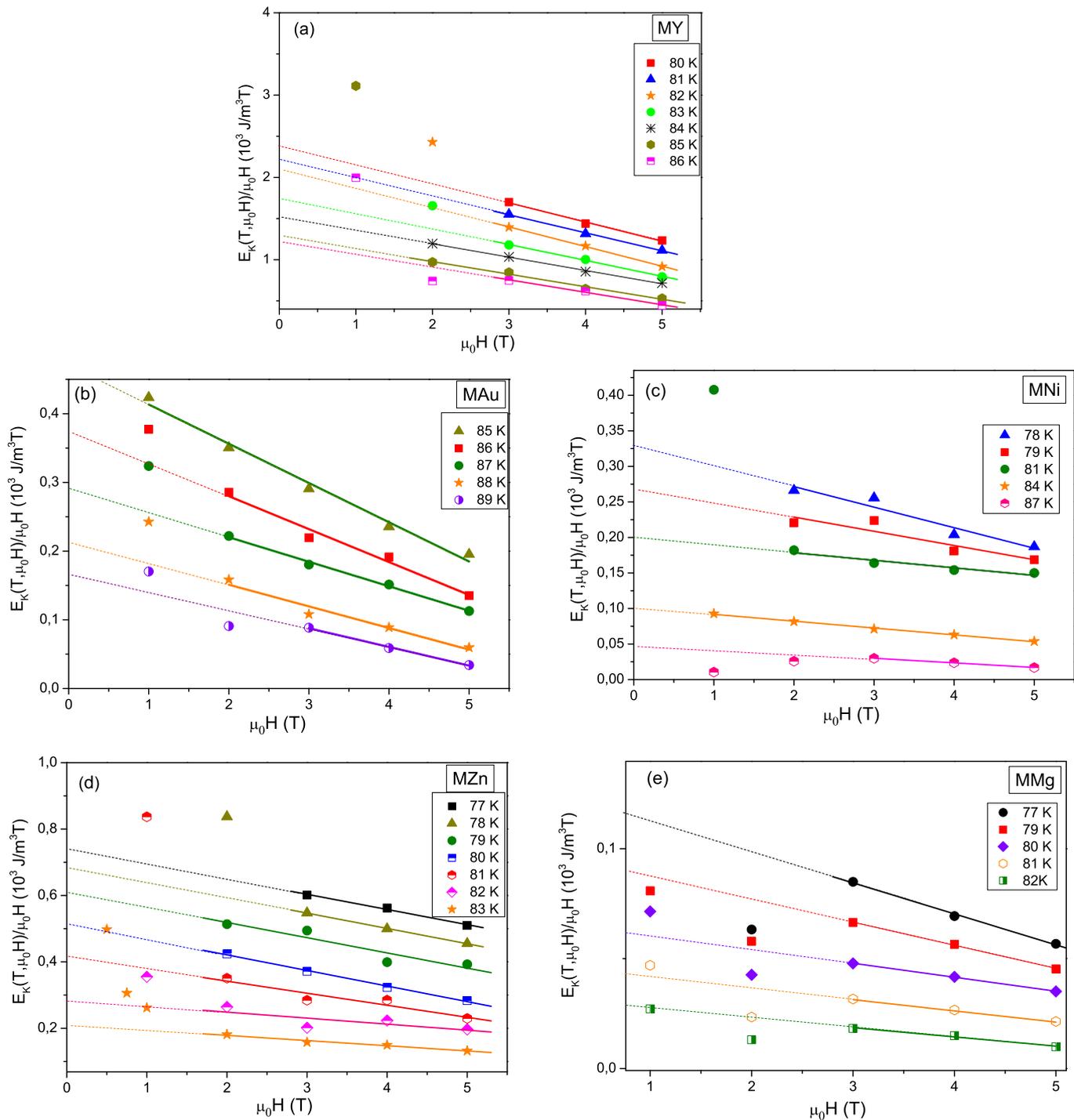


Figura 4.23 - O comportamento das isotermas $E_K/(\mu_0 H)$ versus $\mu_0 H$ para as amostras (a) MY, (b) MAu, (c) MNi, (d) MZn e (e) MMg na configuração $H//c$. Os valores de temperatura para cada isoterma estão indicados nas legendas das figuras

De acordo com a literatura [89] pode-se expressar a taxa de variação de $\mu_0 H_{C_2}(T)$ por

meio da seguinte expressão:

$$\mu_0 H_{C_2}(T) = A(T_C - T) \quad (4.5)$$

onde A é uma constante dada em T/K , sendo que para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ adota-se $A \approx -1,9 T/K$ para a configuração $H//c$ [58]. Deste modo, através do emprego da equação 1.7 é possível obter o valor do parâmetro κ o qual passa a ser denominado de κ_{eff} , quando obtido através de medidas experimentais. Desta forma, ao aplicar-se a expressão 1.7 a razão $H_{C_2}/2\kappa^2$, têm-se:

$$\frac{H_{C_2}(T)}{2\kappa^2} = \frac{\mu_0 H_{C_2}(T)}{2\mu_0\kappa^2} = \frac{A(T_C - T)}{2\mu_0\kappa^2} \quad (4.6)$$

Na expressão (4.6) tem-se que $A = dH_{C_2}/dT$, cujos valores obtidos experimentalmente encontram-se listados na tabela 4.3. Desta forma, empregando a expressão 4.6 e utilizando os resultados obtidos listados na figura 4.23 e na tabela 4.3, determina-se os valores de κ_{eff} cujos resultados para as amostras pesquisadas encontram-se listados na tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Valores do parâmetro efetivo G-L, κ_{eff} para as amostras MY, MAu, MZn, MMg e MNi.

Amostra	κ_{eff}
MY	70 ± 5
MAu	110 ± 8
MNi	120 ± 11
MZn	97 ± 9
MMg	181 ± 19

O valor de κ_{eff} para a amostra *MY* está de acordo com resultados obtidos por Welp [58] e Lee [218]. Na literatura, são escassos os resultados para κ em amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ onde o *Cu* é substituído parcialmente por *Au*, *Ni*, *Zn* ou *Mg*. Porém, comparando os valores encontrados para κ nas amostras dopadas com o resultado obtido para a amostra pura, é possível verificar que seus valores são superiores. Uma possível explicação para este fenômeno seria o fato de que a desordem provocada por estas substituições colaborariam para a inhomogeneidade da distribuição do parâmetro de ordem superconductor, o que afetaria o comportamento de $E_k(T, H)$ dos pares de Cooper [87, 211]. Desta forma, os resultados listados sugerem que a substituição parcial do *Cu* por *Au*, *Ni*, *Zn* ou *Mg*, em monocristais poderá introduzir um caráter superconductor inhomogêneo nas propriedades supercondutoras magnéticas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, assim como fora observado para monocristais de $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$ e $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [211].

4.2.4.2 Discussão dos Resultados

Os resultados destacados pelas figuras 4.18, 4.19 e 4.20, conforme discutido anteriormente, exibem um contínuo aumento da magnitude de $E_K(T, H)$ em função do campo magnético para $T < T_C$ em todas as amostras pesquisadas. Este comportamento pode ser compreendido em virtude do aumento da densidade de vórtices, blindados por supercorrentes, no estado misto do supercondutor do tipo II, a medida em que a intensidade do campo magnético aplicado aumenta, lembrando que $E_K = -\vec{M}\vec{B}$.

Outro aspecto que chama atenção nos resultados exibidos nas figuras 4.18 e 4.19 é o fato de que o perfil apresentado pelo comportamento de $E_K(T)$ no regime magneticamente reversível [$T_{irr}(T) \leq T \leq T_C(H)$], mostra-se fracamente dependente da intensidade de $\mu_0 H$. Este comportamento não pode ser diretamente justificado através da aplicação da teoria de Abrikosov na interpretação do comportamento em função da magnetização reversível de um supercondutor do tipo II, conforme expressa a equação (1.45).

Na literatura, resultados para o comportamento de $E_K(T)$ obtidos em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, otimamente oxigenados, figura 1.15(a) [85] e levemente subdopados ($7 - \delta) \geq 6,85$ [85], $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [82] e $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$ [82] também exibem aspecto semelhante ao descrito no parágrafo anterior para o comportamento de $E_K(T)$ no intervalo $T_{irr}(H) \leq T \leq T_C(H)$. Por outro lado, resultados provenientes de amostras policristalinas de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, figura 1.15(b) [83], $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [231], $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [231] e $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$ [231] e monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{9+\delta}$, [figura 1.15(c)] [84] e $YBa_2Cu_3O_{6,72}$ [figura 1.15(d)] [85] mostram que o comportamento de $E_K(T)$, no intervalo $T_{irr}(H) \leq T \leq T_C(H)$ é fortemente afetado pela intensidade de $\mu_0 H$ empregada.

De acordo com o que fora discutido nos parágrafos anteriores, verifica-se que a promoção pura e simples de substituições químicas parciais de elementos da estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ não seria responsável pela fraca dependência do comportamento de $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ apresentado nas figuras 4.18 e 4.19 para os monocristais pesquisados.

Amostras policristalinas supercondutoras comportam-se como sistemas granulares [82]. Nesse sistemas a dinâmica dos vórtices é fracamente afetada por efeitos de anisotropia planar muito em virtude da aleatoriedade do arranjo metalúrgico estabelecido entre grãos supercondutores na estrutura [83]. Por outro lado, monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, fortemente desoxigenados, [85] e de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{9+\delta}$ [84] apresentam forte anisotropia planar ($\gamma \geq 19$ e $\gamma \geq 150$, respectivamente) o que torna relevante os efeitos de FTD sobre a dinâmica de vórtices nestes sistemas. Em particular, a alta anisotropia planar pode ser

decisiva para o estabelecimento de um arranjo $2d$ por parte da rede de vórtices a medida em que o valor do campo magnético aplicado é intensificado. Neste cenário, os vórtices se movimentam com maior liberdade, proporcionando assim um maior aumento da entropia do sistema de vórtices, quando comparado aos efeitos provenientes das FTD oriundos de uma rede de vórtices $3d$ [85].

As questões referentes ao arranjo estrutural mesoscópico quanto microscópico por parte dos vórtices estabelecidos separadamente ou em conjunto, seriam determinantes e possivelmente justificariam a forte dependência de $E_K(T)$, em função de $\mu_0 H$. Por outro lado, a fraca dependência do comportamento de $E_K(T)$, em função de $\mu_0 H$, para monocristais $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, anteriormente listados, provavelmente deve-se a baixa anisotropia planar ($\gamma < 10$) [28, 57, 58, 126] associado ao caráter $3d$ das FTD característico desses materiais quando $\mu_0 H \leq 10T$ são aplicados [63, 222].

O comportamento apresentado por $E_K(T)$, no intervalo de $T_{irr}(T) \leq T \leq T_C(H)$, pelas amostras pesquisadas nesse trabalho, enquadra-se na conjectura descrita para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma vez que essas apresentam FTD em $3d$ quando $\mu_0 H \leq 5T$ são aplicados. Nesse cenário, a movimentação dos vórtices na fase magneticamente reversível, ocorreria em $3d$ e atenuaria, portanto, os efeitos da entropia quando comparadas ao observado para um rede de vórtices $2d$, muito em virtude do estabelecimento de um acoplamento mais efetivo entre planos supercondutores.

É importante destacar que conforme ilustrado nas figuras 4.18, 4.19 e 4.20, a substituição parcial de 1% do Cu, individualmente por Au, Ni, Zn e Mg produz uma redução significativa de $E_K(T, \mu_0 H)$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino. Vários fatores isoladamente, ou em conjunto, podem influenciar o comportamento de $E_K(T, \mu_0 H)$, induzido pela aplicação de campo magnético, nos HTSC. Desordem estrutural [85], flutuações termodinâmicas [85], densidade de portadores [85], transições dimensionais por parte da rede de vórtices estão entre os principais apontados na literatura até o momento [85].

Em razão do que foi discutido até o presente momento verifica-se que para as amostras pesquisadas nesse trabalho, a desordem estrutural, flutuações termodinâmicas e a dimensionalidade da rede de vórtices não desempenham um papel predominante no que se refere a promoção da redução do valor de $E_K(T, \mu_0 H)$ observado ocorrer para as amostras dopadas em relação a amostra pura, uma vez que a predominância desses estaria caracterizada pela mudança no perfil do comportamento apresentado $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$. Desta forma, resta analisar a perspectiva de como a concentração de portadores nas amostras dopadas poderia colaborar para o estabelecimento do comportamento de $E_K(T, \mu_0 H)$ destacado. Com esse propósito em mente construiu-se a figura 4.24 onde o

comportamento para $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ para as amostras MY, MAu, MNi, MZn e MMg encontra-se destacado em conjunto com o comportamento de $E_K(T)$ obtido para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de oxigênio ($7-\delta$) e portanto de portadores, a saber $6,90$ ($T_C \sim 91,50K$); $6,85$ ($T_C \sim 88,90K$) e $6,78$ ($T_C \sim 81,90K$), obtidos da referência [85], no intervalo de temperatura $0,85 \leq T/T_C \leq 1,05$ quando $\mu_0 H = 5T$, maior intensidade empregada, foi aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c dos monocristais destacados na figura citada. O valor de T_C para cada amostra encontra-se indicado entre parênteses em conjunto com a nomenclatura de identificação das mesmas.

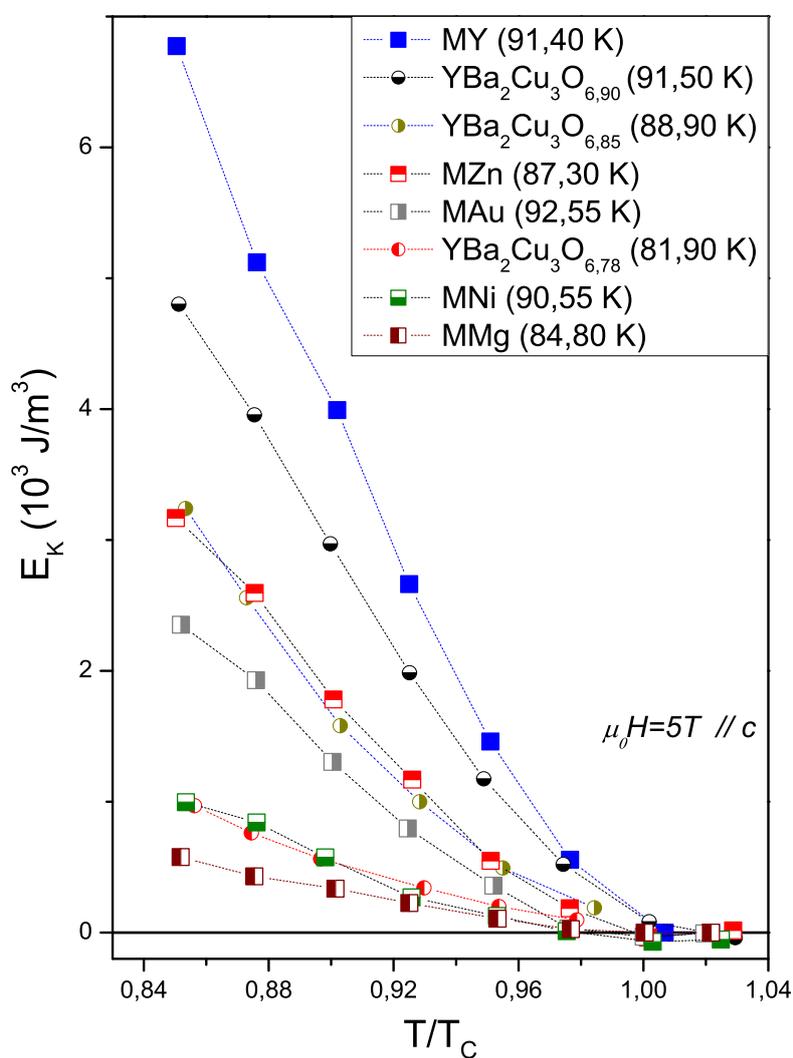


Figura 4.24 - O comportamento de $E_K(T)$, para $\mu_0 H = 5T // c$, em função de T/T_C para diversos monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de oxigênio [85] e para as amostras pesquisadas nesse trabalho. Entre parênteses o valor de T_C para cada amostra.

Embora os efeitos provenientes da substituição parcial de 1% de Cu por átomos de Au , Ni , Zn e Mg sobre o comportamento de $E_K(T)$ sejam provenientes, basicamente, de efeitos de desordem química, portanto distintos do observado para os monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenados, verifica-se através da figura 4.24, que o efeito produzido sobre o comportamento de $E_K(T)$ é semelhante ao provocado pela diminuição da concentração de portadores de carga.

A diminuição do conteúdo de oxigênio no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ além de provocar o decréscimo de T_C e promover transição estrutural, também afeta a concentração de portadores de carga a qual decresce em função da diminuição do conteúdo de $7 - \delta$, conforme indicam estudos de efeito Hall na fase normal e supercondutora realizados nesse sistema [99]. Desta forma, espera-se que os resultados referentes a redução da magnitude de $E_K(T)$ versus T/T_C observado para as amostras com $7 - \delta \geq 6,78$ deve-se, predominantemente, a redução da densidade de portadores [85].

Diferentemente do observado para os monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ desoxigenados a concentração de portadores não apresenta significativa mudança quando uma pequena porcentagem de átomos de Cu , localizados junto aos planos supercondutores do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, são substituídos por átomos divalentes como o Ni ($x \leq 7\%$) [233], o Zn ($x \leq 4\%$) [234] ou o Mg ($x \leq 1,5\%$) [200, 235].

Em virtude do nível de dopagem das amostras MNi , MZn e MMg estarem abaixo do indicado para que uma diminuição na concentração de portadores de carga seja considerada uma realidade então pode-se concluir que essa não seja a causa provável a qual justifique a diminuição da intensidade de $E_K(T)$, entretanto, conforme apresentado na seção 2.3, estudos empregando cálculos de estrutura eletrônica [167] revelaram que a natureza da perturbação devido a substituição parcial do Cu por Ni ou Zn no comportamento da densidade de portadores no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ não ocorre em termos da alteração do seu montante.

De acordo com estes cálculos, o decréscimo de T_C é mais significativo para amostras dopadas com Zn do que Ni , embora ambos os dopantes localizem-se junto aos planos de $Cu - O_2$. Isso deve-se essencialmente ao fato de que o espalhamento de elétrons, produzido em torno dos átomos de Zn atinge não apenas os planos de $Cu - O_2$ mas também o ambiente eletrônico em torno do plano do Y propagando-se até as cadeias de $Cu - O$, conforme indicam cálculos de valores de carga eletrônica do oxigênio localizados junto destas regiões estruturais especificadas [167]. Por outro lado, o efeito de espalhamento de elétrons devido aos átomos do Ni , além de ser menor, encontra-se localizado junto aos oxigênios dos planos de $Cu_2 - O_2$, onde estes átomos se encontram situados. Apesar de ser

menos intenso que o Zn , o espalhamento origina-se da natureza magnética do átomo de Ni os quais proporcionam a efetivação de momentos magnéticos significativos no ambiente eletrônico junto aos planos de $Cu - O_2$.

Resultados referentes ao estudo do comportamento da distribuição eletrônica de cargas de diferentes oxigênios, ligados aos planos de $Cu - O_2$, os quais encontram-se sujeitos a influência dos átomos de Ni e Zn revelaram que a redistribuição local das cargas, em torno dos átomos de Ni e Zn resulta na produção de inomogeneidade na distribuição da densidade de portadores, embora sem alterar o seu valor, em torno dos átomos de Zn ou Ni para pequenas concentrações desses na estrutura dos planos de $Cu_2 - O_2$. Desta forma, a não uniformidade da distribuição de portadores em amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ levemente dopadas com Ni ou Zn seria a provável causa da redução de T_C nesses compostos.

Em relação ao efeito da substituição parcial do Cu por Mg sobre o comportamento da densidade de portadores de carga, acredita-se que os efeitos sejam semelhantes aos discutidos para o Zn , uma vez que o Mg é divalente, não apresenta momento magnético intrínseco e em termos estruturais localiza-se na estrutura junto aos planos de $Cu_2 - O_2$. Entretanto, apesar das semelhanças o efeito devido a dopagem com Mg no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se mostra mais robusto no que se refere a redução de T_C [23] e o espelhamento de elétrons do que o Zn [236].

No que tange aos efeitos provenientes da substituição parcial de 1% do Cu por átomos de Au verifica-se, conforme discutido na seção 2.3, que os átomos de Au localizam-se juntos as cadeias de $Cu_1 - O_1$ assumindo a valência trivalente, ou seja, Au^{3+} . O limite de solubilidade do Au na estrutura de amostras policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pode atingir até 10% do montante do Cu . Em particular, no que tange a monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas com Au a maioria foi obtida a partir da dopagem não programada de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescidos em cadinho de ouro. A quantidade de Cu substituída por Au na estrutura, nesse caso, pode variar entre 2% e 8%, ao passo que o valor de T_C pode variar entre 91,5K e 93K [152–154] em comparação com amostras desse composto crescidas a partir do emprego de cadinho de zircônia.

Welp e colaboradores [152] realizaram um estudo focando o comportamento das propriedades magnéticas, como campo crítico superior e flutuações termodinâmicas diamagnéticas, em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescidos em cadinhos de Au e ZrO_2 . Os resultados por eles obtidos mostram que nas proximidades de $T_C(H)$ o comportamento das grandezas analisadas se mostrou independente do cadinho empregado. Desta forma, embora até o presente momento não seja possível identificar resultados referentes ao comportamento da densidade de portadores de carga em função da substituição parcial do Cu

por *Au* acredita-se que no limite de baixas concentrações este valor equivale ao observado para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescidos a partir do emprego de cadinho de ZrO_2 [152, 153], ou seja, não produzindo alteração significativa na concentração de portadores para pequenas concentrações de *Au* absorvidas pela estrutura.

Apesar da inhomogeneidade local da concentração de portadores apresentar-se como uma das prováveis causas para que a amplitude de $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ apresente o comportamento ilustrado nas figuras 4.20 e 4.24 para as amostras *MNi*, *MZn* e *MMg*, em relação ao apresentado pela amostra *MY*, é importante destacar que no referente a amostra *MNi* esperar-se-ia que a amplitude de $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ comportar-se-ia de maneira semelhante ao observado para a amostra *MZn* e portanto não fosse tão afetada ao ponto de apresentar um comportamento próximo do obtido para a amostra *MMg*.

De acordo com o discutido no parágrafo anterior, é provável que além da inhomogeneidade local da concentração de portadores exista outro mecanismo associado atuando na redução significativa da amplitude de $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ na amostra *MNi*. É importante verificar que embora os monocristais não apresentem uma composição estrutural a qual se assemelhe a de um policristal clássico, entretanto suas propriedades supercondutoras igualmente encontram-se sujeitas a efeitos provenientes de inhomogeneidades a nível eletrônico [237, 238].

No que tange a monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ou $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ essas inhomogeneidades são introduzidas de maneira controlada através de substituições químicas ou variação do conteúdo de oxigênio na estrutura desses materiais. A ação dessas modifica a densidade de estados no espectro do “gap” supercondutor [238, 239], dinâmica de vórtices [23, 240, 241] e magnetocondutividade elétrica [23]. A consequência principal de um estado supercondutor inhomogêneo é a supressão do parâmetro de ordem supercondutor cuja representação, por meio da função de onda complexa da equação (1.2), torna-se espacialmente inhomogênea resultando na supressão da amplitude desse parâmetro nas proximidades de impurezas.

Desta forma, em razão de estar-se explorando nesse trabalho o comportamento reversível (equilíbrio) de $E_K(T)$ nas proximidades de $T_C(H)$ é provável que devido ao fato de o parâmetro de ordem supercondutor apresentar um pequeno valor de amplitude nessas condições ele passe a estar sujeito aos efeitos de inhomogeneidades especificadas no parágrafo anterior. A ação desses efeitos, dentro desse contexto, seria o provável responsável pela redução do valor da energia do “gap” supercondutor (Δ) e conseqüentemente da energia cinética de condensação dos portadores de carga nas amostras pesquisadas.

Em virtude da $E_K(T)$ estar diretamente associado a amplitude do parâmetro de ordem supercondutor $E_K \approx \langle |\Psi|^2 \rangle$ [88] credita-se a uma possível não uniformidade da distribuição do conteúdo de oxigênio ao longo da estrutura da amostra MNi , reveja seção 4.2.2, como outro mecanismo que atuando em conjunto com a não homogeneidade local da concentração de portadores seriam responsáveis pela supressão local do parâmetro de ordem supercondutor junto as vacâncias de oxigênio, e conseqüentemente da amplitude de $E_K(T)$ a qual ocorre de maneira mais acentuada para esta amostra quando comparada a amostra MZn .

No que tange ao comportamento da magnitude de $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ apresentado pela amostra MAu , quando comparado ao obtido para a amostra MZn , sugere-se que a substituição parcial nominal de 1% de Cu por Au em monocristais de $YBa_2Cu_{3-x}Au_xO_{7-\delta}$ crescidos em cadinhos de ZrO colaborou para o fortalecimento do caráter inhomogêneo do estado supercondutor e conseqüentemente do parâmetro de ordem supercondutor desse composto quando comparado a monocristais de $YBa_2Cu_{3-x}Au_xO_{7-\delta}$ crescidos em cadinhos de Au .

A premissa apontada no parágrafo anterior é fundamentada pelos resultados obtidos pelo trabalho de Ikuta e colaboradores [155] os quais revelam que a quantidade de átomos de Cu substituída por Au em monocristais de $YBa_2Cu_{3-x}Au_xO_{7-\delta}$ crescidos em cadinhos de ZrO é de até 4,8% partindo-se de uma composição nominal de 1% de Cu substituído por Au , podendo chegar até 6% quando até 3,5% de composição nominal é empregada. Nesse cenário, o valor de T_C das amostras dopadas nominalmente com até 3,5% de Au encontra-se compreendido entre 90 K e 92,5 K [155], portanto com valor inferior aos 93 K, em média, obtido para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Esse valor menor por parte de T_C pode estar associado ao fato da quantidade de Au absorvida pela estrutura ser superior a quantidade nominal programada.

Ainda de acordo com esta linha de pensamento, resultados provenientes de estudos de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [154] realizados em monocristais de $YBa_2Cu_{2,925}Au_{0,075}O_{7-\delta}$ $\delta \leq 0,1$, crescidos em cadinho de Au , através da técnica de auto-fluxo, identificaram a presença de “clusters” de átomos de Au , segregados na estrutura, no formato de hastes com dimensões entre 1 e 2 nm.

Do ponto de vista da amostra MAu é possível sugerir, de acordo com o discutido nos parágrafos anteriores, que a concentração de Au existente na sua estrutura possivelmente é superior a quantidade nominal planejada uma vez que o valor de T_C desta amostra é de aproximadamente 92,5 K o que de acordo com os estudos de Ikuta e colaboradores [155] pode implicar até um montante de 4,8% de Au presente na estrutura da amostra. Desta

forma, acredita-se que estas inhomogeneidades estruturais cuja densidade na amostra MAu deve ser significativamente maior em virtude do montante de átomos de Au segregados na estrutura desempenham um papel fundamental na promoção da supressão da intensidade do parâmetro de ordem superconductor e correspondente da magnitude de $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Segundo o que foi tratado e discutido até o momento, pode-se sugerir que têm-se diferentes mecanismos atuando na promoção da diminuição de $E_K(T)$ em função de $\mu_0 H$ nas amostras MAu , MNi , MZn e MMg . Essa condição torna-se mais evidente se levar-se em consideração que o comprimento de coerência, $\xi(T)$ muda significativamente em função das substituições químicas realizadas, veja resultados para $\xi_{ab}(0)$ obtidos para as amostras pesquisadas nesse trabalho, listadas na tabela 4.4. Em particular, $\xi_{ab}(0)$ obtido no limite limpo [242], ou seja, $l \gg \xi$ onde l é o livre caminho médio, o qual, por exemplo, assume valores entre $50 - 100 \text{ \AA}$ nas proximidades da transição N-S em amostras de $YBa_2Cu_{2,984}Zn_{0,016}O_{7-\delta}$ [198]. Nesta condição, na qual as amostras pesquisadas nesse trabalho se enquadram, pode-se empregar a seguinte aproximação originada pela teoria BCS (Bardeen Cooper Schrieffer) [243].

$$\xi_{ab} \sim \frac{\hbar v_F^{ab}}{\Delta} \quad (4.7)$$

Na equação anterior, \hbar é a constante de Planck reduzida, v_F^{ab} e Δ são respectivamente a velocidade de Fermi e a energia do “gap” superconductor ao longo do plano ab .

É importante ressaltar que da forma como esta estruturada a equação 4.7, $1/\xi_{ab}$ pode ser empregado para obter-se uma análise qualitativa do comportamento de Δ . De fato, especialmente se levar-se em consideração que a concentração de portadores e a velocidade de Fermi apresentam variações desprezíveis em relação ao nível de concentração dos dopantes empregados em substituição parcial do Cu na estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nesse trabalho [126, 214, 244]. De acordo com essas premissas, conclui-se que a substituições químicas realizadas nesse trabalho fragilizam o estado superconductor do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ à medida em que possivelmente diminuem a magnitude de Δ [126]. O aumento significativo de $\xi_{ab}(0)$ colabora para a redução de l , sugerindo que os elementos químicos empregados como impurezas possam atuar ou modificar o ambiente eletrônico ao seu redor de maneira que criam centros de espalhamentos eficientes para os pares de Cooper nas proximidades de $T_C(H)$ [$H_{C2}(T)$] onde a amplitude $\langle |\Psi|^2 \rangle$ é pequena e portanto comportando-se de maneira espacialmente inhomogênea [126].

4.3 O Efeito das Substituições Químicas na Fase Normal das Amostras MAu , $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$

Nesta seção serão apresentados e discutidos os efeitos provenientes das substituições químicas nominais de 1%, 5% e 10% de Y por Ca e de 1% de Cu , individualmente por Au na fase normal ($T > T_C$) do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino.

Estes efeitos serão pesquisados a partir do estudo dos comportamentos dos regimes de flutuações termodinâmicas críticas na magnetocondutividade elétrica AC das amostras $MCa5$ ($Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$) e MAu ($YBa_2Cu_{2,97}Au_{0,03}O_{7-\delta}$) e do efeito Hall para as amostras $MCa1$ ($Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$), $MCa5$ e $MCa10$ ($Y_{0,90}Ca_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$).

Na subseção 4.3.1 serão apresentados, analisados e discutidos os resultados referentes ao comportamento das FTME ao passo que na subseção 4.3.1.3 serão apresentados, analisados e discutidos os resultados referentes ao comportamento do efeito Hall.

Na medida do possível serão estabelecidas conexões e contrastes sobre os efeitos devido as substituições químicas realizadas sobre as propriedades elétricas e magnéticas nas fases normal e supercondutora do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pesquisadas nesse trabalho.

4.3.1 Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade Elétrica (FTME) nas Amostras $MCa5$ e MAu

Em particular, a escolha da amostra MAu para a realização das medidas de magnetocondutividade AC ocorreu em virtude não somente do objetivo central de pesquisar o efeito da substituição parcial de 1% de Cu por Au sobre o regime de FTME crítico do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com o propósito de investigar a ocorrência de simetria por parte do comportamento das FT nas proximidades de T_C tanto para $T \rightarrow T_C^+$ quanto para $T \rightarrow T_C^-$ quando $H \leq 500 kOe$ são empregados conforme mostram os resultados das FTD nesta amostra para $T \rightarrow T_C^+$, seção 4.2.3. Além disso, a escolha da amostra MAu , para este propósito, ocorreu também em virtude de que na literatura [23] resultados provenientes da análise do comportamento do regime de FTME existentes para o composto $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$ já confirmam o caráter 3D-XY do regime de FTME quando $T \rightarrow T_C^+$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

No que tange a amostra $MCa5$, resultados experimentais reportados na literatura a respeito do comportamento das FTME, nas proximidades da transição N-S deste composto, revelaram um regime de FTME próximo de zero ($\lambda \sim 0, 12$) [49] a medida em que $T \rightarrow T_C^+$. Desta forma, resolveu-se estender os estudos focando o estudo do comportamento das FTME na amostra $MCa5$ para ambas as configurações de campo magnético aplicado

($H//ab$ e $H//c$) até a intensidade de 500Oe com o propósito de compreender o papel desempenhado pela substituição parcial de 5% do Y por Ca na comprovação do que pode ser considerado uma transição N-S fracamente de primeira ordem ($\lambda \sim 0$) no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando $T \rightarrow T_C^+$.

Por outro lado, em virtude de priorizar-se os estudos do comportamento do efeito Hall em função da sobredopagem de portadores não houve tempo hábil disponível nem recursos logísticos disponíveis além do prolongamento da crise sanitária ao longo de 2020 e 2021 que permitisse que o comportamento do regime de FTME nas amostras $MCa1$ e $MCa10$ pudessem ser pesquisadas.

Conforme abordado na seção 3.5, as medidas de resistividade elétrica AC , $\rho(T, H)$ foram realizadas quando uma densidade de corrente de medida, J foi aplicada ao longo do plano ab das amostras pesquisadas enquanto $H \leq 500\text{Oe}$ foram aplicados nas configurações $H//c$ e $H//ab$ para a amostra $MCa5$ e $H//ab$ para a amostra MAu .

A figura 4.25(a) à (f) destaca o comportamento de $\rho(T)$ e $d\rho/dT$, nas proximidades da transição N-S, quando $H \leq 500\text{Oe}$ foram aplicados ao longo das configurações $H//c$ e $H//ab$ nas amostras $MCa5$ e MAu .

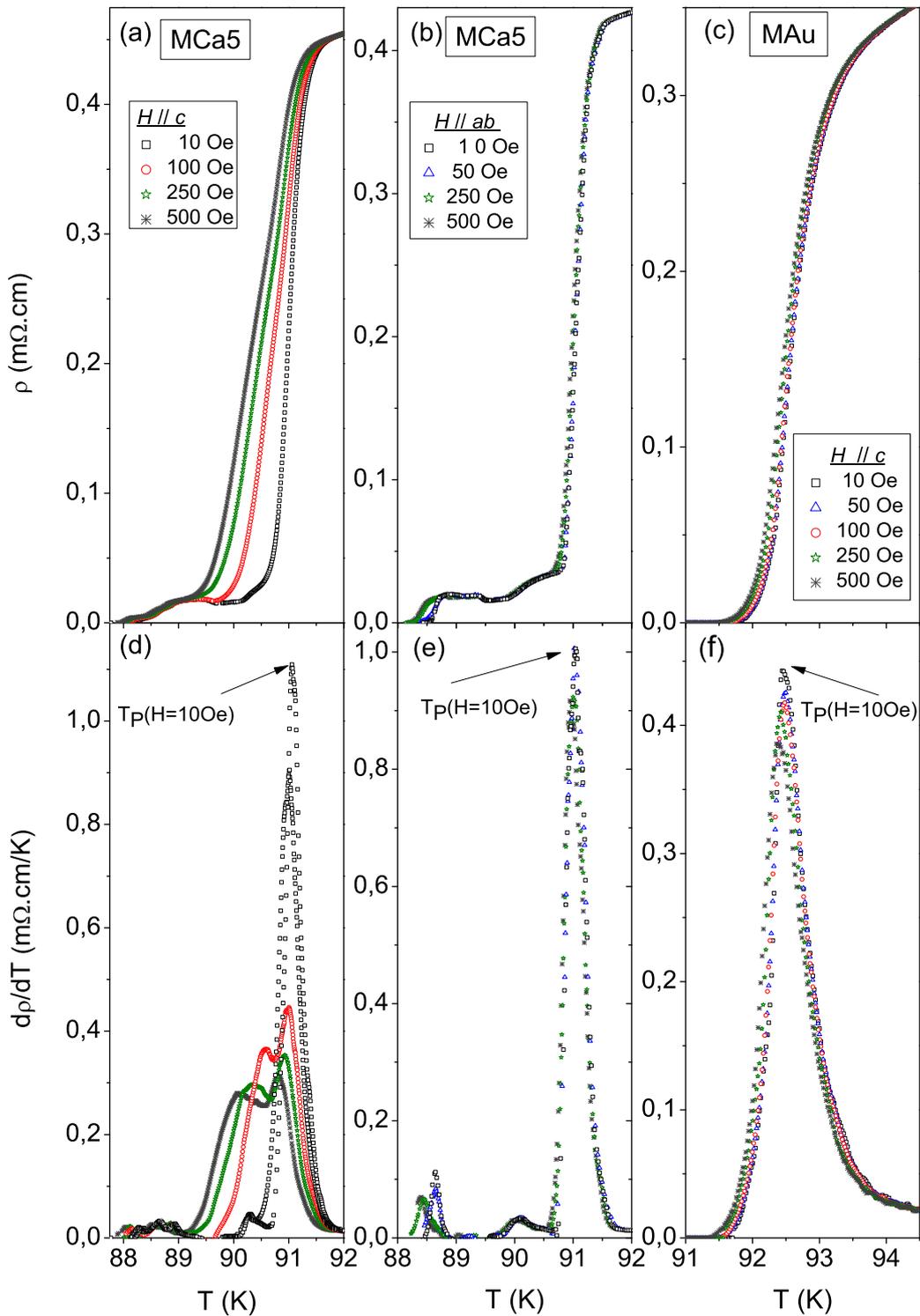


Figura 4.25 - O comportamento de $\rho(T)$ nas proximidades da transição N-S, quando $H \leq 500Oe$ foram aplicados ao longo das configurações $H//ab$ e $H//c$ das amostras $MCA5$ e MAu . (a) $MCA5$ na configuração $H//c$, (b) $MCA5$ na configuração $H//ab$ e (c) MAu na configuração $H//c$. Da mesma forma que o anterior para o comportamento de $d\rho(T)/dT$, nas proximidades da transição N-S, para a amostra (d) $MCA5$ na configuração $H//c$, (e) MCA na configuração $H//ab$ e (f) MAu na configuração $H//c$. Os valores de campo magnético aplicado encontram-se indicados na figura.

Observa-se que a aplicação do campo magnético provoca uma suave redução de $T_P(H)$ na configuração $H//c$, figuras 4.25(a), (c), (d) e (f), sendo mais efetivo na amostra $MCa5$ do que na MAu , ao passo que para a configuração $H//ab$, $T_P(H)$ mostra seu valor praticamente inalterado, figura 4.25(b) e (e) para a amostra $MCa5$.

A aplicação de $H \leq 500 Oe$ produziu um alargamento do intervalo de temperatura (ΔT) no qual a transição N-S se processa na configuração $H//c$ para as amostras MAu e MCa , sendo mais significativo nessa última. Por outro lado, na configuração $H//ab$ para a amostra $MCa5$ este efeito mostrou-se não significativo. Em particular, no que tange o comportamento de $\rho(T)$ e $d\rho/dT$, figuras 4.25(c) e (f), apresentado para a amostra MAu , observa-se uma transição N-S aproximadamente simétrica onde não é visualizado a existência de máximos secundários para $T < T_P$. Por outro lado, além da ocorrência de máximos secundários, o comportamento de $\rho(T)$ e $d\rho/dT$ nas figuras 4.25(a) e (d), para a amostra $MCa5$ mostra-se dependente da aplicação de campo magnético.

A observação do alargamento de ΔT no tocante a transição N-S de amostras monocristalinas esta associado ao fenômeno de supercondutividade granular [23, 41, 245, 246]. De acordo com esta premissa a existência de um estado supercondutor inhomogêneo na amostra colabora para a depreciação espacial do parâmetro de ordem supercondutor, a qual se intensifica com a aplicação de campo magnético.

Entretanto, é importante esclarecer que este trabalho esta focado em estudar o efeito da substituição parcial do Y e do Cu por Ca e Au , respectivamente, no estado normal ($T > T_C$) através do comportamento das FTME, ou seja, para o comportamento de $\rho(T, H)$ obtido para $T > T_P(H)$.

4.3.1.1 FTME: O Método de Análise

O método de análise empregado para avaliar a contribuição das FTME na transição N-S foi proposto por Costa e colaboradores [27]. Este foi fundamentado no método empregado por Kouvel-Fisher [206, 247] adotado no estudo de fenômenos críticos. De acordo com este método [27], o excesso de condutividade, $\Delta\sigma$, devido as FT dos pares de Cooper, é obtido quantitativamente através do emprego da seguinte expressão:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R \quad (4.8)$$

Onde $\sigma = 1/\rho$ e $\sigma_R = 1/\rho_R$ são as condutividades elétricas medida e regular, respectivamente [27]. O termo σ_R é um comportamento obtido a partir do ajuste analítico realizado para representar o comportamento linear decrescente de $\rho(T)$ para as amostras pesquisadas, conforme destacado nas figura 4.26(a) e (b) para as amostras $MCa5$ e MAu .

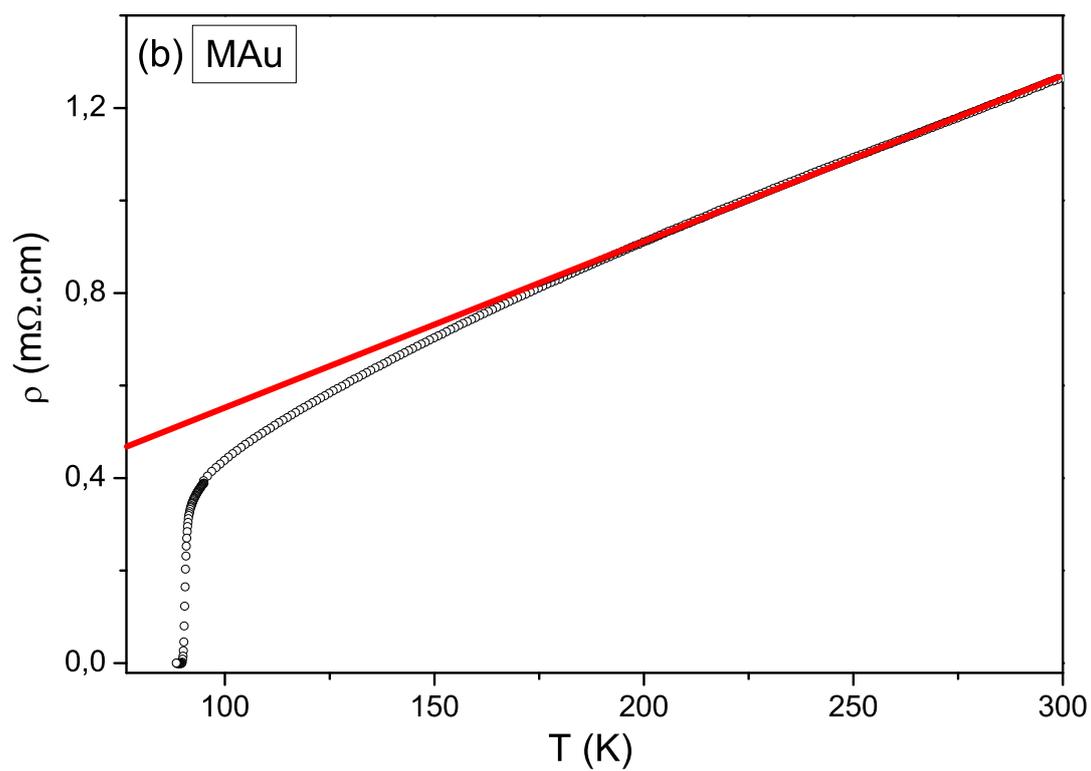
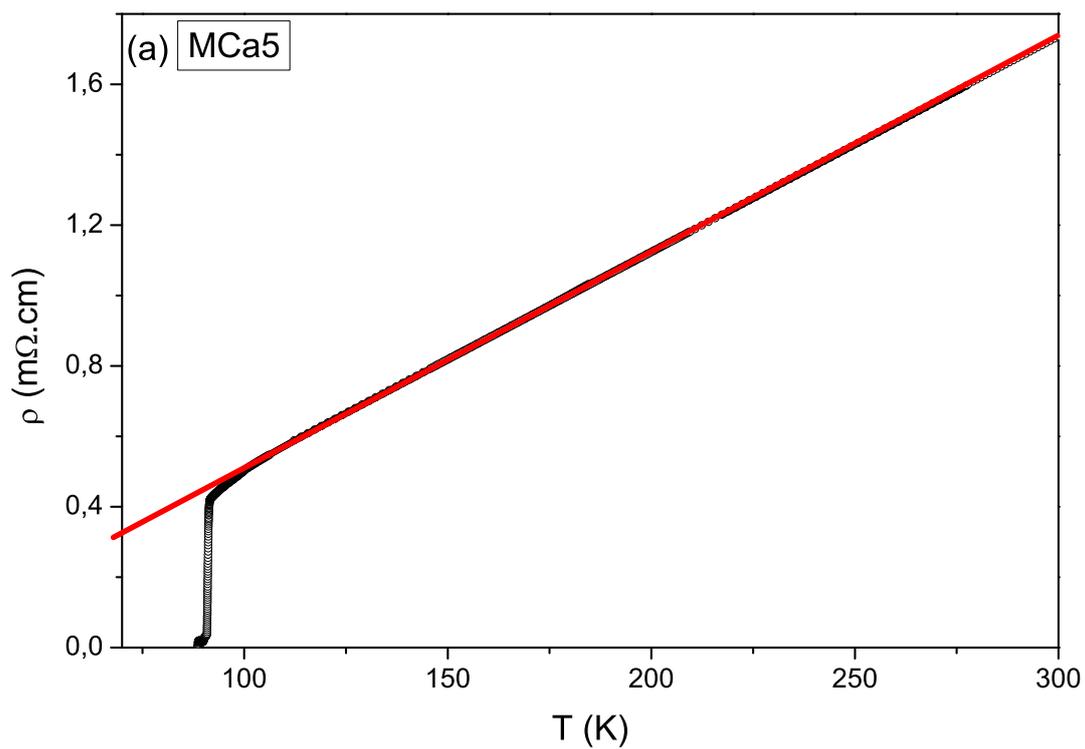


Figura 4.26 - O comportamento de ρ versus T para as amostras (a) $MCa5$ e (b) MAu na ausência de H aplicado. O ajuste linear do comportamento de ρ versus T é realizado na faixa de temperaturas entre 110 K e 300 K para a amostra $MCa5$ e 180 K e 300 K para a amostra MAu .

O valor desse termo é obtido através da aplicação da seguinte expressão:

$$\rho_R = \rho_0 + \frac{d\rho_R}{dT}T \quad (4.9)$$

Os valores de ρ_0 e $d\rho_R/dT$ são determinados do ajuste linear aplicado ao comportamento da resistividade para $T \gg T_C$. O intervalo de temperaturas utilizado para a aplicação do ajuste linear para a amostra *MCa5* foi de 110K à 300K, conforme apresentado na figura 4.26(a) e para a amostra *MAu* foi de 180K à 300K, conforme destacado na figura 4.26(b). Os valores obtidos para os parâmetros da equação (4.9) são apresentados na tabela 4.6 para as amostras pesquisadas.

Tabela 4.6 - Valores de ρ_0 e $d\rho_R/dT$ obtidos experimentalmente, através do ajuste do comportamento linear de $\rho(T)$ efetivado na faixa de temperaturas $110K \leq T \leq 300K$, na amostra *MCa5* e entre $180K \leq T \leq 300K$, na amostra *MAu*.

Amostra	ρ_0 ($m\Omega.cm$)	$d\rho_R/dT$ ($m\Omega.cm/K$)
<i>MCa5</i>	$-0,09921 \pm 2,981E-4$	$0,0061 \pm 2,813E-6$
<i>MAu</i>	$0,1879 \pm 1,981E-4$	$0,0036 \pm 8,291E-7$

Ainda, de acordo com o método de análise adotado [27], assume-se que $\Delta\sigma(T)$ diverge nas proximidades de T_C de acordo com uma lei de potências expressa na equação 4.10:

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{-\lambda} \quad (4.10)$$

Na equação anterior, A é uma constante relacionada com a amplitude das FT, $\varepsilon \equiv [T - T_C]/T_C$ é a temperatura reduzida e λ é o expoente indicativo do comportamento fenomenológico das FTME [27].

De acordo com a analogia estabelecida com o método desenvolvido por Kouvel-Fisher [247], Costa e colaboradores [27] implementaram a obtenção numérica da derivada logarítmica de $\Delta\sigma(T)$, a qual, a partir de agora, recebe a denominação de $\chi_\sigma(T)$, sendo definida como:

$$\chi_\sigma = -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma) = -\frac{1}{\Delta\sigma} \frac{d(\Delta\sigma)}{dT} \quad (4.11)$$

Após substituir (4.10) em (4.11) e calcular a derivada obtém-se [27]:

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda}(T - T_C) \quad (4.12)$$

Desta forma, a identificação de comportamentos lineares nas curvas $\chi_\sigma^{-1}(T, H)$ permite

que a identificação, em sequência, dos expoentes λ além do valor correspondente a T_C para cada regime de FTME. A inclinação do ajuste linear fornece $1/\lambda$, enquanto que a interseção deste ajuste com o eixo T , fornece o valor de T_C .

4.3.1.2 FTME: Resultados e Análise

As figuras 4.27 e 4.28 apresentam o comportamento de (a) $\rho(T)$, (b) $d\rho(T)/dT$ e (c) $\chi_\sigma^{-1}(T)$ para as amostras MCa5 e MAu, respectivamente, nas proximidades da transição N-S, na ausência de campo magnético aplicado, obtidas após a aplicação do método de análise descrito na seção 4.3.1.1. No painel (c), das respectivas figuras, os expoentes λ_{SCR} e λ_{CR} e λ_G são identificados nos gráficos de $\chi_\sigma^{-1}(T)$ bem como o valor de $T_C(0)$. Ao tratar-se de expoentes críticos (λ_{Cr}) e supercríticos (λ_{SCR}) adota-se como referência a denominação que $\lambda_{Cr} = 0,33$ e $\lambda_{SCR} < 0,33$, quando aplicável. No caso de λ_G ele representa o expoente identificado a partir da ocorrência de FTME gaussianas tridimensionais ($\lambda_G^{3d} = 0,5$), previsto pela equação 1.39. Na sequência, a tabela 4.12 destaca os parâmetros físicos obtidos a partir dos ajustes empregados na determinação e avaliação da caracterização dos regimes de FTME para as amostras *MCa5* e *MAu* na ausência de campo magnético aplicado.

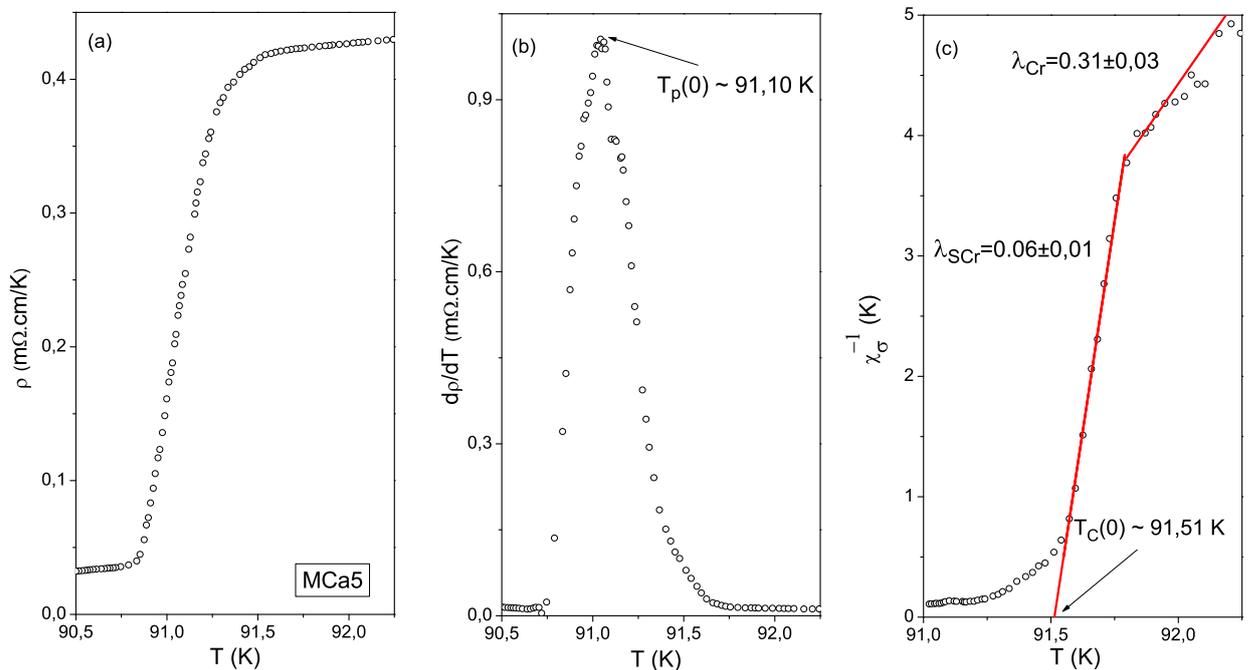


Figura 4.27 - Os comportamentos de (a) $\rho(T)$, (b) $d\rho(T)/dT$ e (c) $\chi_\sigma^{-1}(T)$ para a amostra *MCa5* na ausência de H aplicado. A descrição do comportamento dos dados de $\chi_\sigma^{-1}(T, H)$ por meio da equação 4.12 permitiu a identificação dos regimes de FTME representados pelos expoentes λ_{SCR} e λ_{Cr} , bem como os valores de $T_C(0)$.

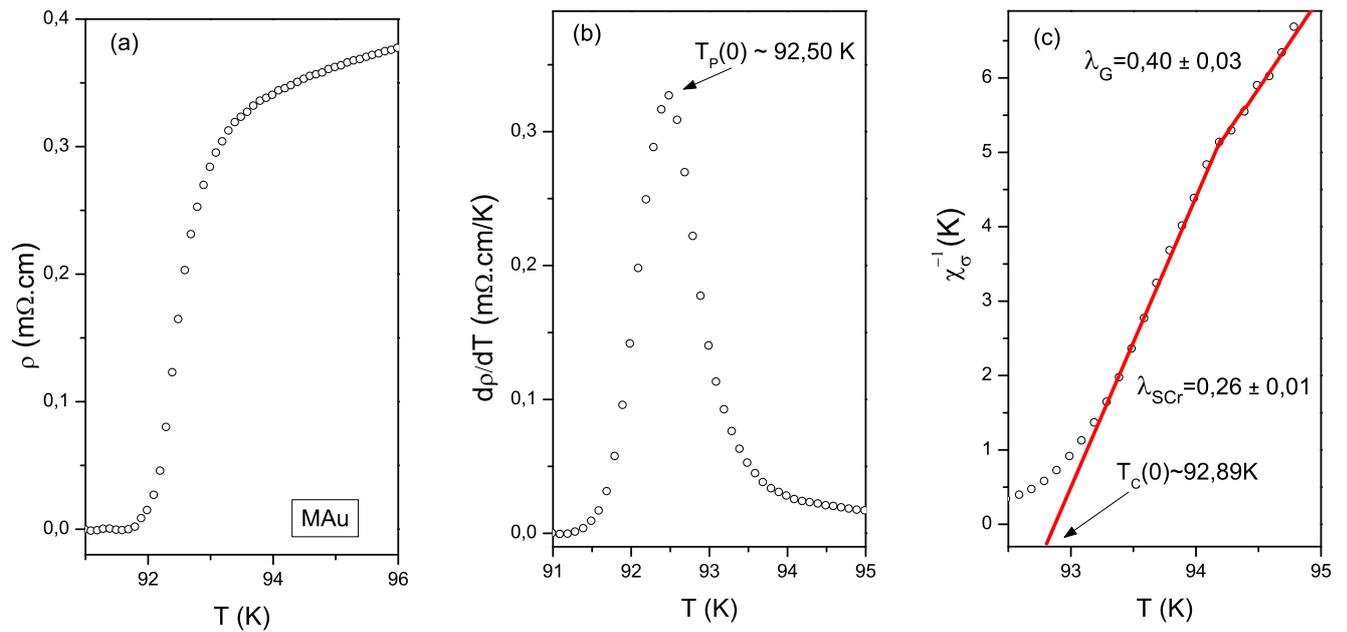


Figura 4.28 - Os comportamentos de (a) $\rho(T)$, (b) $d\rho(T)/dT$ e (c) $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$ para a amostra *MAu* na ausência de H aplicado. A descrição do comportamento dos dados de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, H)$ por meio da equação 4.12 permitiu a identificação dos regimes de FTME compatíveis com os expoentes λ_{SCr} e λ_G em $3d$, bem como os valores de $T_C(0)$.

Tabela 4.7 - Os valores dos expoentes λ , determinados na ausência de campo magnético aplicado para as amostras *MCA5* e *MAu*. Na tabela encontram-se especificados por regime os intervalos de temperatura, ΔT_R , de temperatura reduzida, $\Delta \varepsilon_R$ bem como os valores de $T_R(0)$, além da constante A , relacionada a amplitude das FT, segundo a equação 4.10.

Flutuações Termodinâmicas quando $H = 0$					
Amostra	λ	$T_R(K)$	ΔT_R	$\Delta \varepsilon_R$	$A(m.\Omega.cm)^{-1}$
<i>MCA5</i>	$0,06 \pm 0,01$	$91,51 \pm 0,05$	$91,58 \leq T \leq 91,74$	$0,00079 < \varepsilon_{Cr} < 0,00250$	0,1291
<i>MCA5</i>	$0,31 \pm 0,03$	$90,54 \pm 0,05$	$91,78 \leq T \leq 91,93$	$0,00300 < \varepsilon_{Cr} < 0,0046$	0,0322
<i>MAu</i>	$0,26 \pm 0,03$	$92,89 \pm 0,05$	$93,18 \leq T \leq 94,18$	$0,00319 < \varepsilon_{Cr} < 0,01419$	0,2785
<i>MAu</i>	$0,40 \pm 0,03$	$92,15 \pm 0,05$	$94,28 \leq T \leq 95,68$	$0,01496 < \varepsilon_{Cr} < 0,03003$	0,1896

De acordo com as figuras 4.27(c) e 4.28(c), a aplicação da equação 4.12, a descrição do comportamento de $\chi_{\sigma}^{-1}(T)$ identifica a ocorrência de dois regimes de FTME distintos para $T > T_P(0)$. Estes dois regimes são identificados como $\lambda_{SCr} = 0,06 \pm 0,01$ e $\lambda_{Cr} = 0,31 \pm 0,03$, tratando-se da amostra *MCA5* e $\lambda_{SCr} = 0,26 \pm 0,01$ e $\lambda_G^{3d} = 0,40 \pm 0,03$

no que se refere a amostra *MAu*. Os valores $T_C(0) \approx 91,51 K$ e $T_C(0) \approx 92,89 K$, além de identificarem o valor da temperatura de transição N-S das amostras *MCa5* e *MAu*, para $H = 0$, também representam a temperatura crítica de transição ($T_R(0)$) do regime λ_{SCr} . Desta forma, na tabela 4.12, os demais valores listados para $T_R(0)$ representam respectivamente as temperaturas críticas de transição dos regimes: $\lambda_{SCr} = 0,06 \pm 0,01$ e $\lambda_{Cr} = 0,31 \pm 0,03$, $\lambda_{SCr} = 0,26 \pm 0,01$ e $\lambda_G = 0,40 \pm 0,03$.

O intervalo de temperatura ΔT_R representa o intervalo de temperatura no qual os regimes λ_{SCr} , λ_{Cr} e λ_G foram identificados por meio da equação 4.12, no comportamento apresentado pelos dados de $\chi_\sigma^{-1}(T)$ nas figuras 4.27 e 4.28. Na tabela estão listadas a menor e a maior temperatura englobadas por ΔT_R .

O intervalo de temperatura reduzida, para cada um dos regimes listados é obtido a partir da seguinte definição: $\Delta \varepsilon_R = (T - T_R)/T_R$, onde T representa a menor e a maior temperatura do intervalo de ΔT_R empregada para a determinação da maior e da menor temperatura reduzida do intervalo $\Delta \varepsilon_R$.

A constante A , é determinada a partir da aplicação da equação 4.8 e está relacionada a amplitude apresentada pelas FTME.

A figura 4.29 ilustra o comportamento obtido para $\chi_\sigma^{-1}(T)$ para as amostras *MCa5* e *MAu* quando $H \leq 500 Oe$ foram aplicados, nas configurações de H previamente definidas. Além disso, encontram-se identificados nas figuras os ajustes lineares empregados, a partir da aplicação da equação 4.12, na obtenção dos regimes de FTME no comportamento de $\sigma(T)$ para as amostras *MCa5* e *MAu*. Na sequência, assim como apresentado para os dados de $\chi_\sigma^{-1}(T)$ quando $H = 0$, as tabelas 4.8 à 4.13 quantificam os parâmetros físicos obtidos a partir da análise dos ajustes empregados na determinação dos regimes de FTME para as amostras *MCa5* e *MAu* quando $H \leq 500 Oe$ foram aplicados nas configurações $H//c$ e $H//ab$.

Nas tabelas 4.8 à 4.13 as grandezas $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A foram determinados empregando as mesmas definições empregadas na tabela 4.10 entretanto, levando em consideração que $H \neq 0$.

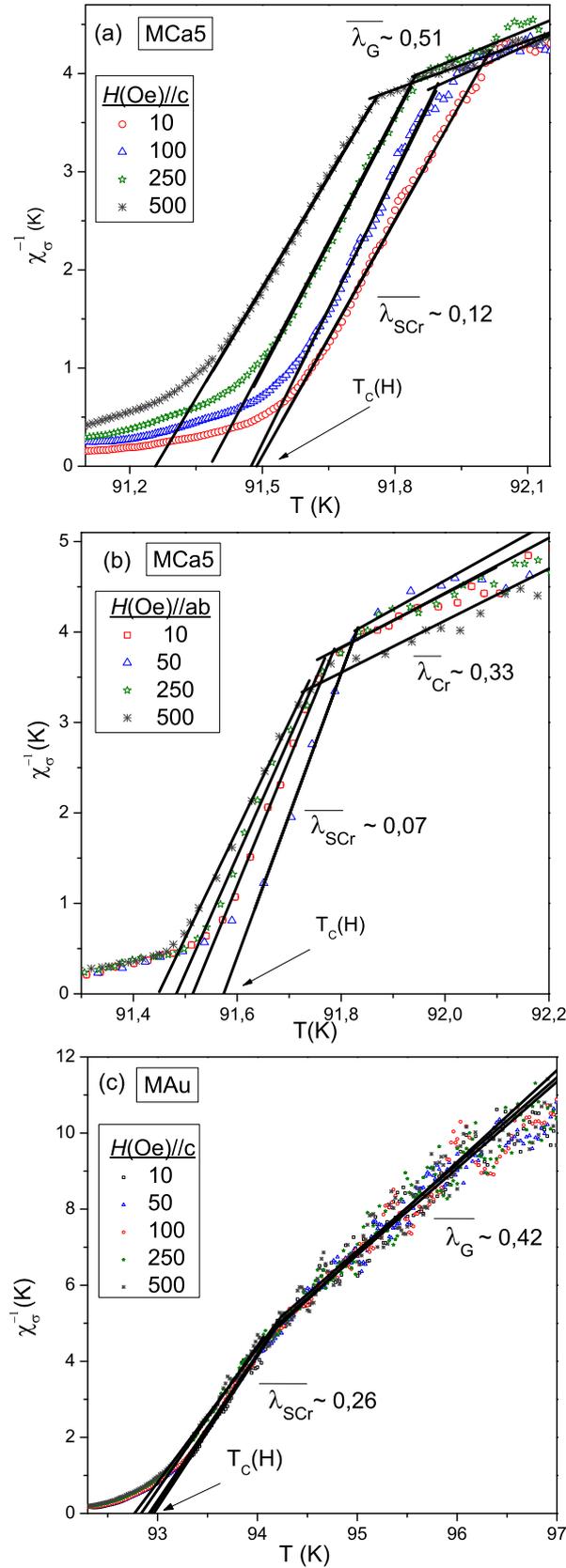


Figura 4.29 - A dinâmica da evolução dos expoentes λ_{SCr} , λ_{Cr} e λ_G frente a aplicação de $H \leq 500$ Oe para as configurações (a) $H//c$ e (b) $H//ab$ para a amostra *MCA5* e (c) $H//c$ para a amostra *MAu*. Os valores de $T_c(H)$ e H estão indicados na figura.

Tabela 4.8 - O comportamento de λ_{SCr} , para a amostra *MCa5* quando $H \leq 500$ *Oe* são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(a). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A .

FTME: Amostra <i>MCa5</i> ($H//c$) - Regime Supercrítico					
$H(Oe)//c$	λ_{SCr}	$T_R(H)(K)$	ΔT_R	$\Delta \varepsilon_R$	$A(m.\Omega.cm)^{-1}$
10	$0,12 \pm 0,03$	$91,48 \pm 0,05$	$91,59 \leq T \leq 92,02$	$0,0012 \leq \varepsilon \leq 0,0059$	0,0904
100	$0,11 \pm 0,04$	$91,48 \pm 0,05$	$91,60 \leq T \leq 91,90$	$0,0012 \leq \varepsilon \leq 0,0059$	0,0957
250	$0,12 \pm 0,02$	$91,39 \pm 0,05$	$91,51 \leq T \leq 91,83$	$0,0013 \leq \varepsilon \leq 0,0048$	0,0929
500	$0,13 \pm 0,02$	$91,26 \pm 0,05$	$91,42 \leq T \leq 91,75$	$0,0018 \leq \varepsilon \leq 0,0054$	0,0904
$\overline{\lambda_{SCr}}$	$0,12 \pm 0,01$				

Tabela 4.9 - O comportamento de λ_G para a amostra *MCa5* quando $H \leq 500$ *Oe* são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(a). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A .

FTME: Amostra <i>MCa5</i> ($H//c$) - Regime Gaussiano					
$H(Oe)//c$	λ_G	$T_R(H)(K)$	ΔT_R	$\Delta \varepsilon_R$	$A(m.\Omega.cm)^{-1}$
10	-	-	-	-	-
100	$0,45 \pm 0,03$	$90,15 \pm 0,05$	$91,90 \leq T \leq 92,15$	$0,0046 \leq \varepsilon \leq 0,0073$	0,01755
250	$0,50 \pm 0,02$	$89,85 \pm 0,05$	$91,87 \leq T \leq 92,15$	$0,0052 \leq \varepsilon \leq 0,0083$	0,0142
500	$0,59 \pm 0,4$	$89,52 \pm 0,05$	$91,75 \leq T \leq 92,13$	$0,0054 \leq \varepsilon \leq 0,0095$	0,0094
$\overline{\lambda_G}$	$0,51 \pm 0,08$				

Tabela 4.10 - O comportamento de λ_{SCr} , para a amostra *MCa5* quando $H \leq 500$ *Oe* são aplicados na configuração $H//ab$, figura 4.29(b). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A .

FTME: Amostra <i>MCa5</i> ($H//ab$) - Regime Supercrítico					
$H(Oe)//ab$	λ_{SCr}	$T_R(H)(K)$	ΔT_R	$\Delta \varepsilon_R$	$A(m.\Omega.cm)^{-1}$
10	$0,07 \pm 0,01$	$91,50 \pm 0,05$	$91,56 \leq T \leq 91,79$	$0,00065 < \varepsilon_{SCr} < 0,00316$	0,1290
50	$0,06 \pm 0,01$	$91,57 \pm 0,05$	$91,59 \leq T \leq 91,76$	$0,00086 < \varepsilon_{SCr} < 0,00278$	0,1369
250	$0,07 \pm 0,01$	$91,48 \pm 0,05$	$91,54 \leq T \leq 91,76$	$0,00066 < \varepsilon_{SCr} < 0,00306$	0,1292
500	$0,08 \pm 0,01$	$91,45 \pm 0,05$	$91,51 \leq T \leq 91,72$	$0,00066 < \varepsilon_{SCr} < 0,00293$	0,1231
$\overline{\lambda_{SCr}}$	$0,07 \pm 0,01$				

Tabela 4.11 - O comportamento de λ_{Cr} , para a amostra *MCA5* quando $H \leq 500$ Oe são aplicados na configuração $H//ab$, figura 4.29(b). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A .

FTME: Amostra <i>MCA5</i> ($H//ab$) - Regime Crítico					
$H(Oe)//ab$	λ_{Cr}	$T_R(H)(K)$	ΔT_R	$\Delta \varepsilon_R$	$A(m.\Omega.cm)^{-1}$
10	$0,33 \pm 0,01$	$90,53 \pm 0,05$	$91,79 \leq T \leq 91,93$	$0,0032 < \varepsilon_{Cr} < 0,0047$	0,0320
50	$0,31 \pm 0,01$	$90,57 \pm 0,05$	$91,83 \leq T \leq 92,02$	$0,0028 < \varepsilon_{Cr} < 0,0049$	0,0356
250	$0,34 \pm 0,03$	$90,51 \pm 0,05$	$91,77 \leq T \leq 92,07$	$0,0038 < \varepsilon_{Cr} < 0,0064$	0,0322
500	$0,35 \pm 0,03$	$90,56 \pm 0,05$	$91,72 \leq T \leq 91,96$	$0,0030 < \varepsilon_{Cr} < 0,0056$	0,0289
$\overline{\lambda_{Cr}}$	$0,33 \pm 0,02$				

Tabela 4.12 - O comportamento de λ_{SCr} , para $H//c$ para a amostra *MAu* quando $H \leq 500$ Oe são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(c). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A .

FTME: Amostra <i>MAu</i> ($H//c$) - Regime Supercrítico					
$H(Oe)//c$	λ_{SCr}	$T_R(H)(K)$	ΔT_R	$\Delta \varepsilon_R$	$A(m.\Omega.cm)^{-1}$
10	$0,25 \pm 0,01$	$92,96 \pm 0,06$	$93,34 \leq T \leq 94,20$	$0,00408 < \varepsilon_{Cr} < 0,01334$	0,3311
50	$0,26 \pm 0,02$	$92,93 \pm 0,06$	$93,34 \leq T \leq 94,06$	$0,00441 < \varepsilon_{Cr} < 0,01216$	0,2902
100	$0,25 \pm 0,04$	$92,94 \pm 0,06$	$93,36 \leq T \leq 93,84$	$0,00452 < \varepsilon_{Cr} < 0,00968$	0,2918
250	$0,26 \pm 0,04$	$92,83 \pm 0,06$	$93,42 \leq T \leq 94,04$	$0,00636 < \varepsilon_{Cr} < 0,01303$	0,2972
500	$0,28 \pm 0,04$	$92,77 \pm 0,06$	$93,20 \leq T \leq 94,24$	$0,00463 < \varepsilon_{Cr} < 0,01584$	0,2784
$\overline{\lambda_{SCr}}$	$0,26 \pm 0,02$				

Tabela 4.13 - O comportamento de λ_G para $H//c$ para a amostra *MAu* quando $H \leq 500$ Oe são aplicados na configuração $H//c$, figura 4.29(c). Na tabela encontram-se listados os valores determinados para $T_R(H)$, ΔT_R , $\Delta \varepsilon_R$ e A .

FTME: Amostra <i>MAu</i> ($H//c$) - Regime Gaussiano					
$H(Oe)//c$	λ_G	$T_R(H)(K)$	ΔT_R	$\Delta \varepsilon_R$	$A(m.\Omega.cm)^{-1}$
10	$0,44 \pm 0,01$	$92,02 \pm 0,06$	$94,20 \leq T \leq 96,00$	$0,0133 \leq \varepsilon \leq 0,0327$	0,1462
50	$0,41 \pm 0,02$	$92,17 \pm 0,06$	$94,08 \leq T \leq 96,12$	$0,0124 \leq \varepsilon \leq 0,0343$	0,1483
100	$0,42 \pm 0,02$	$92,15 \pm 0,06$	$94,08 \leq T \leq 95,22$	$0,0123 \leq \varepsilon \leq 0,0245$	0,1443
250	$0,42 \pm 0,01$	$92,07 \pm 0,06$	$94,08 \leq T \leq 96,00$	$0,0135 \leq \varepsilon \leq 0,0341$	0,1459
500	$0,44 \pm 0,02$	$91,97 \pm 0,06$	$94,24 \leq T \leq 96,45$	$0,0158 \leq \varepsilon \leq 0,0400$	0,1395
$\overline{\lambda_G}$	$0,43 \pm 0,02$				

No perfil dos dados de $\chi_\sigma^{-1}(T)$ apresentados pelas figuras 4.29(a) à (c) foram identificadas a ocorrência de diferentes regimes de FTME identificados pelos expoentes $\overline{\lambda_{SCr}}$, $\overline{\lambda_{Cr}}$ e $\overline{\lambda_G}$, cujos valores representam um valor médio determinado quando $H \leq 500 Oe$ foram aplicados nas configurações $H//c$ e $H//ab$ para as amostras $MCa5$ e MAu . Maiores detalhes podem ser obtidos ao conferir-se as tabelas 4.8 à 4.13.

De acordo com a análise em conjunto dos resultados apresentados na figura 4.29(a) à (c) e tabelas 4.8 à 4.13 verifica-se que para $T \gg T_C^+$ o regime de FTME na configuração $H//c$ é descrito por $\overline{\lambda_G} = 0,51 \pm 0,08$, para a amostra $MCa5$ [figura 4.29(a)] e $\overline{\lambda_G} = 0,43 \pm 0,02$, para a amostra MAu [figura 4.29(c)]. A medida em que $T \rightarrow T_C^+$, o comportamento do regime de FTME passa a ser representado por $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,12 \pm 0,01$, para a amostra $MCa5$ [figura 4.29(a)] e $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,25 \pm 0,01$, para a amostra MAu [figura 4.29(c)].

O efeito da anisotropia planar sobre o comportamento das FTME na amostra $MCa5$ é verificado por meio do contraste entre os resultados obtidos para $\chi_\sigma^{-1}(T)$ apresentados nas figuras 4.29(a) e 4.29b. Verifica-se através deste contraste que na configuração $H//ab$, a partir de $T \gg T_C^+$ o regime das FTME assume um comportamento crítico dado por $\overline{\lambda_{Cr}} = 0,33 \pm 0,02$ e a medida em que $T \rightarrow T_C^+$ esse comportamento passa a ser representado por um expoente $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,07 \pm 0,01$, portando, diferindo do comportamento observado para os regimes de FTME na configuração $H//c$ descritas no parágrafo anterior.

Na literatura, encontram-se listados resultados experimentais referentes ao tema pesquisado cuja dinâmica de FTME se assemelha a apresentada na figura 4.29 e nas tabelas 4.8 até 4.13 [13, 23, 46]. Estes resultados, assim como os da figura 4.29 referem-se principalmente ao comportamento dos regimes de FTME nas proximidades de monocristais da família $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando $H \leq 1 kOe$ foram empregados.

Os valores determinados para A , nas tabelas 4.8 à 4.13 encontram-se de acordo com valores reportados na literatura para essa grandeza em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro e dopados [17, 248].

Alguns aspectos dos resultados apresentados na figura 4.29 se ressaltam quando comparados aos listados na literatura. Entre esses, destaca-se o fato de que $H \leq 500 Oe$ não afeta, de maneira significativamente, os valores de λ_{SCr} das amostras pesquisadas, para ambas configurações de campo aplicado, ao passo que para o monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [46], $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$ [23] e $YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu_3O_{7-\delta}$ [13] valores de campo magnético desta ordem alteraram os valores médios de λ_{SCr} . Por exemplo, quando $H = 600 Oe$ foi aplicado na configuração $H//ab$, em um monocristal de $YBa_{1,9}Sr_{0,1}Cu_3O_{7-\delta}$, o valor 0,17, menor valor observado para λ_{SCr} , em $H = 0$, passou a assumir um valor igual a 0,25 [13]. Nova-

mente, quando $H = 600\text{Oe}$ foi aplicado agora na configuração $H//c$, desta vez para um monocristal de $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$, o valor 0,18, menor valor observado para λ_{SCr} , em $H = 0$, passou a assumir um valor igual a 0,34, ou seja, a aplicação de H modificou a dinâmica do regime das FTME de supercrítica para crítica. E, finalmente, para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a evolução do valor de λ_{SCr} , em função de H aplicado, se deu do valor 0,17, em $H = 0$, para 0,30 quando $H = 400\text{Oe}$ foi aplicado na configuração $H//ab$ e quando $H = 1000\text{Oe}$ foi aplicado na configuração $H//c$.

Outro aspecto, não menos importante dos resultados apresentados na figura 4.29 remete ao valor de λ_{SCr} observado para o comportamento dos regimes de FTME da amostra $MCa5$ em ambas as configurações de campo magnético aplicado. Ambos os valores médios observados $\lambda_{SCr} = 0,12$ para $H//c$ e $\lambda_{SCr} = 0,07$, para $H//ab$ são muito menores do que o menor valor de $\lambda_{SCr} = 0,17$, em média, apresentado na literatura e discutido neste parágrafo para monocristais da família $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [13, 23, 46]. Em particular, parece que a substituição parcial de até 5% do Y por Ca , assim como de até 0,5% do Cu por Fe , [49] parece favorecer a compreensão da transição resistiva N-S do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ como sendo fracamente de primeira ordem [15, 20].

É importante ressaltar que as análises dos dados de $\chi_\sigma^{-1}(T)$ relativos as amostras $MCa5$ e MAu tanto para $H = 0$ quanto para $H \leq 500\text{Oe}$, permitiu a identificação de expoentes Gaussianos $2d$ e $1d$, entretanto, esses resultados bem como seus comportamentos não serão abordadas neste trabalho em virtude do propósito principal de focar-se no estudo do comportamento dos regimes de FTME precursores à transição N-S quando $T \rightarrow T_C^+$ nas amostras $MCa5$ e MAu .

Na próxima seção será apresentada e discutida uma possível interpretação sobre as particularidades evidenciadas nos resultados da análise do comportamento dos regimes das FTME das amostras $MCa5$ e MAu .

4.3.1.3 FTME: Discussão dos Resultados

Para $T \gg T_C^+$, na configuração $H//c$, verificou-se a ocorrência dos expoentes gaussiano $\overline{\lambda}_G = 0,51 \pm 0,08$ e $\overline{\lambda}_G = 0,43 \pm 0,02$, para as amostras $MCa5$ e MAu , respectivamente. De acordo com a teoria A-L [40] o excesso de condutividade diverge segundo uma lei de potência na qual o expoente gaussiano λ_G é dado pela expressão 1.38:

$$\lambda_G = \nu(2 - d + z - \eta)$$

onde de acordo com a teoria GL, $\nu = 1/2$ é o expoente crítico para o comprimento de

coerência [9, 36], $z = 2$ é o expoente crítico dinâmico [9, 36], $\eta = 0$ é um expoente crítico que leva em consideração o desvio da função de correlação para $\psi(r, T)$ em relação ao comportamento do tipo campo médio [9, 36] e d é a dimensionalidade do espectro das FT [9, 36]. Assim, conforme demonstrado por Aslamasov e Larkin [36, 40], os expoentes gaussianos dependem da dimensionalidade do espectro das FT de acordo com a expressão 1.43:

$$\lambda_G = 2 - \frac{d}{2}$$

Deste modo, utilizando a expressão 1.43 e os valores de expoentes obtidos, verificamos que $d \approx 2,98$ para $\overline{\lambda}_G = 0,51$ (amostra *MCa5* $H//c$) e $d \approx 3,14$ para $\overline{\lambda}_G = 0,43$ (amostra *MAu* $H//c$), ou seja, dentro da precisão experimental correspondem ao regime de FT gaussianas de espectro 3d. A ocorrência do regime de FTME 3d gaussiano é reportado na literatura para amostra de *YBa₂Cu₃O_{7- δ}* pura [46] e dopada [22]. Lembrando que neste regime, as FTME gaussianas são não-correlacionadas.

À medida em que se aproxima ainda mais da temperatura de transição N-S, as flutuações termodinâmicas dos pares de Cooper evanescentes, antes isoladas e aleatórias, passam a interagir de forma correlacionada, assumindo uma dinâmica crítica, prevista pelo modelo 3D-XY e representado pelo expoente λ_{Cr} .

De acordo com o modelo 3D-XY [9, 36] discutido na seção (1.5.2), as FTME próximas à transição N-S para supercondutores do tipo II divergem de acordo com o expoente dado pela expressão 1.42:

$$\lambda_{Cr} = \nu(2 + z - D - \eta)$$

$\nu = 2/3$ é o expoente referente ao comprimento de coerência [9, 36], $z = 1,5$ é o expoente crítico dinâmico [9, 36], $D = 3$ corresponde a dimensionalidade do sistema [9, 36] e $\eta = 0$ é o expoente crítico relacionado à função de correlação para o parâmetro de ordem [9, 36]. Assim, de acordo com este modelo espera-se que $\lambda \approx 0,33$, o que está de acordo, segundo precisão experimental adotada, com o valor encontrado experimentalmente para a amostra *MCa5* na configuração $H//ab$, conforme mostra a figura 4.29(b) e a tabela 4.11.

Este expoente descreve o regime de FT genuinamente crítico e foi reportado na literatura por diversos autores [12, 15, 20, 249]. Assim verificamos que a substituição parcial de 5% do *Y* por *Ca*, para a configuração $H//ab$, quando $H \leq 500$ *Oe* foram aplicados não afetou o caráter 3D-XY das FTME comumente apresentado pelo supercondutor *YBa₂Cu₃O_{7- δ}* .

Finalmente, analisando o comportamento do regime super-crítico, cuja origem ainda é discutida, é possível verificar a ocorrência de um expoente λ_{SCr} muito menor do que o previsto pela teoria de “scaling” dinâmico. Expoentes com valores menores já foram

reportados por outros autores em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro [12, 20, 21] e dopados [22, 23], assim como em outros HTSC [14, 50, 51]. Os valores encontrados neste trabalho para os expoentes λ_{SCr} na amostra $MCa5$ são bem menores do que o reportado na literatura para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro em geral [12, 20, 21]. O regime super-crítico encontrado para o monocristal $MCa5$ se estende por um intervalo de temperatura maior, quando comparado a monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro reportados na literatura [12, 20, 21]. Para a amostra MAu encontramos o expoente $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,26$, que apesar de não ser menor quanto os valores dos expoentes da amostra $MCa5$, ele também é considerado como sendo supercrítico uma vez que este encontra-se abaixo do maior valor apontado pelo modelo 3D-XY para ser interpretado como um regime de “scaling” dinâmico, veja subseção 1.5.2. O valor deste expoente também permaneceu estável frente a aplicação de $H \leq 500 Oe$. O intervalo de temperatura de ocorrência deste expoente é próximo aos valores observados para amostras puras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro [12, 41].

De acordo com o que foi discutido no parágrafo anterior, verificamos que a substituição parcial de 1% do Cu por Au , não afetou significativamente a dinâmica dos regimes de flutuações termodinâmicas, quando este resultado é comparado aos resultados reportados na literatura para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro [12, 20, 21]. Resultados reportados na literatura de FTME em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crescidos em cadinhos de Au relatam a ocorrência do expoente supercrítico com valores próximos aos aqui encontrados [12, 250]. Assim como nós, a autora [12, 250] também observou a ocorrência do regime $3d$ gaussiano precedendo o regime supercrítico.

Quanto ao comportamento 3D-XY das FTME, próximo a transição ($T > T_C$), destaca-se que os resultados observados para $T < T_C$ para o comportamento 3D-XY das FT também foi observado para o comportamento da magnetização $M(T, H)$ para a amostra MAu , apresentados na seção 4.2.3. Desta forma, observa-se que tanto para $T \rightarrow T_C^+$ quanto para $T \rightarrow T_C^-$ o caráter das FT é descrito pelo modelo 3D-XY.

No que tange o comportamento da amostra $MCa5$, os resultados das FTME sugerem que a substituição parcial de 5% de Y por Ca tem por efeito estabilizar o regime de flutuações super-críticas, uma vez que intervalo de temperaturas de sua ocorrência é maior do que o observado para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro. Além disso, os expoentes $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,12 \pm 0,02$ e $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,07 \pm 0,01$ são menores do que os valores listados para monocristais puros de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e permaneceram estáveis frente a aplicação de campo magnético inferior a $500 Oe$.

Este resultado está de acordo com estudos realizados sobre os efeitos de pressão hidrostática em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, nos quais foi realizada a substituição parcial

do Y por 1%, 5% e 10% de Ca [52]. Neste trabalho verificou-se a ocorrência do regime super-crítico para todas as amostras em pressão ambiente, sendo que o mesmo permaneceu estável frente a aplicação de pressão hidrostática de até 14,8 $kbar$ (valor máximo utilizado no trabalho). Este resultado contrasta com os estudos reportados por Ferreira e col. [250] para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, no qual foi identificado a ocorrência do expoente $\lambda_{SCr} = 0,18$, em pressão ambiente, sendo que o mesmo manteve-se estável até pressões $P \leq 7,6$ $kbar$, assumindo o valor $\lambda_{Cr} = 0,32$ quando $P = 11,1$ $kbar$ é aplicada.

Halperin e colaboradores [53] propuseram que a transição supercondutora pode ser fracamente de primeira ordem devido a efeitos de flutuações intrínsecas do campo magnético. De acordo com Halperin e col. [53], o intervalo de temperatura onde o comportamento da transição de fase de primeira ordem (“weak first-order”, WFO) seria observável é dado pela expressão:

$$\Delta T \approx T_C \varepsilon_C \kappa^{-2/\varphi} \quad (4.13)$$

onde $\varepsilon_C = (T - T_C)/T_C$, κ é o parâmetro G-L e $\varphi = 2/3$ para a classe universal 3D-XY [53]. Assim, a largura do intervalo temperatura de ocorrência previsto para a transição de fase de primeira ordem seria de aproximadamente 10^{-6} K para supercondutores do tipo II [53], o que impede que o efeito seja experimentalmente observável em um supercondutor como o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Conforme foi definido na equação 1.1, seção 1.1 o parâmetro G-L é definido como $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$, assim se o comprimento de coerência $\xi(T, H)$ e comprimento de penetração $\lambda(T, H)$ divergirem em taxas diferentes à medida em que T se aproxima de T_C , é possível que κ_{GL} atinja a condição necessária para a observação da transição de fase de primeira ordem [49].

Os resultados das FTME para a amostra $MCa5$ com campo magnético aplicado na configuração $H//ab$ foi publicado [49] em conjunto com outros autores [251], os quais estudaram as FTME em um monocristal de $YBa_2Cu_{2,985}Fe_{0,0015}O_{7-\delta}$ (YBCO-Fe), também na configuração de campo magnético $H//ab$. Eles observaram a ocorrência do expoente $\lambda_{SCr} = 0,06$ a campo nulo, no entanto, o expoente evolui para $\lambda_{SCr} = 0,11$ quando $H = 500$ Oe foi aplicado. Estes autores também realizaram o estudo das FTME em um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro (YBCO), com campo magnético aplicado na configuração $H//ab$ e verificaram a ocorrência do expoente $\lambda_{SCr} = 0,15$ em campo nulo. A figura 4.30 apresenta o comportamento obtido para $\chi_\sigma^{-1}(T)$ em função da temperatura reduzida, $\varepsilon = [T - T_C]/T_C$ para as amostras $MCa5$ e YBCO-Fe em campo nulo. Para fim de comparação também é apresentado o comportamento para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro (YBCO).

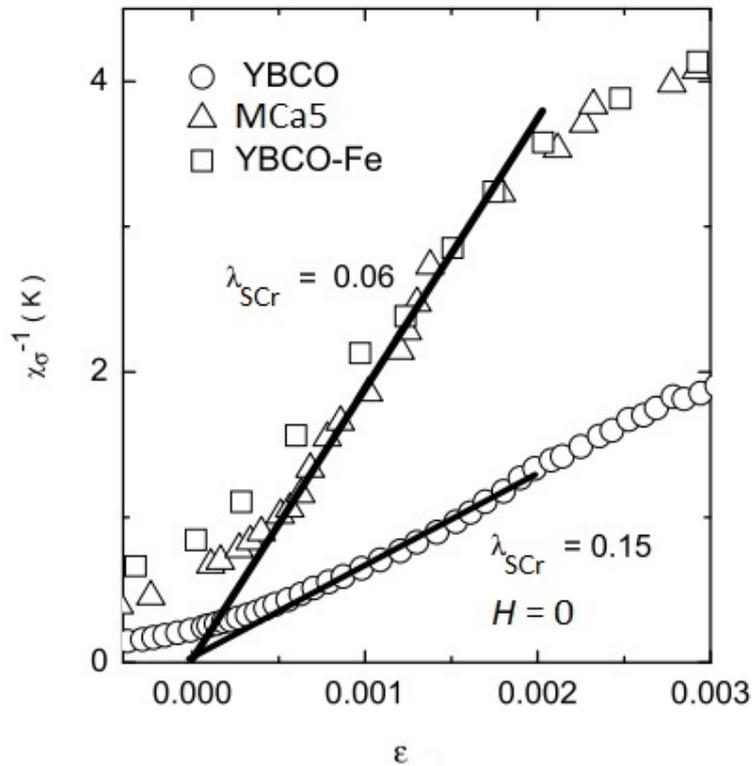


Figura 4.30 - O comportamento do expoente λ_{SCr} em função da temperatura reduzida, $\varepsilon = [T - T_C]/T_C$ para as amostras MCa5, YBCO-Fe e YBCO em campo nulo nas imediações de T_C quando $T \rightarrow T_C^+$

Fonte: [49]

É possível observar que o intervalo de temperatura reduzida, nos quais é verificada a ocorrência do regime supercrítico é maior para as amostras MCa5 e YBCO-Fe quando comparadas a amostra pura YBCO. Do mesmo modo, também é possível verificar que as substituições químicas parciais e individuais do Y por Ca e do Cu por Fe contribuíram para a ocorrência do expoente λ_{SCr} ainda mais próximo de um valor nulo.

De acordo com Hneda e colaboradores [251] o pequeno valor do expoente λ_{SCr} poderia estar relacionado a dopagem com Fe, cujo caráter magnético poderia influenciar as correlações antiferromagnéticas e induzir uma transição de fase de primeira ordem.

Quanto a substituição parcial do Cu por Ca, Hatada e colaboradores [252] sugerem que a depressão do T_C no sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ está associada ao aumento das correlações antiferromagnéticas entre os spins do Cu localizados nos planos supercondutores $Cu_2 - O_2$ adjacentes. De acordo com esses autores [252], a diminuição do conteúdo de

oxigênio na estrutura ($7 - \delta$) provoca um aumento nos valores do parâmetro de rede c , no entanto, este aumento é acompanhado por uma redução da distância entre os planos supercondutores adjacentes, favorecendo as correlações antiferromagnéticas entre os spins do Cu localizados nos planos de condução.

Estes resultados reportados para o composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ reforçam a premissa defendida nesse trabalho de que a transição N-S no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se origina a partir de uma transição fracamente de primeira ordem. De acordo com este cenário, estas flutuações estariam relacionadas a excitações magnéticas internas, as quais são reforçadas por substituições químicas, como é o caso do Ca e o Fe . O Au por sua vez, apesar de manter o expoente estável frente ao campo magnético aplicado, leva a crer que seu caráter não magnético não reforçou a transição de fase fracamente de primeira ordem no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma vez que seu valor já foi reportado para amostras puras.

Conforme citado anteriormente, os resultados obtidos para a amostra MCa5 na configuração $H//ab//J$ foram publicados no artigo intitulado: *Possible weakly first-order superconducting transition induced by magnetic excitations in the YBCO system: A fluctuation conductivity study* [49]. Este artigo encontra-se listado no apêndice F.

4.3.2 O Efeito Hall no Estado Normal ($T > T_C$)

Nesta seção serão apresentados, analisados e discutidos os resultados experimentais referentes ao comportamento do coeficiente Hall na fase normal dos monocristais de $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (MCa1) $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (MCa5) e $Y_{0,90}Ca_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (MCa10). A substituição parcial de até 10% do Y por Ca foi empregada com o objetivo de tornar a estrutura do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sobredopada no número de lacunas ($0,16 \leq p \leq 0,19$), para maiores detalhes consulte a seção 2.2. O limite de até 10% foi delimitado com o propósito de evitar a ocorrência de dopagem química simultaneamente com o sítio do Ba e desta forma altere a concentração de lacunas entre os planos supercondutores de Cu_2O .

Os monocristais utilizados foram oxigenados através de procedimento padrão descrito na seção 3.1.2. Desta forma, têm-se a expectativa de que a concentração de oxigênio tenha alcançado o valor considerado como ótimo para as amostras pesquisadas e que a contribuição efetiva para a concentração de portadores deva-se a substituição parcial do Y por Ca .

As medidas foram realizadas na configuração $i//ab \perp H$, nas seguintes temperaturas: $T = 100K, 125K, 150K, 175K, 200K, 225K, 250K, 275K$ e $300K$ para valores de campo magnético aplicado variando entre $-9T \leq \mu_0 H \leq 9T$, para maiores detalhes reveja a

subseção 3.6.

Conforme discutido na seção 1.8, o efeito Hall nos HTSC é caracterizado em termos de duas contribuições: a ordinária e a anômala (extraordinária). Em particular, a contribuição anômala (extraordinária) pode ser caracterizada experimentalmente através da forte dependência apresentada pelo coeficiente Hall em função da temperatura [17,18,102]. Esta dependência ainda não encontra-se totalmente compreendida.

Uma das ferramentas experimentais empregada na caracterização do comportamento do efeito anômalo consiste na realização de medidas magnéticas de efeito Hall, conforme enfatizado na seção 3.6 deste trabalho.

No que tange ao efeito Hall, o mesmo é também empregado na pesquisa do comportamento dos portadores de carga (p) em função da temperatura, tanto nas fases supercondutora quanto normal [17,18,102], além disso ele fornece informações relevantes sobre o comportamento do “pseudogap” em função de p nos HTSC [17,18]. Ele também colabora para a caracterização e comparação da dinâmica do diagrama de fases T versus p , ilustrado na figura 2.1.

O comportamento do diagrama correspondente ao estado de fases nos HTSC em função de p vem sendo pesquisado intensamente ao longo das últimas três décadas [253]. Uma das questões ainda em aberto debate refere-se ao fato da independência do “pseudogap” em relação a fase supercondutora no diagrama T versus p da figura 2.1. Em particular, alguns trabalhos sobre o tema corroboram o quadro apresentado na figura 2.1, ou seja, que o “pseudogap” adentra o domo supercondutor e na região sobredopada ($p > 0,16$) se extinguiria (“energia se anularia”) em um valor de p situado entre 0,18 e 0,19. De acordo com esta interpretação, este valor de p estabelece a ocorrência de um ponto crítico quântico o qual marca o fechamento do “pseudogap” [254–258].

Os resultados anteriores indicam que o “pseudogap” é relevante para o estabelecimento da supercondutividade nos HTSC, influenciando diretamente no estabelecimento dessa. Na linha contrária, resultados reportados na literatura [24,259–261] indicam que a supercondutividade e “pseudogap” se arranjariam de maneira independente no diagrama T versus p , ou seja, o “pseudogap” estaria bem estabelecido para $p < 0,16$ (regime subdopado) não se estendendo através do domo supercondutor para $p \geq 0,16$ (regime sobredopado) desta forma não atuando predominantemente como mecanismo precursor no estabelecimento da supercondutividade nesses sistemas.

Em particular, chama a atenção a relevância da pesquisa sobre o comportamento do “pseudogap” ao longo da região sobredopada do diagrama T versus p dos HTSC. Em

particular, a substituição parcial do Y por Ca no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, constitui uma das maneiras de se ter acesso a esta região onde medidas experimentais do coeficiente Hall em função da temperatura são uma das ferramentas possíveis de serem empregadas no mapeamento do comportamento do “pseudogap” bem como do estado eletrônico dos HTSC.

Os resultados das medidas experimentais, relativas ao efeito Hall anômalo, serão analisadas através do emprego de uma função do tipo “cut-off”, recentemente proposta por Sobocinski e colaboradores [17]. Este método de análise foi empregado recentemente para interpretar o comportamento desse efeito em filmes finos e monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [18] nos estados sobredopado (“overdoping”), subdopado (“underdoping”) e otimamente dopado, em termos de p .

Os resultados obtidos após a realização da análise serão discutidos em termos do papel relativo do Ca para a manifestação do efeito anômalo na fase normal e quando aplicável, na fase supercondutora do diagrama de fases T versus p do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ no estado sobredopado de portadores ($0,16 \leq p \leq 0,19$) bem como da caracterização do comportamento do “pseudogap” no regime sobredopado de p no intervalo estipulado.

4.3.2.1 A Dopagem por Lacunas nas Amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$

A concentração de portadores (p) nas amostras pesquisadas foi estimada através da aplicação da equação 2.3, apresentada na seção 2.2 e a seguir reproduzida:

$$p = 0,173 + 0,375x - 0,21(\delta_0 + x/2)$$

onde δ_0 é a deficiência de oxigênio para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ otimamente dopado ($\delta_0 = 0,05$) [132] e x é a concentração de Ca substituída. Na figura 4.31 é apresentado o comportamento de T_C/T_C^{max} em função de p , para as amostras MY , $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$ em conjunto com outros resultados obtidos para amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, para $p < 0,16$ [132] e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [132]. Os dados referentes as amostras citadas se ajustam ao comportamento parabólico previsto pela equação 2.1 [123] e discutida na subseção 2.1.2.

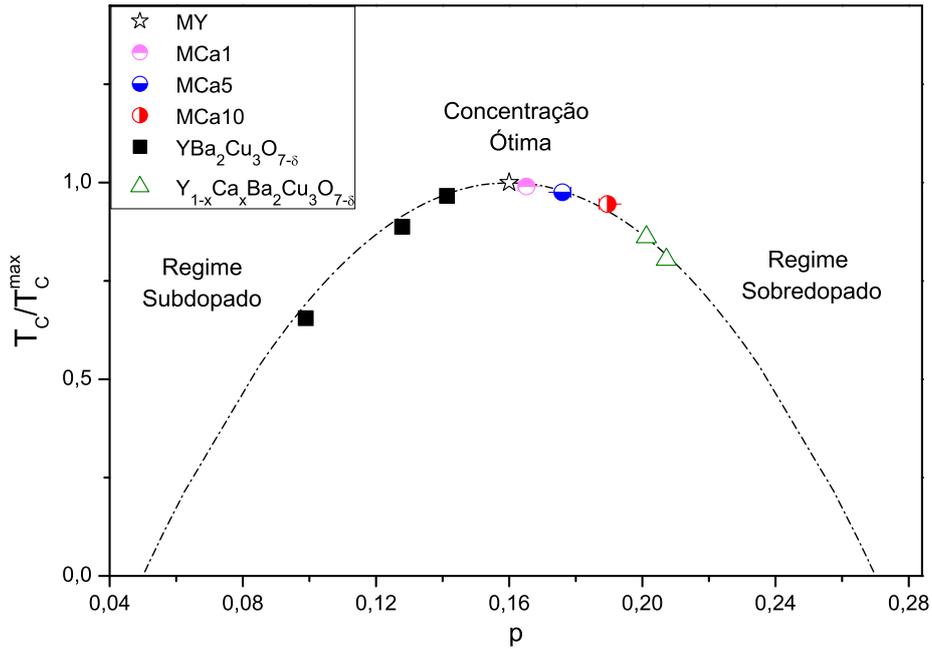


Figura 4.31 - Resultado do comportamento de T_C^{max}/T_C em função de p para as amostras *MY*, *MCa1*, *MCa5* e *MCa10*, mostrados em conjunto com resultados obtidos para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ subdopados ($p < 0,16$) [132] e monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sobredopados ($p > 0,19$) [132].

O valor de T_C^{max} empregado ($T_C = 93,41 K$) foi o da amostra *MY* e os valores de T_C correspondentes as amostras *MCa1*, *MCa5* e *MCa10* foram os apontados pelo máximo de $d\rho/dT$ destacados nas figuras 4.5 e 4.4.

É possível verificar visualmente na figura 4.31 que as amostras empregadas neste trabalho reproduzem o comportamento esperado de T/T_C^{max} versus p para amostras sobredopadas em p do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [131]. Os valores estimados para p após o emprego da equação (2.3), para as amostras *MCa1*, *MCa5* e *MCa10* encontram-se listados na tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Valores estimados para p obtidos para amostras *MCa1*, *MCa5* e *MCa10*, através do emprego da equação (2.3).

Amostra	p
<i>MCa1</i>	$0,165 \pm 0,003$
<i>MCa5</i>	$0,176 \pm 0,003$
<i>MCa10</i>	$0,190 \pm 0,003$

De acordo com Castro e colaboradores [24], a partir da análise do comportamento gráfico de $[(\rho_T - \rho_0)/(d\rho/dT)T]$, onde $\rho(T) = \rho_R$, definido na equação 4.9, pode-se classificar o supercondutor quanto a sobredopagem ou subdopagem de portadores. A figura 4.32 ilustra o comportamento obtido após a aplicação desta análise, para as amostras *MCa1*, *MCa5* e *MCa10*, adaptada ao comportamento de $R(T)$.

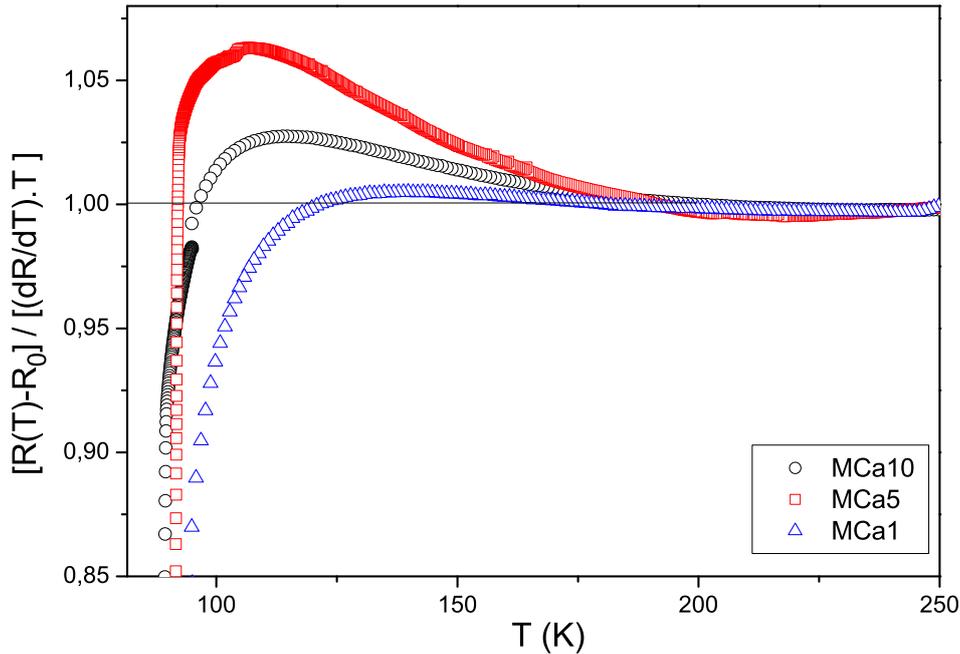


Figura 4.32 - Comportamento de $[R(T) - R_0]/[(dR/dT)T]$ versus T para as amostras *MCa1*, *MCa5* e *MCa10*.

A interpretação proposta por Castro e colaboradores [24] ao comportamento gráfico de $[(\rho_T - \rho_0)/(d\rho/dT)T]$ versus T , entre outros parâmetros, aponta como sobredopado, em lacunas (p), o supercondutor, cujo desvio da linearidade do comportamento $[(\rho_T - \rho_0)/(d\rho/dT)T]$, ocorre predominantemente para cima a partir de uma certa temperatura, considerando a linha base. Aplicando este raciocínio ao comportamento gráfico de $[(\rho_T - \rho_0)/(d\rho/dT)T]$ versus T da figura 4.32, conclui-se que as amostras *MCa1*, *MCa5* e *MCa10* se enquadram no comportamento sobredopado por parte de p .

4.3.2.2 Resistividade Hall

A figura 4.33 destaca o resultado referente as medidas da ddp Hall (V_M) realizadas na amostra *MCa1* em $T = 125 K$. Este será utilizado como exemplo ilustrativo para as demais amostras. De acordo com os procedimentos experimentais descritos na seção 3.6,

V_T representa a ddp na direção transversal ao sentido da corrente de excitação aplicada.

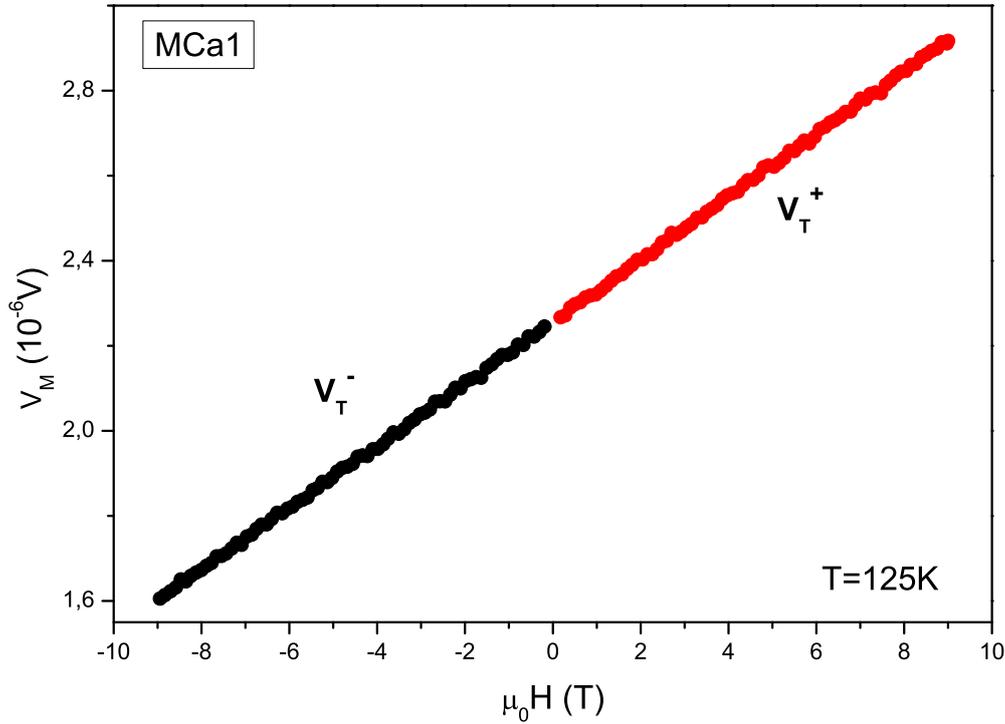


Figura 4.33 - Resultado obtido para a medida da ddp Hall (V_M) para a amostra *MCa1* em $T = 125 K$. A ddp transversal V_T^+ e V_T^- foi medida enquanto o campo magnético $\mu_0 H$ foi ciclado entre $-9T \leq H \leq 9T$.

Na figura, V_M representa os valores da ddp transversal medidos em $T = 125 K$ após a ciclagem em campo magnético aplicado de $-9T \leq \mu_0 H \leq 9T$ ter sido realizada. O comportamento de V_M é classificado em termos de V_T^+ e V_T^- , onde V_T^+ representa os valores de ddp medidos em função de $\mu_0 H$ aplicado no sentido da convenção positiva adotada para sua ciclagem ao passo que V_T^- representa os valores de $\mu_0 H$ aplicado no sentido da convenção oposta (negativa) ao anterior utilizado.

A adoção deste procedimento [17, 18, 102, 213] permite que a contribuição resistiva, indesejável e inevitável, proveniente do desalinhamento geométrico atuante entre a disposição geométrica dos contatos de V_T , seção 3.6, não interfira de forma significativa no valor final da ddp Hall (V_H) a ser determinada [213] a partir dos valores de V_T^+ e V_T^- .

Levando em consideração que a contribuição de V_H apresente um caráter ímpar em termos de $\mu_0 H$ e que por outro lado, a ddp proveniente da contribuição resistiva, por parte do desalinhamento dos contatos transversais, apresente um caráter par [213], calcula-se V_H

levando em consideração a seguinte expressão [213]:

$$V_H = \frac{V_T^+ - V_T^-}{2} \quad (4.14)$$

De posse do valor de V_H , determina-se a resistência elétrica transversal, R_H a partir da aplicação da equação 4.15:

$$R_H = \frac{V_H}{i} \quad (4.15)$$

A definição de ρ_H é obtida ao levar-se em consideração que $V_H = E_H l$ (onde l é a dimensão geométrica da amostra coincidente com a direção de E_H), $i = Jls$, onde o produto ls representa a área da seção transversal percorrida pela corrente i . Agora levando em consideração a definição geral de resistividade ($\rho = E/J$) obtêm-se:

$$\rho_H = R_H s \quad (4.16)$$

Na equação 4.16, s corresponde ao valor da espessura da amostra. Na tabela 4.15 são apresentados o valor aproximado da espessura para as amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$, após utilizar-se os procedimentos experimentais descritos na seção 3.6.

Tabela 4.15 - Valor aproximado da espessura das amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$.

Amostra	s (mm)
<i>MCa1</i>	0,0205
<i>MCa5</i>	0,0292
<i>MCa10</i>	0,0234

4.3.2.2.1 O Comportamento de ρ_H versus $\mu_0 H$

As figuras 4.34(a) à (c) apresentam os resultados de ρ_H em função de $\mu_0 H$ nas temperaturas listadas para as amostras (a)*MCa1*, (b)*MCa5* e (c)*MCa10*, respectivamente.

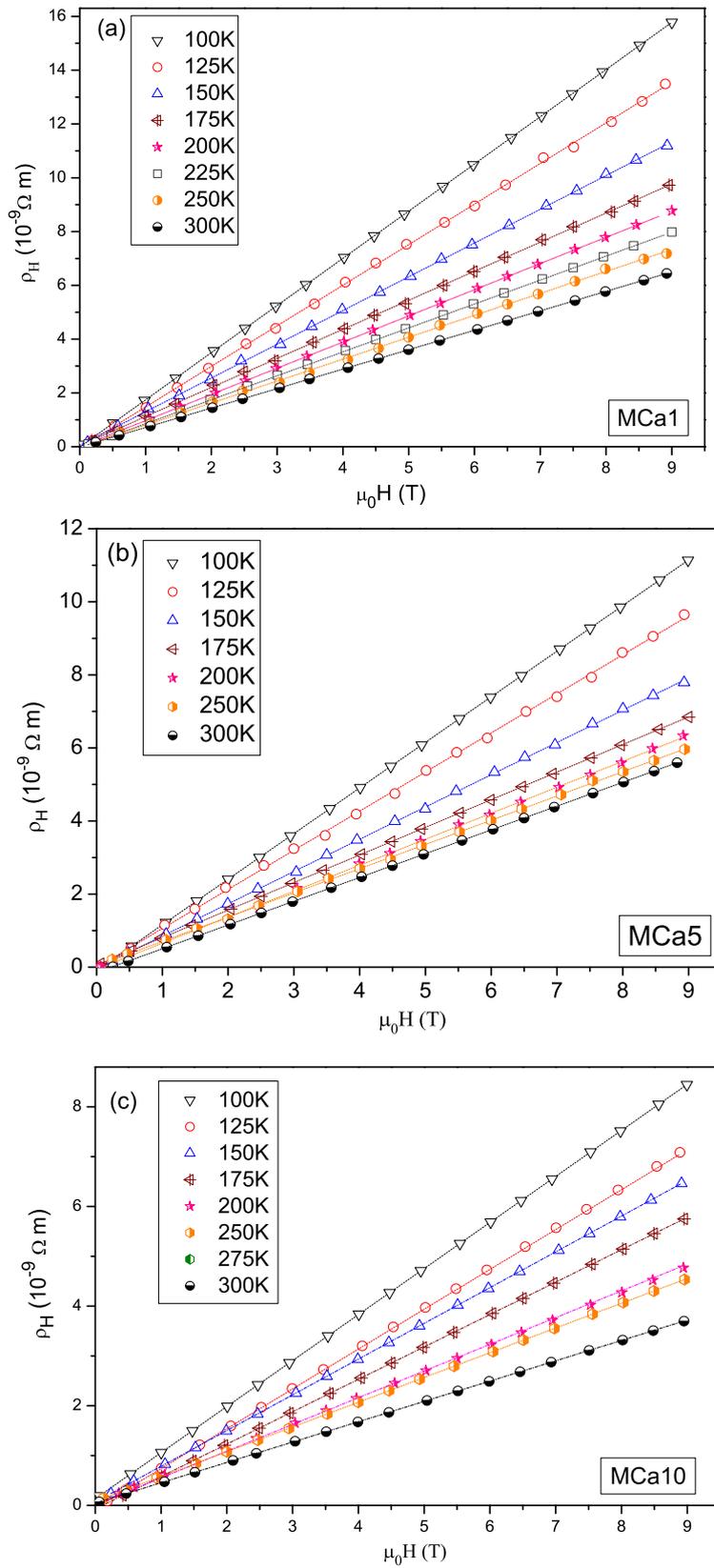


Figura 4.34 - Comportamento de ρ_H em função de $\mu_0 H$ nas temperaturas listadas para as amostras (a) *MCa1*, (b) *MCa5* e (c) *MCa10*.

Antes de proceder com a análise e discussão dos resultados ilustrados na figura 4.34 é importante esclarecer que medidas de ρ_H versus $\mu_0 H$ não foram realizadas para $T < 100K$ em virtude dos resultados a serem obtidos estarem sujeitos aos efeitos das flutuações termodinâmicas, conforme discutido na seção 4.3. Por outro lado, optou-se por não estender o estudo do comportamento de ρ_H versus $\mu_0 H$ para $T \leq T_C$ devido ao custo em termos de tempo de equipamento e consumo de hélio líquido que representa a obtenção de uma grande quantidade de dados experimentais a serem empregados na caracterização do comportamento de ρ_H versus $\mu_0 H$ em torno de T_C (T_C^+ e T_C^-).

Retomando a análise da figura 4.34, observa-se um comportamento linear por parte de ρ_H versus $\mu_0 H$ no intervalo de temperaturas pesquisado ($100 K \leq T \leq 300 K$). Comportamento semelhante foi observado para o desempenho de ρ_H versus $\mu_0 H$ em um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{6,95}$, otimamente dopado no intervalo de $95K < T < 300K$, quando até $-14T \leq \mu_0 H \leq +14T$ foram aplicados paralelamente ao seu eixo c [99], filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [17] e monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [18], otimamente dopados, quando $-9T \leq \mu_0 H \leq +9T$ foram aplicados paralelamente ao eixo c dessas amostras, no intervalo de temperaturas contido entre $95K < T < 300K$.

O comportamento apresentado por ρ_H versus T na figura 4.34 está de acordo com o que prevê a equação 1.67 para o comportamento de ρ_H versus $\mu_0 H$, ou seja:

$$\rho_H = (R_0 + R_S \chi) \mu_0 H$$

A figura 4.35 destaca o comportamento de ρ_H versus T para a amostra $MCa1$, quando $\mu_0 H \leq 9T$ foram aplicados. É possível observar a forte dependência de ρ_H em função da temperatura uma vez que à medida que essa aumenta, o valor de ρ_H diminui. Comportamento semelhante foi observado para as demais amostras aqui analisadas e também para monocristais [99] e filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [17], além de monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [18]. Os valores positivos de ρ_H implicam que a condução na fase normal das amostras pesquisadas deve-se a portadores positivos (lacunas) [17, 18].

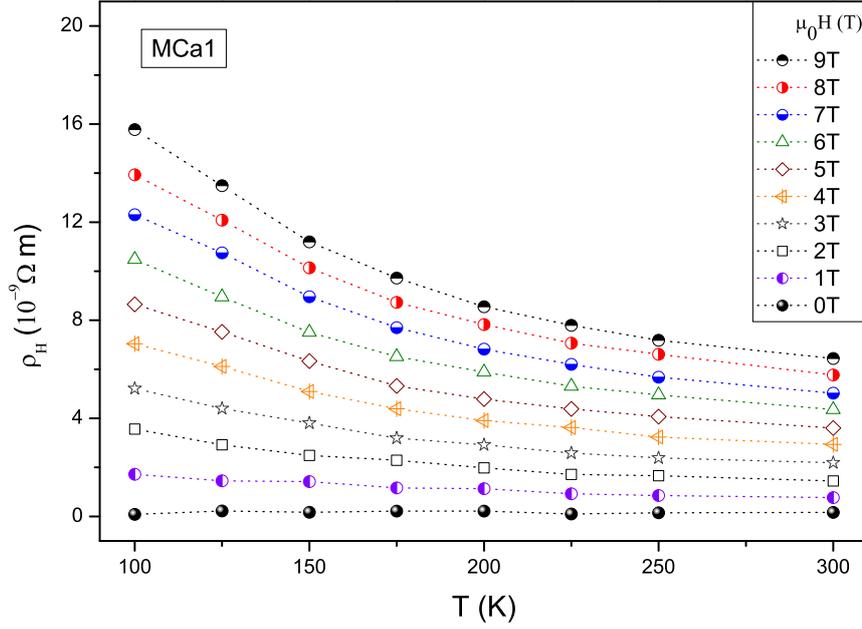


Figura 4.35 - Comportamento da resistividade Hall, ρ_H versus T para a amostra $MCa1$, quando $\mu_0 H \leq 9T$ são aplicados. Os valores de campo magnético encontram-se indicados na legenda e as linhas pontilhadas funcionam como guia para a visão.

4.3.2.3 Coeficiente Hall, R_H

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados referentes ao efeito da substituição parcial nominal de até 10% do Y por Ca , em torno do comportamento do coeficiente Hall (R_H) na fase normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino.

4.3.2.3.1 A Determinação de R_H

O coeficiente Hall, R_H é definido a partir de uma reestruturação da equação 1.63, apresentada na seção 1.8, onde agora R_0 é substituído por R_H , com o objetivo de incorporar-se a contribuição do efeito Hall anômalo e $B = \mu_0 H$, ou seja:

$$E_H = R_H J \mu_0 H$$

$$R_H = \frac{\rho_H}{\mu_0 H} \quad (4.17)$$

De acordo com a equação anterior, o comportamento de R_H em função de T pode ser determinado a partir da quantificação da declividade do comportamento linear apresen-

tado pelos dados de ρ_H versus $\mu_0 H$ para cada uma das isotermas apresentadas na figura 4.34(a) à (c) [17].

4.3.2.3.2 O Comportamento de R_H versus T para $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$

A figura 4.36 destaca o comportamento de R_H versus T para as amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$.

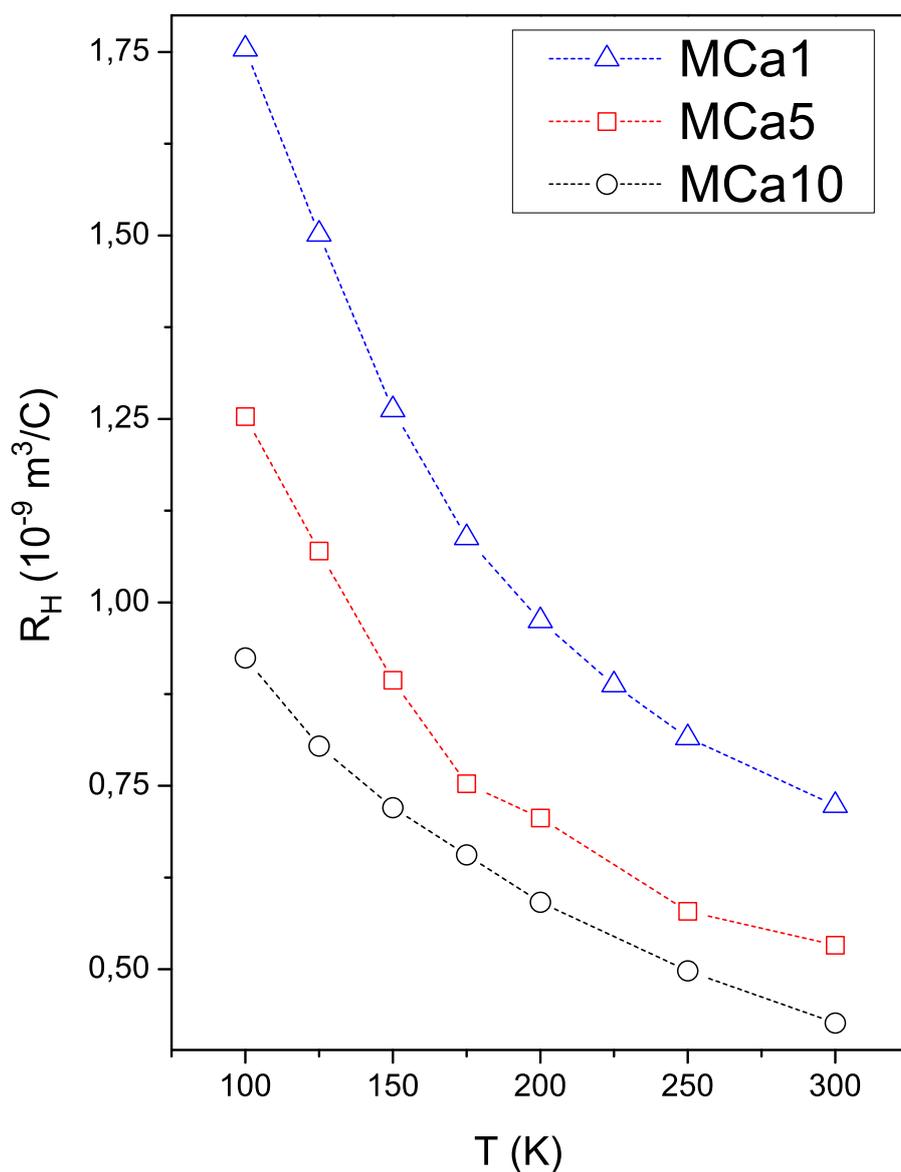


Figura 4.36 - Comportamento dos dados de R_H versus T para para as amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$.

O comportamento de R_H versus T , destacado na figura 4.36, exibe uma forte dependência na relação inversa em função de T . Esta dependência é claramente não linear, o que constitui a assinatura da manifestação experimental do efeito Hall anômalo na caracterização do coeficiente Hall, veja figuras 1.18 e 1.19.

Outra peculiaridade exibida pelos resultados é a diminuição do valor de R_H a medida em que a quantidade de Y substituída por Ca aumentada de 1% até 10%. Os resultados obtidos para o comportamento de R_H versus T apresentam forte semelhança com o resultado de R_H versus T para filmes finos de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ilustrados na figura 2.11 [24]. É importante destacar que nesses filmes o percentual da quantidade de Y substituído por Ca é contabilizada a partir da concentração de portadores (n_H) correspondente a $n_H \geq 1,02 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [24].

4.3.2.4 A Contribuição Ordinária e Anômala (Extraordinária) Sobre o Comportamento de R_H versus T

A forte dependência apresentada por R_H em função de T na fase normal das amostras $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$, figura 4.36, não encontra explicação apenas considerando a contribuição ordinária para o efeito Hall [17] uma vez que essa apresenta comportamento independente de T para materiais metálicos [262]. Dessa maneira, essa dependência nos HTSC deve-se provavelmente a contribuição do termo anômalo, para mais detalhes veja seção 1.8.1.

De acordo com Sobocinski e colaboradores [17], as contribuições ordinária e anômala do efeito Hall na fase normal do comportamento de R_H versus T podem ser identificadas e diferenciadas a partir da aplicação de uma função empírica do tipo “cut-off” [17], como a expressa na equação (1.72), e abaixo reproduzida:

$$R_H(T) = R_0 + Ae^{-\frac{T}{\Delta}}$$

Na equação anterior R_0 é uma constante a qual desempenha o papel do coeficiente Hall ordinário, A é um amplitude e Δ representa o parâmetro fenomenológico característico o qual mede a escala de decréscimo do coeficiente Hall total com o aumento da temperatura.

Na literatura, aplicação da equação 1.72 se mostrou bem sucedida na interpretação do efeito Hall ordinário e anômalo [17,18]. Ela foi empregada no estudo do comportamento de R_H versus T em função do nível de dopagem p em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [17,248] e $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ [18] e filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [17].

A figura 4.37 ilustra o ajuste fenomenológico (linha cheia) obtido a partir do emprego da

equação (1.72) para a reprodução do comportamento dos dados da figura 4.36 e também para os dados do monocristal opticamente dopado ($7 - \delta = 6,95$) da figura 1.19 [99]. Este [99] será empregado como referência para a avaliação dos efeitos de sobredopagem de lacunas no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A partir deste momento este monocristal [99] será referido no texto como *MYOD*.

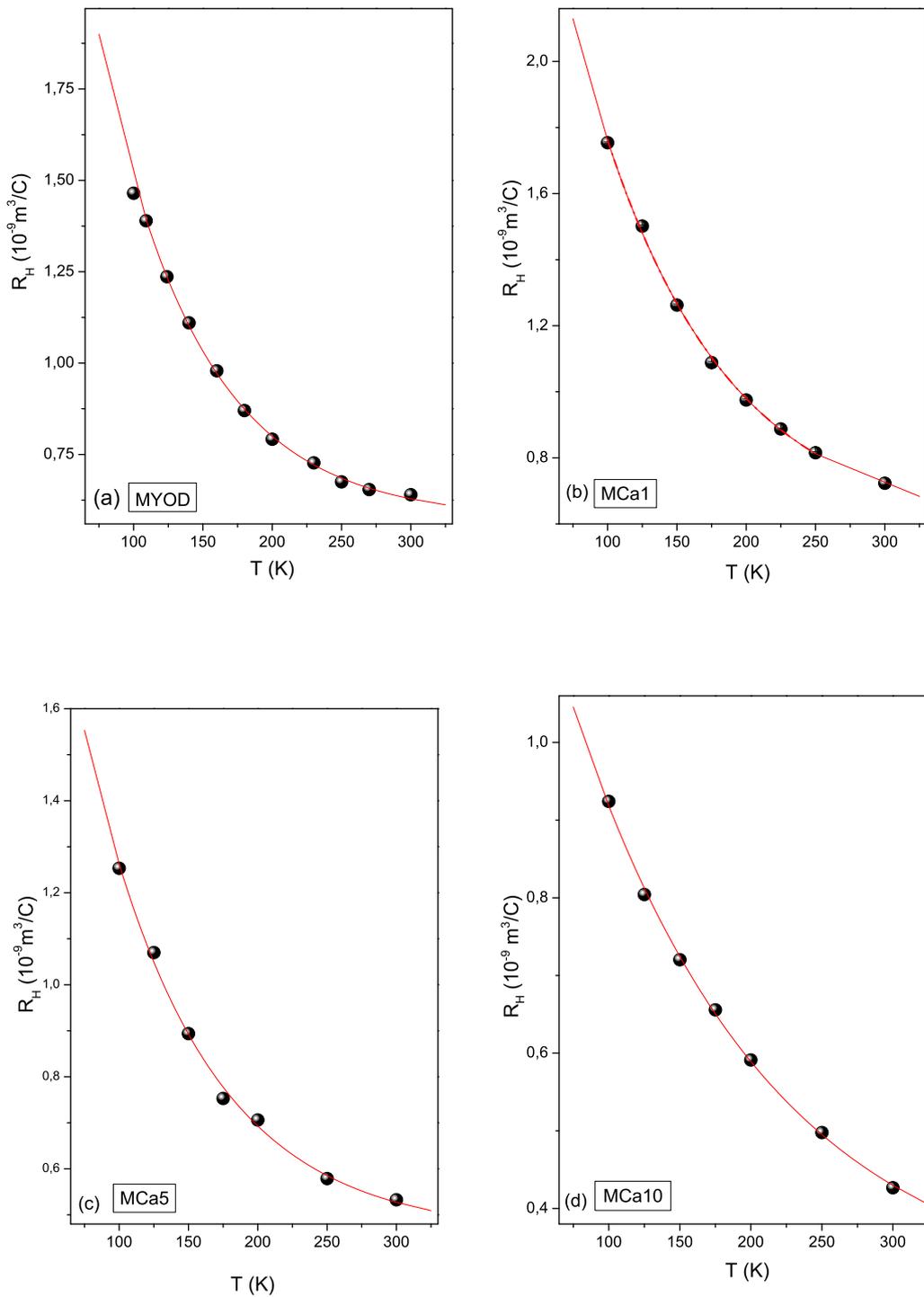


Figura 4.37 - Ajuste dos dados de R_H versus T , através do emprego da da equação 1.72 (linha cheia) para (a) o monocristal *MYOD*, reportado Segawa e colaboradores [99] e para as amostras (b)*MCa1*, (c) *MCa5* e (d) *MCa10*. A barra de erro dos dados de R_H foi inserida nas figuras, no entanto, como seu valor é de até aproximadamente três ordens de grandeza menor, o que torna sua visualização praticamente imperceptível.

Na figura 4.37(a) à (d) a disposição dos dados de R_H versus T foi realizada levando em consideração imprecisões tanto nos valores de T quanto de R_H , entretanto as barras de erro, as quais representam a quantificação das imprecisões, são menores que a representação esquemática dos símbolos, na maioria dos casos.

A linha contínua, nestas figuras, ilustra o ajuste fenomenológico obtido a partir do emprego da equação (1.72), cuja aplicação se mostrou precisa na descrição do comportamento dos dados de R_H versus T para todas as amostras. Em virtude disso, valores os quais quantificam o coeficiente ordinário, R_0 , a amplitude, A e o parâmetro Δ puderam ser determinados assim como ocorreu para as amostras anteriormente citadas [17, 18, 248].

Na tabela 4.16 encontra-se listados os valores obtidos a partir da aplicação da equação (1.72) para R_0 , A e Δ onde também é apresentado os valores de T_C e p para as amostras *MYOD*, *MCA1*, *MCA5* e *MCA10*.

Tabela 4.16 - Valores de T_C , de p e dos parâmetros R_0 , A e Δ , obtidos a partir do emprego da equação 1.72 aos dados de R_H versus T das amostras *MYOD*, *MCA1*, *MCA5* e *MCA10*. Segawa e colaboradores [99] *.

Amostra	T_C (K)	p	R_0 ($10^{-10}m^3/C$)	A ($10^{-9}m^3/C$)	Δ (K)
<i>MYOD</i> *	93,00	$0,160 \pm 0,003$	$5,74 \pm 0,10$	$3,83 \pm 0,19$	$70,69 \pm 2,49$
<i>MCA1</i>	$92,48 \pm 0,10$	$0,165 \pm 0,003$	$5,81 \pm 0,45$	$3,50 \pm 0,19$	$92,15 \pm 7,20$
<i>MCA5</i>	$91,10 \pm 0,10$	$0,176 \pm 0,003$	$4,59 \pm 0,31$	$2,76 \pm 0,27$	$56,62 \pm 8,60$
<i>MCA10</i>	$88,28 \pm 0,10$	$0,190 \pm 0,003$	$2,81 \pm 0,26$	$1,32 \pm 0,03$	$137,60 \pm 10,29$

Os resultados obtidos para R_0 , A e Δ se aproximam fortemente dos observados por Sobocinski e colaboradores [17] e Lopes e colaboradores [18] no regime sobredopado de p para filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ a partir da aplicação da equação (1.72).

4.3.2.5 Os Efeitos Hall Ordinário e Anômalo: Resultados e Análise

A partir dessa seção a contribuição ordinária e anômala para o efeito Hall nas amostras *MCA1*, *MCA5* e *MCA10* será apresentada e analisada empregando os resultados obtidos para R_0 , A e Δ listados na tabela 4.16. Esses resultados, para fins de comparação, serão discutidos em conjunto com resultados obtidos para estas grandezas em questão obtidas para filmes finos e monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em função da concentração de lacunas listados na literatura [17].

O papel central de estabelecer-se esta comparação, no contexto das variáveis citadas é realizada com o objetivo de identificar e apontar efeitos devido a sobredopagem de lacunas ($0,16 < p \leq 0,19$), através da substituição parcial de até 10% de Y por Ca , sobre o efeito Hall ordinário e extraordinário, bem como o comportamento do diagrama T versus p , no estado sobredopado do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino.

No que tange a questão da nomenclatura, os monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ provenientes da referência citada [17] serão identificados pela nomenclatura *SCY* (do inglês “single-crystal”) e os filmes finos por *TFY* (do inglês “thin-films”). Os filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ estudados por Sobocinski e colaboradores [17] foram: $Y3$ [$T_C = 91,44K$, $(7 - \delta) = 6,88$ e $p = 0,158$], $Y5$ [$T_C = 91,23K$, $(7 - \delta) = 6,89$ e $p = 0,16$], $Y6$ [$T_C = 89,90K$, $(7 - \delta) = 6,91$ e $p = 0,145$] e $Y7$ [$T_C = 91,16K$, $(7 - \delta) = 6,80$ e $p = 0,139$]. O conteúdo de oxigênio das amostras $Y3$ ($p \leq 0,16$), $Y5$, $Y6$ e $Y7$ foi variado através de processos de desoxigenação e a amostra $Y3$ também sofreu variação no conteúdo de oxigênio através da técnica de implantação iônica (apresentando valores de $p > 0,17$). Os resultados obtidos para as amostras *MYOD*, *MCA1*, *MCA5* e *MCA10* encontram-se emoldurados por um quadro o qual encontra-se destacado nas figuras vindouras.

4.3.2.5.1 O Efeito Hall Ordinário (R_0 e a densidade de portadores (n) no Regime Sobredopado)

Conforme afirmado anteriormente, o parâmetro R_0 é interpretado fisicamente como o coeficiente Hall ordinário, definido na seção 1.8.1, cuja relação com a densidade de portadores é dada pela equação (1.64) a seguir editada. Deste modo, considerando o modelo de condução por uma única banda [17], temos que o coeficiente Hall ordinário e a densidade de portadores de carga obedecem a relação 4.18:

$$n = \frac{1}{R_0 q} \quad (4.18)$$

Na equação anterior $q = \pm e$. Desta forma, empregando os valores de R_0 listados na tabela 4.16 obtém-se, através da equação (4.18), a densidade de portadores para as amostras analisadas neste trabalho e ainda a da amostras *MYOD* cujos dados são provenientes da referência [99]. Esses valores encontram-se listados em função da concentração de p na tabela 4.17.

Tabela 4.17 - Valores de n em função de p determinados para os monocristais de $MYOD$, $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$.

Amostra	p	$n(10^{22} \text{ cm}^{-3})$
<i>MYOD</i>	$0,160 \pm 0,003$	$1,09 \pm 0,02$
<i>MCa1</i>	$0,165 \pm 0,003$	$1,08 \pm 0,03$
<i>MCa5</i>	$0,176 \pm 0,003$	$1,36 \pm 0,09$
<i>MCa10</i>	$0,190 \pm 0,003$	$2.22 \pm 0,21$

Ao analisar-se a disposição de n verifica-se que a quantidade de portadores aproximadamente dobra de valor quando até 10% de Y é substituído por Ca no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A dinâmica da evolução de n para as amostras *MCa1*, *MCa5* e *MCa10* é semelhante a observada para filmes finos de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ obtido a partir da determinação do comportamento de R_H em função de n [24].

Na figura 4.38 encontra-se destacado o comportamento de R_0 em função de p para as amostras *MYOD*, *MCa1*, *MCa5* e *MCa10*, analisadas ao longo desse trabalho, em conjunto com os dados de R_0 provenientes de outras amostras citadas na literatura [17], conforme acima justificado. A linha vertical tracejada no valor $p = 0,16$ têm o objetivo de separar visualmente o regime sobredopado do subdopado em função de p . A outra linha tracejada funciona como um guia para a visão, a qual busca destacar o arranjo de um possível perfil para a distribuição de R_0 em termos de p [17].

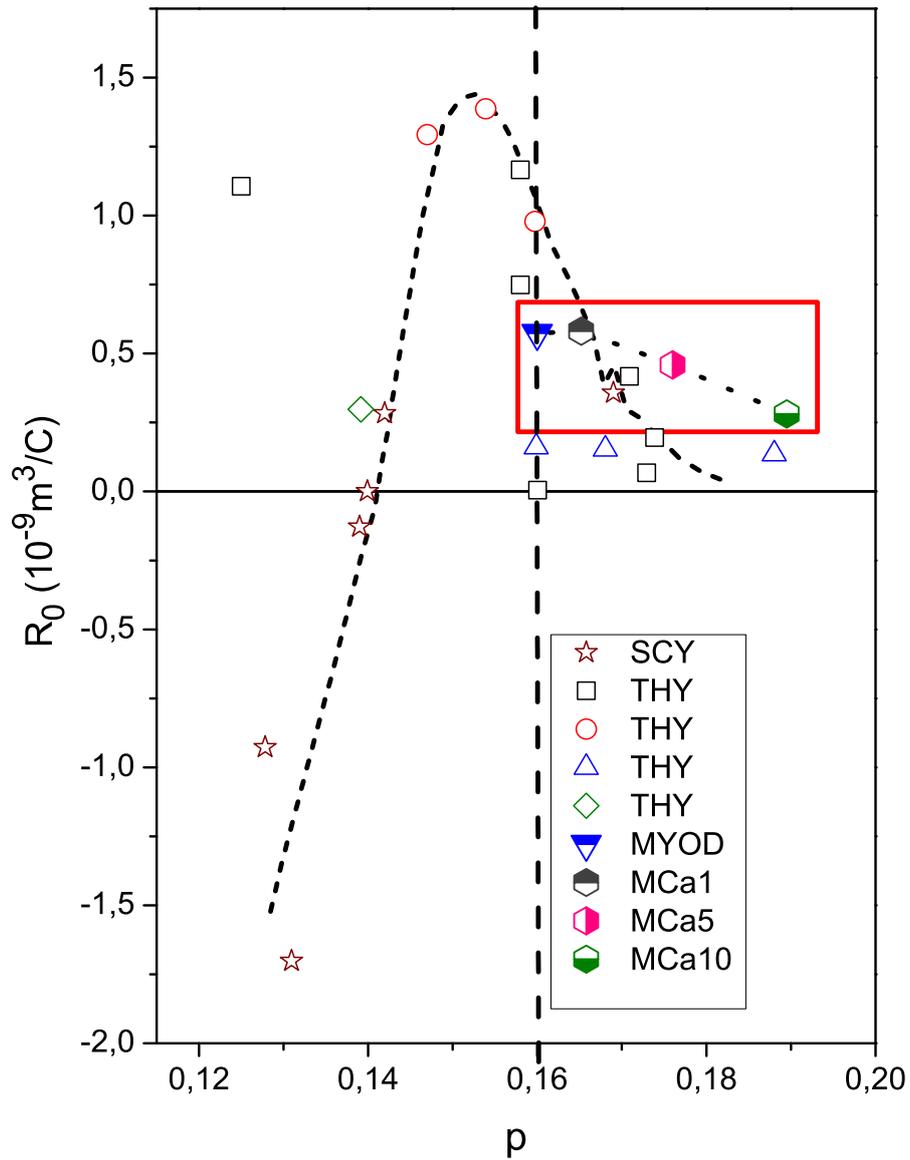


Figura 4.38 - O comportamento de R_0 versus p , oriundo da referência [17], para diferentes filmes finos, denominados de *THY* [17] e para monocristais denominados, denominados de *SCY* [248], ambos do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados provenientes deste trabalho encontram-se emoldurados por um quadro no interior da figura.

Fonte: Figura adaptada da referência [17]

De acordo com os resultados para R_0 listados na tabela 4.16 e figura 4.38 pode-se afirmar que os valores de $R_0 > 0$, conforme dito anteriormente, caracterizam a condução por

lacunas nos monocristais dopados com Ca . Por outro lado, verifica-se que a quantidade R_0 diminui sistematicamente a medida em que p é elevado de 0,16 até aproximadamente 0,19, coincidente com a elevação em até 10% da substituição parcial do Y por Ca . Entretanto, levando-se em consideração a distribuição completa de R_0 em termos de p para as amostras contextualizadas na figura 4.38, verifica-se que $R_0 < 0$ para $p < 0,14$ o que indica que a condução eletrônica é dada por elétrons para estes níveis de concentração [17]. Por outro lado, pode-se verificar, no contexto geral, que o decréscimo no valor de R_0 em termos de p no intervalo de $0,15 < p \leq 0,19$ pode ser de até duas vezes para os monocristais e até cinco vezes para os filmes finos.

No contexto do que foi tratado no parágrafo anterior, a inversão de sinal de R_0 está associada a variação significativa apresentada pela sua magnitude em função de p . Este fenômeno indica que a condução no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ deve-se essencialmente a presença de duas bandas de condução nas quais os portadores apresentam cargas efetivas opostas (elétrons e lacunas) [17, 18] onde, possivelmente, a variação significativa apresentada por $R_0(p)$ esteja associada a uma mudança constante e significativa, na estrutura de bandas eletrônicas de condução a qual se dá de maneira concomitante com a reconstrução da superfície de Fermi [17, 18, 255, 257].

4.3.2.5.2 A Contribuição Anômala ao Efeito Hall no Regime Sobredopado

Conforme discutido ao longo da seção 4.3.2, a contribuição do efeito Hall pode ser proveniente da ordinária e da anômala. A forte dependência na razão inversa em relação a T apresentada pelos dados de R_H versus T na fase normal de diversos supercondutores é um forte indício que a contribuição anômala é relevante [17, 18, 24, 213]. Conforme proposto pelo ajuste fenomenológico dado na equação (1.72), os termos A e Δ estão diretamente relacionados a caracterização da contribuição anômala do efeito Hall.

O comportamento da grandeza “ A ”, listada na tabela 4.16 para as amostras $MYOD$, $MCa1$, $MCa5$ e $MCa10$ é apresentado em função de p , na figura 4.39. Estes dados encontram-se emoldurados em um quadro e foram justapostas aos dados de A obtidos para monocristais e filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, conforme descrição anterior realizada na introdução da seção 4.3.2.5. A linha vertical tracejada e a tracejada pontilhada desempenham a mesma função descrita na seção anterior.

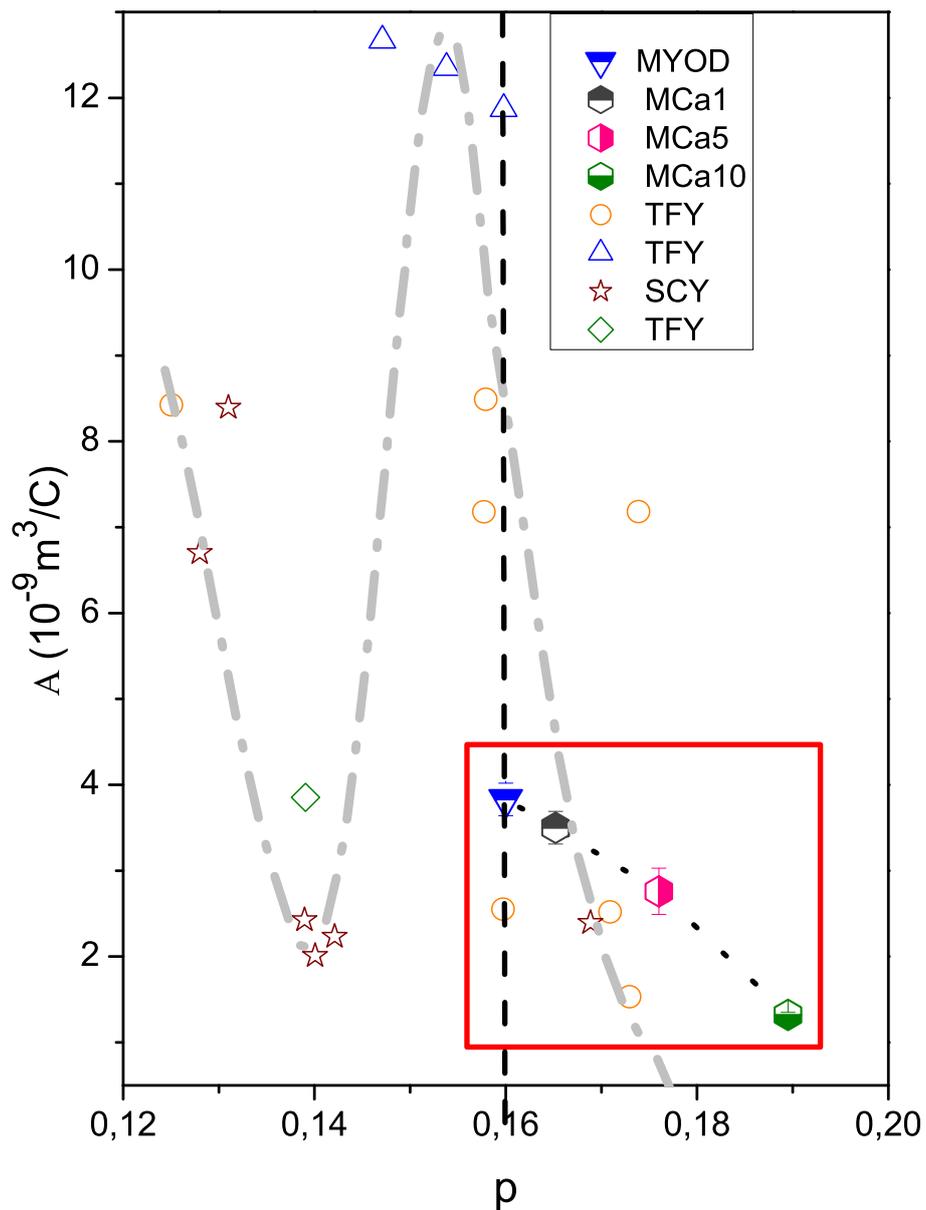


Figura 4.39 - O comportamento de A versus p , oriunda da referência [17], para diferentes filmes finos, denominados de TFY [17] e para monocristais denominados, denominados de SCY [248], ambos do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados provenientes deste trabalho encontram-se emoldurados por um quadro no interior da figura.

Fonte: Figura adaptada da referência [17]

É importante ressaltar que A se mantém positivo para o regime sobredopado compreendido entre $0,16 < p \leq 0,19$ e que apresenta um valor decrescente em função de p .

Este comportamento também é reproduzido pelo monocristal e alguns dos filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dispostos em conjunto com as amostras pesquisadas na região sobredopada de p entretanto esta diminuição na intensidade de A é menor quando comparada a registrada para SCY e TFY para $p \geq 0,16$.

É possível verificar através de comparações entre as figuras 4.38 e 4.39 que a magnitude de $A(m^3/C)$ apresenta valor até seis vezes maior que o apontado por $R_0(m^3/C)$, no intervalo de p destacado, para as amostras indicadas nas figuras. Estendendo-se esta análise aos resultados ilustrados para SCY e THY conclui-se que esta razão mantém-se para estas amostras. Desta forma pode-se sugerir que o mecanismo responsável pela dependência de A em função de p nas amostras pesquisadas apresenta características semelhantes do que atua sobre o comportamento de A em função de p nas amostras SCY e TFT bem como nos monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ no intervalo de $0,16 \leq p \leq 0,19$.

Entretanto, quando verifica-se o comportamento de A em função de p ao longo de todo o intervalo abrangido nas escalas de A e p é possível constatar que, em analogia com o observado na figura 4.38, um mínimo local é atingido em $p \approx 0,14$ o que reforça a suspeita de que modificações significativas na estrutura das bandas de condução do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ passa a ser uma realidade. Diferentemente do que fora observado para o comportamento de $R_0(p)$, figura 4.38, a amplitude A se mantém positiva durante todo o intervalo de p empregado. Este comportamento sugere que a natureza do mecanismo que atua sobre o efeito anômalo (R_S) mostra-se distinta do que o observado para $R_0(p)$.

Na figura 4.40 encontra-se emoldurado por um quadro os comportamentos para Δ e T_C (símbolo cheios) em função de p para as amostras $MYOD$, $MCA1$, $MCA5$ e $MCA10$. Na mesma figura também encontram-se destacados os comportamentos de Δ e T_C^* relativas as amostras SCY e TFY , obtidos da literatura, conforme justificado anteriormente, bem como o diagrama genérico T versus p da figura 2.1 para os HTSC.

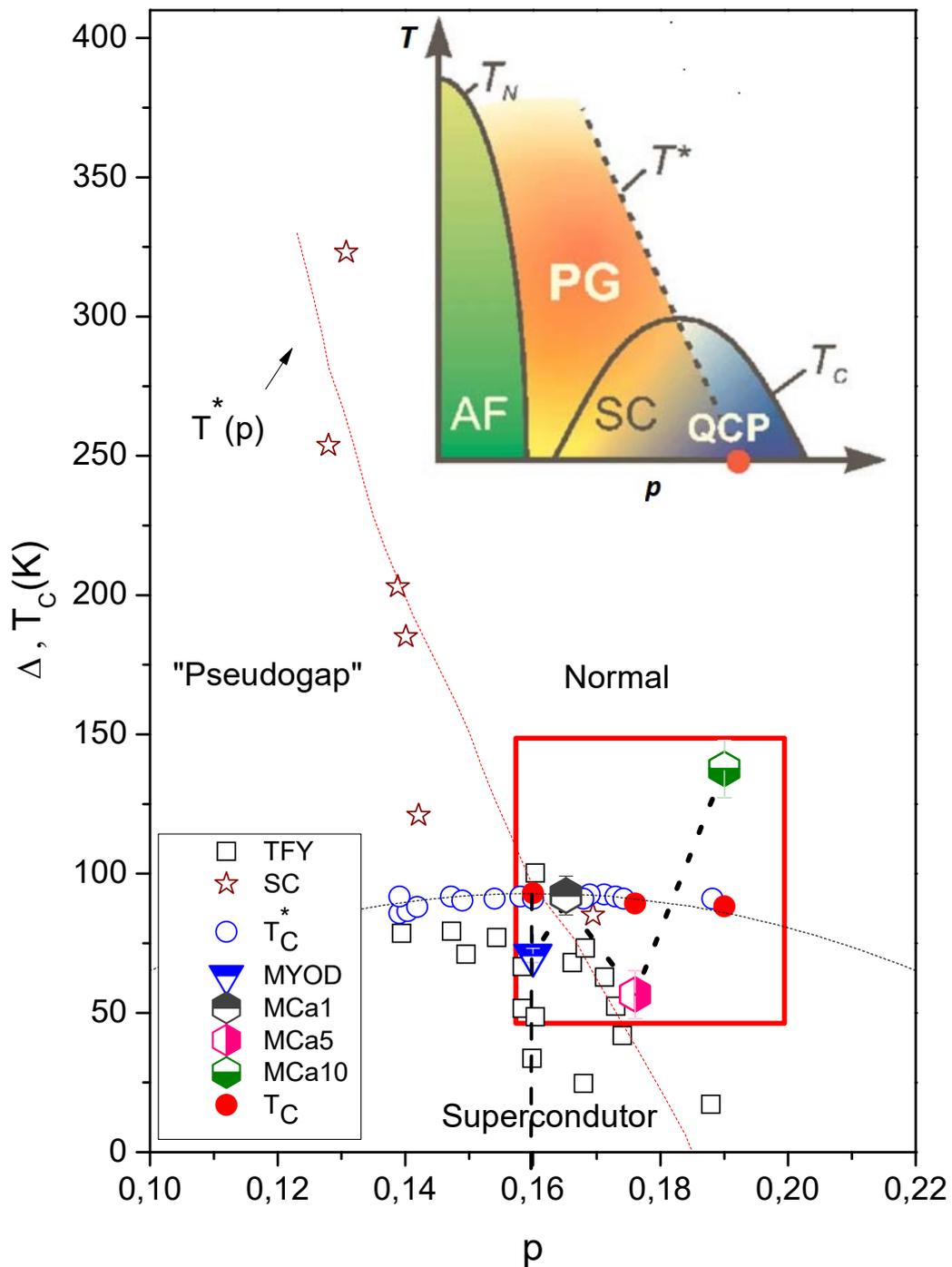


Figura 4.40 - O comportamento de Δ e T_C^* versus p , oriunda da refer\u00eancia [17], para diferentes filmes finos, denominados de *THY* [17] e para monocristais denominados, denominados de *SCY* [248], ambos do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados provenientes deste trabalho encontram-se emoldurados por um quadro no interior da figura. Os valores de T_C^* obtidos pelas refer\u00eancias [17, 248] e, os valores de T_C referem-se aos valores obtidos para *MCa1*, *MCa5* e *MCa10*. No "inset" da figura encontra-se ilustrado o diagrama T versus p da figura 2.1 para os HTSC.

Fonte: Figura adaptada das refer\u00eancias [17] e [110]

No diagrama de Δ e T_C da figura 4.40 é possível verificar que os valores correspondentes de Δ referentes as amostras MYOD, MCa1 e MCa5 estão contidos na região supercondutora ao passo que o valor de Δ para a amostra MCa10 encontra-se situado na região normal do diagrama em questão.

Quando avalia-se a distribuição dos valores correspondentes a Δ e T_C das amostras SCY e TFY ao longo do diagrama Δ , T_C versus p com o diagrama genérico T versus p para os HTSC (“inset” da figura) constata-se a correspondência entre as linhas tracejadas identificadas por T^* (no caso do diagrama Δ versus p representa um guia para a visão) e a formação do domo supercondutor, identificado pela disposição das temperaturas T_C , em ambos os diagramas.

No tocante a linha $T^*(p)$, esta identifica e situa a extensão do “pseudogap” (PG) em relação as fases supercondutoras e normal do diagrama T versus p .

Tomando como referência a disposição de $T^*(p)$ e $T_C(p)$ do diagrama genérico T versus p (“inset” da figura) e resultados provenientes da literatura [254–258] é possível constatar que a disposição dos dados referentes a $\Delta(p)$ obtidos para as amostras pesquisadas nesse trabalho reproduzem o perfil estipulado para a linha $T^*(p)$ pelas amostras SCY e TFY o qual prevê que a mesma adentre o domo supercondutor no valor correspondente a $p \sim 0,16$ [254–258] e finalize a sua trajetória em um dos valores de p situados entre $0,18 \leq p \leq 0,19$ [254–258].

No contexto geral da disposição dos dados de $\Delta(p)$ para as amostras MCa1, MCa5 e MCa10, no diagrama da figura 4.40, é possível verificar que as amostras MCa1 ($p \approx 0,165$) e MCa5 ($p \approx 0,176$) apresentam valores de Δ os quais coincidem com a trajetória prevista para a linha de $T^*(p)$ no intervalo $0,16 < p < 0,19$, ou seja, no regime sobredopado de portadores, descrito no parágrafo anterior. Esse comportamento verificado para $\Delta(p)$ nas amostras MCa1 e MCa5, no referente a $T^*(p)$, também foi identificado através de medidas de espalhamento Raman [257], resistividade elétrica [257], “gap” supercondutor [255], energia de condensação normalizada [255] e suscetibilidade magnética [254] em diversos filmes finos, policristais e monocristais do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0,20$) no regime sobredopado de portadores ($0,16 \leq p \leq 0,20$).

Considerando que Δ seja concebido fisicamente como um parâmetro característico o qual seja empregado na mensuração da escala de decréscimo do coeficiente Hall [$R_0(p)$] total com o aumento de T , verifica-se a partir dos resultados expressos na figura 4.40 para MCa1, MCa5 e MCa10, que esse parâmetro, e em particular o termo anômalo do efeito Hall [$R_{S\chi}$], esteja diretamente relacionado a dinâmica do “pseudogap”. Por outro lado,

no tocante ao comportamento de $\Delta(p)$ apresentado pela amostra MCa10 ($p \approx 0,19$) verifica-se que $\Delta(p)$ deixa a fase supercondutora para situar-se na fase normal.

Neste cenário verifica-se que este fato ocorre justamente quando $p \approx 0,19$, valor o qual coincide com o fechamento do “pseudogap” (PG) no diagrama T versus p , o que pode ser a provável consequência para esta mudança de comportamento por parte do parâmetro Δ , do termo anômalo do efeito Hall e de maneira geral do coeficiente $R_0(p)$. Entretanto é necessário esclarecer que necessita-se de um maior detalhamento por parte do comportamento de $\Delta(p)$ o que implica na realização de novos estudos experimentais do comportamento de R_0 versus T para uma maior quantidade de amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, cuja dopagem de portadores alcance pelo menos valores de $p = 0,22$.

Ao finalizar esta seção é importante destacar que o perfil apresentado pelos dados de $\Delta(p)$ para $p < 0,19$ estão em concordância que a linha $T^*(p)$, a qual representa o estado do “pseudogap”, adentre o domo supercondutor indo ao encontro da linha de interpretação a qual enfatiza que a linha $T^*(p)$ sinalize a possibilidade de existência de um ponto crítico quântico (QCP) para um valor de p localizado entre 0,18 e 0,19, conforme esquematiza o “inset” da figura 4.40.

4.3.2.6 Efeito Hall: Discussão dos Resultados

A apresentação e análise dos resultados da seção anterior evidenciam, claramente, que o comportamento de R_H versus T das amostras monocristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ no estado sobredopado de portadores ($0,16 \leq p \leq 0,19$), sendo esta sobredopagem devido a substituição parcial de Y por Ca , é perfeitamente possível de ser interpretado por meio da concepção de que o efeito Hall (R_H) é constituído por duas contribuições: a ordinária, (R_0) e a anômala, ($R_S\chi$), equação (1.68).

O comportamento apresentado por R_0 mostra-se independente de T e dependente de p (tabela 4.16) mais precisamente, sua magnitude diminui em função de p e consequentemente em função da quantidade substituída de Y por Ca nos monocristais pesquisados. O fato de $R_0 > 0$ para as amostras MCa1, MCa5 e MCa10 (seção 4.3.2.5.1, figura 4.38) implica que lacunas são os portadores responsáveis pela condução na banda eletrônica do regime sobredopado ($0,16 \leq p \leq 0,19$) nas amostras pesquisadas.

A assinatura da contribuição proveniente de $R_S\chi$ sobre o comportamento de R_H versus T é verificada por meio de significativa redução exponencial do valor de R_H versus T a medida em que T aumenta.

A compreensão do comportamento de $R_S\chi$, equação (1.68), em termo da equação empírica expressa em (1.72) fornece:

$$R_S\chi = Ae^{-\frac{T}{\Delta}} \quad (4.19)$$

É importante ressaltar que o comportamento de χ na fase normal dos HTSC, é predominantemente do tipo Pauli, ou seja, caracterizado pelo pequeno valor de sua magnitude e a independência em relação a temperatura [17]. Desta forma, na fase normal dos HTSC, raramente se observa contribuição do tipo Curie-Weiss à suscetibilidade a qual é originada a partir da contribuição de spins locais.

De fato, se observarmos resultados referentes ao comportamento de R_H versus T para as amostras MCa1, MCa5 e MCa10, figura 4.36, é possível verificar a inexistência de uma contribuição Curie-Weiss, equação (1.69), como que fora identificada no comportamento de R_H versus T de filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para $0,074 \leq p \leq 0,098$ [17], conforme figura 1.21. Desta maneira, a contribuição relevante para a suscetibilidade na equação (4.19) deve prover outra natureza que não a de spins localizados.

Em particular, no que tange especificamente ao papel devido a substituição do Y por Ca , no tocante a contribuição destacada no parágrafo anterior, um estudo sobre os efeitos da substituição do Ca para o “pseudogap” e propriedades magnéticas do $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino, realizado por Naqib e colaboradores [254] revelaram, entre outros resultados, que a formação de “clusters” constituídos por dois ou mais elétrons de Ca , arranjados como vizinhos próximos, causam uma forte perturbação sobre o arranjo eletrônico dos átomos dos planos de $Cu - O_2$, uma vez que este tipo de arranjo de “clusters” produz um forte potencial atrativo para as lacunas nas proximidades dos planos supercondutores de $Cu - O_2$, resultando na indução de momentos magnéticos consideráveis proporcionado em termos do arranjo de lacunas e elétrons em torno desses “clusters”. De acordo com os autores [254] desse estudo, uma manifestação efetiva desse cenário seria a forte curvatura decrescente, apresentado pela disposição dos dados de T_{Cmax} versus x (conteúdo de Ca) por parte de suas amostras conforme ilustra a figura 4.41.

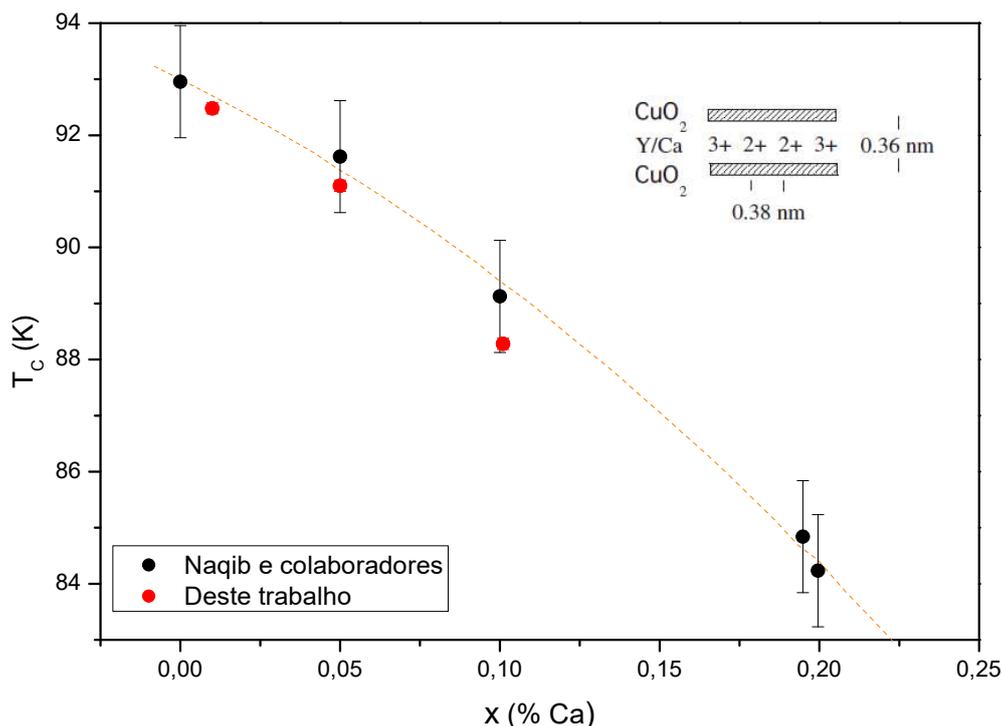


Figura 4.41 - O comportamento de T_{Cmax}^* em função da substituição de Y por Ca no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura são apresentados os resultados obtidos neste trabalho juntamente aos resultados reportados por Naqib e colaboradores [254]. O “inset” apresenta um esboço de como dois íons adjacentes de Ca criam um forte potencial atrativo para a localização de lacunas junto aos planos de $Cu - O_2$.

Fonte: Figura adaptada da referência [254]

Na figura 4.41 também encontram-se adicionados o comportamento obtido para T_{Cmax} das amostras MCa1, MCa5 e MCa10. É possível verificar a boa aceitação apresentada para os valores de T_{Cmax} das amostras pesquisadas neste trabalho com a tendência a curvatura negativa apresentada pela distribuição dos dados de T_{Cmax} a medida em que x aumenta.

No “inset” da figura 4.41 encontra-se esquematizado o arranjo entre átomos de Ca e Y , junto aos planos de $Cu - O_2$ o qual justificaria a existência de um forte potencial atrativo para a localização de lacunas junto a esses planos.

A curvatura negativa apresentada para a distribuição dos dados de T_{Cmax} , em função do aumento de x , contrasta fortemente com o comportamento linear decrescente esperado caso a perturbação sobre o ambiente eletrônico junto aos planos de $Cu - O_2$ fosse devido a presença individual de átomos de Ca . Ainda segundo Naqib e colaboradores [254], a ocorrência do cenário anterior é reforçada em virtude da evidência experimental que o Ca

é menos efetivo no propósito de promover doação de lacunas para valores de x cada vez maiores. De fato, levando em consideração a simples aproximação de que a presença de um átomo de Ca^{2+} , no sítio do Y , apresenta a expectativa de adicionar $x/2$ lacunas por plano de $Cu - O_2$ o que resultaria em $p = 0,165$, $p = 0,185$ e $p = 0,21$ para $x = 0,1; 0,05$ e $0,10$, as concentrações empregadas nesse trabalho, entretanto as concentrações de p determinadas, a partir dos valores de x estipulados, foram $p = 0,165 \pm 0,03$, $p = 0,176 \pm 0,03$ e $p = 0,190 \pm 0,03$, tabela 4.14.

Em virtude do que fora discutido nos três parágrafos anteriores torna-se aceitável uso da concepção de que a substituição parcial do Y por Ca , além de modificar a concentração de portadores, e possivelmente o ambiente eletrônico também colabora para a indução de momentos magnéticos, provenientes do arranjo dos átomos de Ca^{2+} em “clusters”, os quais desempenhariam o papel de centros de espalhadores junto aos planos de $Cu - O_2$. De fato, este comportamento poderia justificar os valores de $R_0(p)$ substancialmente maiores observados para as amostras MCa1, MCa5 e MCa10 quando comparado aos observados para os SCY e TFY , na figura 4.38, no intervalo $0,16 \leq p \leq 0,19$, o que por outro ponto de vista implica numa menor concentração de n (densidade de portadores).

Desta maneira, de acordo com o que fora comentado anteriormente, a substituição parcial do Y por Ca apresenta o potencial de modificar o ambiente eletrônico junto aos planos de $Cu - O_2$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, não somente sobre a perspectiva da sobredopagem de p mas também por, possivelmente, a de induzir momentos magnéticos os quais sejam mais intensos que os produzidos pelo arranjo eletrônico constituído entre os átomos de Cu e O em virtude da sobredopagem em oxigênio ($p > 0,16$).

Recentemente Lopes e colaboradores [18] elaboraram uma sugestão de interpretação levando em consideração que a origem do termo relativo a χ na equação (4.19) não dependa da efetiva existência de spins localizados e apresente magnitude a qual possa contemplar a igualdade proposta pela equação (4.19). No que tange a magnitude de χ , se o valor a ser considerado na equação (4.19) for do tipo Pauli característico, observado para $T \geq T_C$, então o termo referente ao coeficiente Hall anômalo (R_S) teria de assumir uma magnitude de ordens de grandeza superior aquela observada para sistemas magnéticos convencionais [18].

Levando em consideração as restrições estabelecidas no parágrafo anterior, Lopes e colaboradores [18] sugeriram que χ , na equação (4.19) seria originado a partir da existência de spins caracterizados a partir de flutuações magnéticas. Nessas, o acoplamento entre correntes orbitais espontâneas e spins, localizados nos átomos de Cu , seria o responsável pela produção de quiralidades [263,264] as quais seriam precursoras do efeito Hall anômalo nos

HTSC.

Lopes e colaboradores [18] se espelharam nas quiralidades de spin oriundas de estudos experimentais de efeito Hall em sistemas magnéticos de $AuFe$ exibindo “spin canting” [265] na fundamentação de sua proposta. Além disso, eles levaram em consideração que a detecção de flutuações magnéticas correlacionadas através do emprego da técnica de magnetotranspote, como as utilizadas na determinação do comportamento de R_H versus T , é perfeitamente factível uma vez que o tempo de relaxação (τ característico) fornecido por esta técnica está compreendido entre $10^{-15} s \leq \tau \leq 10^{-13} s$, portanto ordens de grandeza menor que o tempo de detecção compreendido entre $10^{-8} s < \tau < 10^{-7} s$ característico de técnicas experimentais diversas como, por exemplo a razão de relaxação spin-rede por NMR [258], espalhamento inelástico de nêutrons e efeito Kerr [266] empregados na identificação de correlações magnéticas nos HTSC.

Conforme verificado por Lopes e colaboradores [18] a relevância da contribuição quiral para o efeito Hall não é apenas um privilégio de sistemas magnéticos clássicos como o $AuFe$, mas também dos sistemas magnéticos nos quais as excitações magnéticas são do tipo “skymions” [267] onde o termo anômalo ($R_S\chi$) depende da natureza da quiralidade global expressa no contexto da equação 4.20.

$$\chi M = \vec{H} \cdot (\vec{S}_j \times \vec{S}_k) \quad (4.20)$$

Na equação anterior \vec{S} representa o vetor unitário de spin. De acordo com o estabelecimento desse cenário, a contribuição quiral acopla-se aos graus de liberdade transversais provenientes de \vec{M} diferenciando-se, desta forma, dos mecanismos usuais como “skew-scattering” [91], onde a contribuição quiral se acopla a componente M_z .

O estabelecimento de correntes orbitais espontâneas, através de uma dimensão corresponde ao volume de uma rede unitária foi a explicação proposta por Varma [56] para justificar a observação do ordenamento antiferromagnético devido a uma célula unitária, detectado por medidas de espalhamento de nêutrons polarizados [268], em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A figura 4.42 destaca dois possíveis padrões idealizados por Varma e colaboradores [56], para o arranjo triangular de plaquetas de oxigênio-cobre-oxigênio ($O - Cu - O$) a nível da dimensão de uma célula unitária.

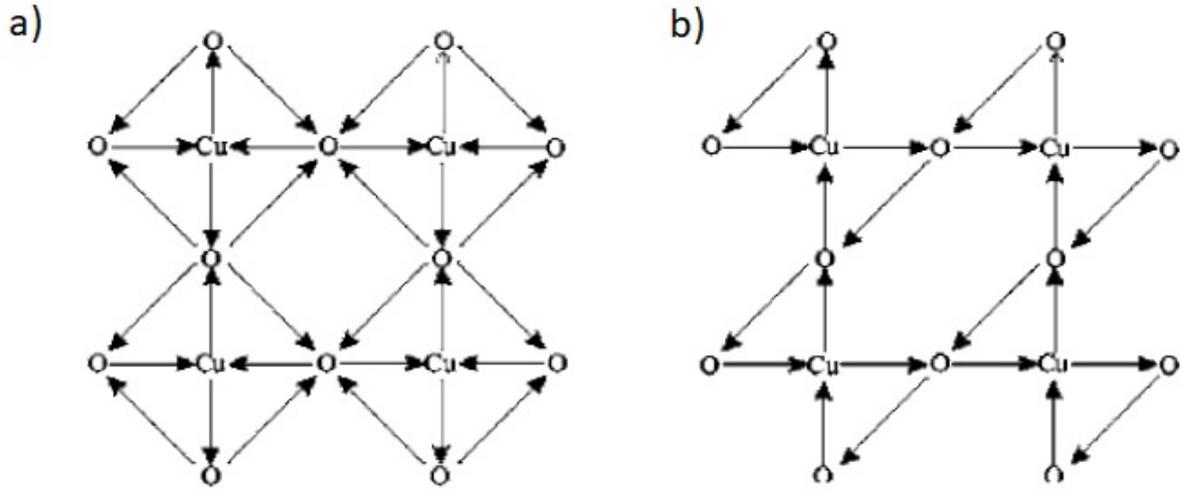


Figura 4.42 - Padrões de corrente na reversão temporal que violam os estados apresentados pelos painéis (a) e (b).

Fonte: Figura adaptada da referência [56].

As correntes espontâneas intra-cela, estabelecidas dos padrões esquematizados pela figura anterior, promovem a quebra de simetria por reversão temporal e desta forma seriam responsáveis pelas correlações antiferromagnéticas determinadas experimentalmente. Além disso, Varma [56] atribui analiticamente que a composição entre as correntes orbitais espontâneas e os spins localizados nos átomos de Cu é dada pela seguinte expressão:

$$\langle J_{ij} J_{jk} J_{ki} \rangle \propto \langle \vec{S}_i \cdot (\vec{S}_j \times \vec{S}_k) \rangle \quad (4.21)$$

Na expressão anterior, J_{ij} é o operador de corrente do sítio i para o j e de maneira análoga para os demais termos.

A relação anterior, segundo Lopes e colaboradores [18], especifica a natureza do acoplamento estabelecido entre spins e as correntes orbitais espontâneas sendo que esta natureza dá origem as quiralidades responsáveis pela observação do efeito Hall anômalo nos HTSC e que segundo esse contexto também se aplica para a compreensão do comportamento de R_H versus T , apresentado para $T > T_C$, pelas amostras pesquisadas neste trabalho.

De acordo com o diagrama de Δ , T_C versus p da figura 4.40, identifica-se que Δ acompanha o perfil idealizado para a linha de “pseudogap” [T_p^*] através do domo superconductor

até o seu fechamento em um valor de p contido no intervalo $0,18 < p < 0,19$ valor esse que provavelmente indica a existência de um ponto crítico quântico. Esse comportamento de Δ versus p sinaliza que a escala de decréscimo de $R_S\chi$ a medida em que T aumenta se relaciona ao efeito de “pseudogap” e nesse sentido é possível interpretar que o comportamento apresentado por Δ versus p , para $p < 0,19$, constituiu uma escala de decaimento para a formação de excitações quirais e o parâmetro A , da função empírica 1.72, basicamente representaria o comportamento de R_S em função de T e p .

Por outro lado, é possível sugerir que para $p \geq 0,19$ $\Delta(p)$ deixa a região do diagrama Δ , T_C versus p , delimitada pelo domo superconductor e passa a localizar-se na região normal desse diagrama, conforme indica o valor de Δ para a amostra MCa10. Desta forma, o fechamento do “pseudogap”, para $0,18 < p < 0,19$, levanta a suposição de que o mecanismo responsável pelo espalhamento de natureza magnética deixaria de ser influenciado pelo estado de “pseudogap” passando a apresentar um comportamento vinculado ao estabelecimento de uma fase líquido de Fermi onde a reconstrução da superfície de Fermi representaria um papel relevante [24].

Na literatura escassos são os trabalhos de pesquisa experimental os quais exploram a elucidação do comportamento de R_H versus T para além de $p \geq 0,19$. Entretanto, uma sugestão é fornecida por Massui e colaboradores [257] os quais estudaram o comportamento apresentado pelo espectro Raman eletrônico e resistividade elétrica para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \leq 0,12$) no limite sobredopado de p ($0,16 \leq p \leq 0,194$). Eles observaram respostas não monotônicas referente ao comportamento superconductor por parte das polarizações XX/YY e A_{1g}/B_{1g} . Em particular, essas respostas mostram uma mudança abrupta para $p \approx 0,19$ o qual coincide com o valor para o fechamento do “pseudogap” observado pelas medidas de resistividade elétrica nos monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os autores sugerem que esta mudança essencialmente pode estar associada a uma possível mudança do estado eletrônico no regime sobredopado à medida que o estado de “pseudogap” se aproxima do seu fechamento o que possivelmente acarretará em modificações topológicas na superfície de Fermi (reconstrução). De acordo com esse cenário, os autores ainda sugerem o estabelecimento de um estado eletrônico tridimensional para $p \geq 0,19$ em virtude da observação de uma interferência quântica negativa por parte do espalhamento Raman e a razão de anisotropia. Nesse contexto, os autores desse estudo sugerem que a medida em que a concentração de p aumenta, no regime sobredopado, o sistema apresenta uma mudança de bidimensional para tridimensional no tocante ao seu estado eletrônico, o que sugere uma maior interação por parte da estrutura eletrônica constituída por planos e cadeias de $Cu - O$ para $p \geq 0,19$ indicando o estabelecimento de um potencial de estado eletrônico tridimensional ao passo que para

$p < 0,19$ com a abertura do “pseudogap” este estado eletrônico é bidimensional.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

Este capítulo tem como objetivo destacar os principais resultados obtidos neste trabalho, bem como considerações sobre trabalhos futuros.

5.1 Comportamento Estrutural e de T_C

A substituição parcial do Y por 1%, 5% e 10% de Ca bem como do Cu por 1% de Au , Ni , Zn ou Mg , individualmente, no supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ provocou uma redução dos valores de T_C , de acordo com o previsto na literatura [58, 123, 126, 141, 152, 161, 200, 215]. Através das análises da difração de raios-X não foi possível verificar a formação de fases espúrias a fase Y-123 em nossas amostras. Os valores do parâmetro de rede c , encontrados nos monocristais estudados, estão de acordo com os valores reportados na literatura [29, 119, 132, 139, 150, 200].

Os resultados citados no parágrafo anterior fornecem fortes indícios da ocorrência bem sucedida da substituição parcial dos elementos químicos citados na estrutura das amostras estudadas, conforme planejado.

5.2 Resultados na Fase Supercondutora ($T < T_C$)

Os principais resultados encontrados na fase normal das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, através dos estudos das flutuações termodinâmicas na magnetização e densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper serão resumidos nas subseções 5.2.1 e 5.2.2. Para estes estudos foram realizadas medidas de magnetização nos monocristais MY , MAu , MNi , MZn e MMg com campo magnético aplicado variando entre $0,01 kOe \leq H \leq 50 kOe$ na configuração $H//c$.

5.2.1 Flutuações Termodinâmicas na Magnetização

Através da obtenção e análise dos dados de $M_{ZFC}(T)$ foi possível observar a manifestação das FT no comportamento das curvas $M_{ZFC}(T)$ para todas as amostras estudadas. Aplicando a teoria de “scaling” previstas pelos modelos GL-LLL e 3D-XY aos dados de $M_{ZFC}(T)$ reversível, no intervalo de campo magnético aplicado entre $0,01 kOe \leq H \leq 50 kOe$, foi possível mapear o comportamento das FT em função das substituições químicas e intensidade de campo magnético aplicado.

Para intervalos de campos magnéticos aplicados entre $0,01 kOe \leq H \leq 1,00 kOe$ constatou-se a ocorrência das FT descritas pelo modelo 3D-XY para todas as amostras pesquisadas. A aplicação do modelo LLL para este intervalo de campo magnético aplicado, não foi capaz de escalonar os dados de $M_{ZFC}(T)$, conforme já era esperado, uma vez que

para a utilização deste modelo é necessária a aplicação de campos magnéticos intensos o suficiente para confinar os pares de Cooper nos mais baixos níveis de Landau.

Para intervalos de campo magnético aplicado entre $10\text{ kOe} \leq H \leq 50\text{ kOe}$ verificou-se que as FT apresentam um comportamento descrito pelo modelo 3d-LLL. A aplicação da teoria de scaling prevista pelo modelo 3D-XY, para este intervalo de campo magnético aplicado, não se mostrou efetiva, este resultado era esperado do ponto de vista teórico, uma vez que este modelo considera apenas a aplicação de campos magnéticos fracos ou nulo. Além disso, o T_C empregado no escalonamento dos dados deve ser fixo, o que não ocorre para esse intervalo de campos magnéticos aplicados.

Os resultados indicam que a substituição individual de 1% de *Cu* por *Au*, *Ni*, *Zn* ou *Mg* não alterou o caráter 3d da dinâmica de vórtices do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Quanto a intensidade do campo magnético aplicado os resultados indicam a ocorrência de um “crossover” 3D-XY - 3d-LLL, onde no intervalo entre $2,5\text{ kOe} \leq H \leq 10,0\text{ kOe}$ os modelos citados não são capazes de descrever as FT. Este resultado fornece indícios de que no intervalo de campo magnético aplicado entre $2,5\text{ kOe} \leq H \leq 10,0\text{ kOe}$ as FT do tipo gaussianas sejam dominantes.

O intervalo, em temperatura, dominado pelas FTM 3d – LLL nas amostras *MAu*, *MNi*, *MZn* e *MMg* foi maior do que o observado para a amostra *MY*. Conforme relatado na literatura, a substituição parcial do *Cu* por 1% de *Au*, *Ni*, *Zn* ou *Mg* causam efeitos de desordem nos planos de condução, o que por sua vez, de acordo com nossos resultados ocasionou um aumento na faixa de temperaturas sujeito aos efeitos das FTM, quando comparado com a amostra *MY*. Este aumento, por sua vez poderia estar ligado ao caráter supercondutor inhomogêneo ocasionado pelas substituições químicas.

5.2.2 A Densidade de Energia Cinética dos Pares de Cooper

Aplicando o teorema de virial da supercondutividade aos dados de $M_{ZFC}(T)$ obtidos para campo magnético aplicado entre $0,01\text{ kOe} \leq H \leq 50\text{ kOe}$ ($H//c$) foi possível obter-se o comportamento de $E_K(T, H)$.

Através da análise dos resultados foi possível observar a fraca dependência de $E_K(T, H)$ em função de $\mu_0 H$ aplicado, provavelmente devido a baixa anisotropia planar e ao caráter 3d das FTD.

Quanto aos efeitos das substituições químicas, foi possível verificar que a substituição parcial de 1% do *Cu* por *Au*, *Ni*, *Zn* e *Mg*, individualmente, causou uma redução na intensidade de $E_K(T, H)$ em relação a intensidade apresentada pela amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

pura. Possivelmente essa redução na intensidade da densidade de energia cinética de condensação dos pares de Cooper tenha ocorrido devido a efeitos de desordem introduzidas por estas substituições químicas na estrutura do material.

A partir do comportamento de $E_K(T, H)$ quando $10 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$ foram aplicados e utilizando a aproximação de Abrikosov, foi possível obter os valores de κ_{eff} para as amostras pesquisadas. Na literatura são escassos os resultados de κ_{eff} para amostras com as substituições químicas aqui realizadas, no entanto, para a amostra pura encontramos valores coerentes ao reportados em outros trabalhos [58, 218].

Esse resultado mostra que o método desenvolvido por Dória e colaboradores [26], juntamente com a aproximação de Abrikosov proposta por Peña e colaboradores [83, 87], se mostra eficaz no estudo das propriedades supercondutoras no limite de alto campo magnético aplicado.

Para valores de campos magnéticos aplicados entre $0,01 \text{ kOe} \leq H \leq 2,50 \text{ kOe}$, não conseguimos obter muitas informações, uma vez que para estas intensidades de campo a resposta magnética dos monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é fraca e a sua região reversível muito estreita.

No entanto, os dados de $E_K(T, H)$ ($0,01 \text{ kOe} \leq H \leq 50 \text{ kOe}$) foram submetidos as funções de escala 3d-LLL e 3D-XY e os resultados foram de encontro aos obtidos através da análise das FTD na magnetização, ou seja, no limite de baixos valores de campo magnético aplicados os dados escalaram com a função 3D-XY e para altos valores de H aplicados a função de escala aos quais os dados se ajustaram foram a 3d-LLL.

5.3 Resultados na Fase Normal ($T > T_C$)

Para a análise da fase normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foram realizados estudos das flutuações termodinâmicas na magnetocondutividade elétrica e análise de efeito Hall. Os principais resultados são apresentados na sequência.

5.3.1 Flutuações Termodinâmicas na Magnetocondutividade Elétrica ($T > T_C$)

Foram realizadas medidas de magnetocondutividade elétrica com corrente aplicada ao longo do plano ab da amostra $MCa5$ para $H \leq 500 \text{ Oe}$ nas configurações $H//ab$ e $H//c$. Para a amostra MAu as medidas foram realizadas com corrente elétrica aplicada ao longo do plano ab da amostra, onde $H \leq 500 \text{ Oe}$ foram aplicados na configuração $H//c$. Os efeitos das FTME foram analisadas na região paracondutora ($T > T_C$) em ambas as

amostras.

Para a amostra MAu, observamos bem próximo a T_C a ocorrência de um regime de flutuações 3D-XY com expoente $\overline{\lambda_{Cr}} = 0,26 \pm 0,02$. Em temperaturas mais afastadas de T_C é observado um comportamento em lei de potências relacionado ao expoente gaussiano $\overline{\lambda_G^{3d}} = 0,43 \pm 0,01$. Os expoentes λ_{Cr} e λ_G^{3d} permaneceram estáveis frente a aplicação de campo magnético aplicado ($H \leq 500 Oe$) assim como os valores de $T_C(H)$.

Quanto aos resultados obtidos para a amostra MCa, obtivemos para a configuração $H//ab$, nas proximidades de T_C , que a magnetocondutividade elétrica da amostra MCa apresentou regime de flutuações super-crítico e crítico caracterizado pelos expoentes $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,07 \pm 0,01$ e $\overline{\lambda_{Cr}} = 0,34 \pm 0,02$, respectivamente. Já para a configuração $H//c$ foram identificados a predominância de dois regimes de FTME nas proximidades de T_C . Em temperaturas mais afastadas foi observada a ocorrência do regime gaussiano $3d$ caracterizado por um expoente $\overline{\lambda_G^{3d}} = 0,51 \pm 0,06$. Com o decréscimo da temperatura observou-se um “crossover” para o regime super-crítico, cujo expoente é dado por $\overline{\lambda_{SCr}} = 0,12 \pm 0,01$. O regime λ_{SCr} em ambas as configurações de campo magnético aplicado permaneceu estável frente a aplicação de $H \leq 500 Oe$.

A origem do expoente $\lambda \approx 0$, o qual precede a transição N-S, ainda não é clara. Alguns autores [15,20] sugerem que esse regime seja precursor de uma transição de fase fracamente de primeira ordem, para a qual o expoente efetivo seria $\lambda = 0$.

A ocorrência do regime super-crítico e sua estabilidade frente a aplicação de $H \leq 500 Oe$ fornecem indícios de que o Ca além de induzir o surgimento do regime de FTME super-crítico também o torna estável frente a aplicação do campo magnético externo. Este resultado é diferente do encontrado para a amostra MAu e os reportado na literatura para amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pura e dopadas [20,22,23], o que corrobora para a importância do papel do Ca na interpretação a qual indica que a transição N-S no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ seja fracamente de primeira ordem. Resultados similares foram encontrados em estudos das FT em um monocristal de $YBCO - Fe$. Deste modo, os resultados mostram indícios de que a transição fracamente de primeira ordem no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ esteja relacionada a excitações magnéticas internas, as quais são reforçadas por substituições químicas, como é o caso do Ca e o Fe.

5.3.2 Efeito Hall ($T > T_C$)

Para o estudo do efeito Hall foram realizadas medidas de magnetocondutividade elétrica com corrente aplicada ao longo do plano ab dos monocristais ($i//ab$) e campo magnético com valores entre $-9T \leq \mu_0 H \leq 9T$ direcionados ao longo do eixo c das amostras ($H//c$), em

temperaturas fixas ($T > T_C$). As análises foram realizadas nas amostras MCa1, MCa5 e MCa10. Através da substituição parcial do Y por 1%, 5% e 10% de Ca foi possível acessar a região sobredopada do diagrama T versus p . Os resultados obtidos para as amostras estudadas mostram a forte dependência de R_H em função de T , constituindo a assinatura experimental do efeito Hall anômalo.

Os resultados foram interpretados considerando duas contribuições no comportamento do coeficiente Hall: as contribuições ordinária e a anômala. A origem da contribuição anômala para $R_H(T, p)$ provavelmente, encontra-se relacionada a espalhamento de natureza magnética proveniente de flutuações magnéticas originadas do estabelecimento de quiralidades no acoplamento entre correntes orbitais espontâneas e “spins” localizados nos átomos de Cu . Para análise dos resultados utilizamos uma função empírica do tipo “cut-off” [17], expressa na equação (1.72), onde o parâmetro característico Δ coincide com a temperatura de “pseudogap”, T^* . Nossos resultados contrariam a ideia de que o “pseudogap” estaria relacionado a pré formação dos pares de Cooper acima de T_C , uma vez que Δ adentra o domo supercondutor no diagrama T versus p .

O comportamento do parâmetro Δ apresenta indícios do fechamento do “pseudogap” em $p \approx 0,19$, indicando a possível existência de um ponto crítico quântico. Para $p > 0,19$ $\Delta(p)$ deixa a região do diagrama delimitada pelo domo supercondutor e passa a localizar-se na região normal do diagrama, indicando uma possível reconstrução da superfície de Fermi.

Quanto ao papel do Ca nos resultados do efeito Hall na fase normal, verificamos que os valores da densidade de portadores n foi menor do que os reportados na literatura para amostras puras. Possivelmente este resultado tenha ocorrido devido ao fato de que a substituição parcial do Y por Ca induza momentos magnéticos intensos, os quais atuem como centros de espalhamentos junto aos planos de $Cu - O_2$.

5.4 Análise da Possível Ocorrência de Simetria por Parte do Comportamento das FT em Torno do T_C

A amostra MAu foi caracterizada através de medidas magnéticas e elétricas, deste modo foi possível a análise das FT acima e abaixo de T_C . Para baixos valores de campos magnéticos aplicados, o regime de flutuações 3D-XY foi observado nas análises de FTD ($T < T_C$) bem como nas análises de FTME ($T > T_C$). Assim, temos que nos limites $T \rightarrow T_C^+$ e $T \rightarrow T_C^-$, a ocorrência do regime de FT descritas pelo modelo 3D-XY.

A idéia inicial deste trabalho era realizar análises de FT na condutividade elétrica ($T > T_C$) na amostra MZn, porém não foi possível. No entanto, tem-se publicado resultados de

FTME quando $H \leq 500 \text{ Oe}$ foi aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c , de um monocristal de $YBa_2Cu_{2,97}Zn_{0,03}O_{7-\delta}$ [23]. Este monocristal foi crescido juntamente com o que estudamos neste trabalho. De acordo com o resultado publicado, foi identificado logo acima de T_C , a ocorrência de FT do tipo 3D-XY [23]. Em nosso trabalho, ao analisar as FTD ($T < T_C$) para baixos valores de campos magnético aplicados, identificamos a ocorrência de FT do tipo 3D-XY. Assim, do mesmo modo que foi encontrado para a amostra MAu, observamos que para a amostra MZn, temos nos limites $T \rightarrow T_C^+$ e $T \rightarrow T_C^-$, a ocorrência do regime 3D-XY das FT.

Os resultados obtidos para as amostras MZn e MAu corroboram para a validação da ocorrência do regime de FT do tipo 3D-XY para baixos valores de campos magnéticos aplicados nos limites $T \rightarrow T_C^+$ e $T \rightarrow T_C^-$. Além disso, através da inclusão dos dados obtidos para o comportamento das FT da amostra MY no diagrama $\mu_0 H$ versus T , figura 4.17, o qual mostra a representação esquemática dos regimes de FT obtidos por Costa e colaboradores [46] para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, foi possível observar a simetria por parte do comportamento das FT em torno de T_C no limite de baixos e altos campos magnéticos aplicados.

O comportamento destacado na figura 4.17, apresenta uma forte semelhança ao diagrama H versus T , genérico da figura 4.16, onde a simetria das FT em torno de T_C e $H_{C2}(T)$ pode ser interpretada em termos dos comportamentos 3D-XY, 3d-G, 2d-G e LLL à medida em que o campo magnético aplicado é intensificado. Em virtude da disposição apresentada pelo perfil do comportamento das FT para $T \rightarrow T_C^-$ nas amostras MAu, MNi, MZn e MMg acredita-se que este comportamento também se verifique nas mesmas.

5.5 Trabalhos Futuros

Nossos resultados referentes ao comportamento do efeito Hall na fase normal do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ apresentam indícios da ocorrência do fechamento do “pseudogap” em $p \approx 0,19$. No entanto, para a comprovação deste resultado seria interessante analisar outros monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com concentrações de Ca com valores intermediários aos que foram utilizados neste trabalho (2,5% e 7,5% de Ca) e também com valores que possibilitem alcançar pelo menos a concentração $p = 0,22$.

A APÊNDICE: A Teoria de Ginzburg-Landau

Ginzburg e Landau [34] propuseram a teoria G-L para descrever fenomenologicamente a supercondutividade em um supercondutor do tipo II, eles fundamentaram-se nas concepções de Landau para transições de fase de segunda ordem em sistemas magnéticos. A teoria G-L descreve o comportamento do estado supercondutor por meio de uma grandeza denominada de parâmetro de ordem supercondutor, $\psi(\vec{r}, T)$, tal que:

$$\psi = |\psi| e^{i\phi(\vec{r})} \quad (\text{A.1})$$

onde $|\psi|$ é a amplitude e $\phi(\vec{r})$ é fase da função de onda complexa onde para $T \geq T_C$ têm-se que $\psi(\vec{r}, T) = 0$ ao passo que para $T < T_C$, $\psi(\vec{r}, T)$ assume um valor finito. De acordo com a teoria G-L o parâmetro $\psi(\vec{r})$ está associado a densidade de superpartículas (n_S) por meio da equação (A.2):

$$|\psi|^2 = n_S \quad (\text{A.2})$$

Além de depender de \vec{r} (vetor posição), ψ também apresenta dependência em relação a T e H [28]. De acordo com a teoria G-L, para um supercondutor homogêneo, na ausência de campo magnético aplicado e nas proximidades de T_C , ψ assume valores muito pequenos, permitindo assim que a sua densidade de energia livre possa ser expandida em uma série de potências, dada pela equação A.3:

$$f_S(|\psi|) = f_N(|\psi|) + \alpha(T) |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 \quad (\text{A.3})$$

onde f_S e f_N referem-se a densidade de energia livre do estado supercondutor e normal, respectivamente. Os coeficientes $\alpha(T)$ e b atuam como parâmetros fenomenológicos. Os estados de equilíbrio obtidos através da minimização da equação (A.3) em relação a ψ ($\frac{\partial f_S}{\partial \psi} = 0$) são:

$$|\psi|^2 = 0 \quad |\psi|^2 = -\alpha(T)/b \quad (\text{A.4})$$

Fisicamente, o tipo de solução desejada é aquela na qual $\psi = 0$ para $T > T_C$ e $\psi \neq 0$ para $T < T_C$. Desta forma, $[-\alpha(T)/b]$ deverá ser positivo para $T < T_C$, nulo em $T = T_C$ e negativo (não físico) para $T > T_C$. Como b só pode assumir valores positivos, é necessário que $\alpha(T)$ mude de sinal em T_C . Portanto para $T > T_C$, $\alpha(T) > 0$ para que assim, o mínimo de f_S ocorra em $\psi = 0$ (estado normal). Por outro lado, para $T < T_C$, $\alpha(T) < 0$ para que uma solução $\psi \neq 0$ favoreça $f_S(|\psi|)$ em relação a $f_N(|\psi|)$.

Como o comportamento do estado supercondutor está sendo descrito nas proximidades de T_C , esta descrição será estruturada em termos de uma expansão dos coeficientes em torno

de T_C , conservando apenas os termos de mais baixa ordem, desta forma:

$$\alpha(T) = \alpha_0(t - 1) \quad (\text{A.5})$$

onde $t = T/T_C$ e α_0 é uma constante positiva, deste modo, a variável $\alpha(T)$ indica o quão próximo da transição está sendo considerado.

Assim, a equação (A.3) para a energia livre, na ausência de gradientes, pode ser escrita como:

$$f_S - f_N = \alpha_0(t - 1) |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 \quad (\text{A.6})$$

Os estados de equilíbrio correspondentes a $\psi = 0$ para $T > T_C$ e $\psi \neq 0$ para $T < T_C$ serão respectivamente:

$$\begin{aligned} \psi &= 0 & (T > T_C) \\ |\psi|^2 &= -\frac{\alpha_0}{b}(t - 1) & (T < T_C) \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Com densidades de energia livre de equilíbrio dadas por:

$$\begin{aligned} f_S &= f_N & (T > T_C) \\ f_S &= f_N - \frac{\alpha_0^2}{2b}(t - 1)^2 & (T < T_C) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

A energia livre adquirida pelo material, sobre aplicação de campo magnético, através do processo eletrônico de condensação ao estado supercondutor é dado pela equação [28]:

$$f_S - f_N = -\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \quad (\text{A.9})$$

Assim, levando em consideração $(f_S - f_N)$ na equação A.8 e estabelecendo a comparação com a equação anterior, podemos afirmar que:

$$f_S - f_N = -\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \quad (\text{A.10})$$

onde μ_0 é a constante de permeabilidade magnética e H_C é o campo crítico termodinâmico. Assim, levando em consideração $(f_S - f_N)$ na equação (A.5) e estabelecendo comparação com a equação anterior, pode-se afirmar que:

$$f_S - f_N = -\frac{\alpha(T)^2}{2b} = -\frac{1}{2}\mu_0 H_C^2 \quad (\text{A.11})$$

Agora será considerando os efeitos da aplicação de campo magnético sobre a densidade de energia livre de um supercondutor. Novos termos de energia relacionados ao campo magnético externo (\vec{H}), ao potencial vetor \vec{A} e à variação espacial de $\psi(\vec{r})$ devem ser adicionados a equação (A.3), tal que a mesma passe a assumir a seguinte forma:

$$f_S(|\psi|) = f_N(T) + \alpha(T) |\psi|^2 + \frac{b}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\vec{H}^2}{8\pi} \quad (\text{A.12})$$

onde \hbar é a constante de Planck, já $m^* = 2m_e$ e $e^* = 2e$ representam respectivamente a massa e a carga elétrica das superpartículas (pares de Cooper), sendo m_e e e a massa e a carga do elétron. Na equação (A.12), o primeiro termo do módulo fornece a energia associada a variação espacial de ψ na presença do campo magnético, ao passo que o segundo termo fornece a energia cinética das superpartículas associadas às supercorrentes de blindagem. O termo \vec{H}^2 está associado à energia do campo magnético.

A minimização da equação (A.12), em relação a ψ e \vec{A} , gera as duas equações fundamentais da teoria G-L. A primeira, descreve a variação de ψ ao longo da amostra, uma vez que \vec{A} seja conhecido, ou seja:

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi + b |\psi|^2 \psi + \alpha \psi = 0 \quad (\text{A.13})$$

Agora, escrevendo a equação anterior, considerando sua aplicação unidimensional obtém-se [28]:

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^* |\alpha|} \right)^{\frac{1}{2}} = \xi(0) |\varepsilon|^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.14})$$

A quantidade $\xi(T)$ representa a medida do comprimento de coerência, conforme discutido na secção 1.1 e representado na figura 1.1. O termo $\xi(0)$ representa a amplitude de $\xi(T)$ em $T = 0$ e $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$ é a temperatura reduzida. A quantidade $\xi(T)$ recebe a denominação de *comprimento de coerência GL* e representa a variação espacial do parâmetro de ordem supercondutor divergindo quando $T \rightarrow T_C$. A divergência de $\xi(T)$ no ponto crítico ($T \rightarrow T_C$) gera um expoente crítico denominado de ν , tal que:

$$\xi(T) = \xi(0) |\varepsilon|^{-\frac{1}{2}} = \xi(0) |\varepsilon|^{-\nu} \quad (\text{A.15})$$

O expoente ν é utilizado para caracterizar as flutuações termodinâmicas Gaussianas.

A segunda equação da teoria GL é dada pela equação A.16:

$$\vec{j}_S = \frac{ie^*\hbar}{2m^*} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{(e^*)^2}{m^*} \psi^2 \vec{A} \quad (\text{A.16})$$

A equação (A.16) fornece o comportamento da densidade de supercorrente \vec{j}_S frente à aplicação de um campo magnético, representado pelo potencial vetor \vec{A} . Considerando os efeitos provocados pela aplicação do campo magnético sobre a equação (A.16), obtem-se a expressão para $\lambda(T)$, em termos de ψ , discutido na seção 1.2 e representado na figura 1.1.

$$\lambda(T) = \left(\frac{\mu_0 e^{*2} |\psi|^2}{m^*} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.17})$$

onde $|\psi|^2$ é densidade local de superpartículas. No limite $T \rightarrow T_C$, $\psi \rightarrow 0$ e $\lambda(T) \rightarrow \infty$, resultando assim, na penetração do campo magnético através da amostra. Deste modo, a divergência de $\lambda(T)$ no ponto crítico gera um expoente denominado de β , tal que:

$$\lambda(T) = \left(\frac{\mu_0 e^{*2} |\psi|^2}{m^*} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{A.18})$$

Através das equações da teoria G-L é possível obter as seguintes expressões [28]:

$$H_{C_1}(T) = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda(T)^2} \quad (\text{A.19})$$

$$H_{C_2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (\text{A.20})$$

O valor de $H_{C_2}(T)$, fornecido pela expressão (A.20) é importante para a caracterização das FT nos HTSC [9, 36].

B APÊNDICE: O Modelo de Lawrence Doniach (L-D) para Supercondutores Anisotrópicos

Neste modelo os supercondutores planares são concebidos como um sistema constituído por um empilhamento subsequente de planos supercondutores bidimensionais, onde os planos adjacentes estão acoplados entre si por tunelamento Josephson [35]. De forma similar a teoria G-L, discutida na seção 1.2, o modelo L-D [35] é definido em termos da expressão da energia livre a qual representa esse arranjo de planos supercondutores empilhados ao longo de uma direção preferencial.

Seguindo a nomenclatura cristalográfica convencional para supercondutores planares, os planos são definidos a partir dos eixos cristalográficos a e b e o eixo c localizado na direção perpendicular ao plano formado pela intersecção planar dos eixos cristalográficos a e b . Em termos do sistema cartesiano, o eixo cristalográfico c assume a direção z , ao passo que os demais eixos constituem o plano ab onde s representa a distância interplanar [35]. A energia livre prevista pelo modelo L-D é expressa pela equação (B.1):

$$F = \sum_N \int_V \left\{ \alpha |\psi_n|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi_n|^4 + \frac{1}{2m_{ab}^*} \left| (-i\hbar\nabla' + 2e\vec{A}')\psi_n \right|^2 + \right\} dV + \left\{ \frac{\hbar^2}{2m_c^* s^2} \left| \psi_n - \psi_{(n-1)} \exp\left(\frac{2iesA_z}{\hbar}\right) \right|^2 \right\} dV \quad (\text{B.1})$$

Onde m_{ab}^* e m_c^* referem-se as massas efetivas dos superelétrons ao longo do plano ab e do eixo c , respectivamente. Os termos ∇' e A' representam vetores bidimensionais orientados ao longo do plano ab e A_z é a componente z do potencial vetor.

Minimizando a equação (B.1) em relação a ψ_n , obtêm-se a equação L-D, expressa como:

$$\alpha\psi_n + \beta |\psi_n|^2 \psi_n + \frac{1}{2m_{ab}^*} (-i\hbar\nabla' + 2e\vec{A}')^2 \psi_n - \frac{\hbar^2}{2m_c^* s^2} \left[\psi_{(n+1)} \exp\left(-\frac{2iesA_z}{\hbar}\right) - 2\psi_n + \psi_{(n-1)} \exp\left(\frac{2iesA_z}{\hbar}\right) \right] = 0 \quad (\text{B.2})$$

Considerando que a variação espacial ao longo da direção z ocorra de maneira gradual, a função ψ_n pode ser considerada como uma função contínua ψ . Assim, $\psi_n - \psi_{(n-1)}$ pode ser escrita como $\frac{\partial\psi}{\partial z}$, deste modo a equação (B.2) pode ser escrita como:

$$\alpha\psi + \beta |\psi|^2 \psi + \frac{1}{2} (-i\hbar\nabla + 2e\vec{A}) \left(\frac{1}{m^*} \right) (-i\hbar\nabla + 2e\vec{A})\psi = 0 \quad (\text{B.3})$$

Onde ∇ e \vec{A} passam a ser grandezas tridimensionais e $\frac{1}{m^*}$ é o tensor de massa, definido

como:

$$\left[\frac{1}{m^*} \right] = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_{ab}^*} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_{ab}^*} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_c^*} \end{bmatrix} \quad (\text{B.4})$$

Se o acoplamento interplanar é de natureza fraca, como é o caso dos HTSC [28], tem-se que $m_c^* \gg m_{ab}^*$. Deste modo, o parâmetro de anisotropia é definido pela equação (B.5):

$$\gamma = \left(\frac{m_c^*}{m_{ab}^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.5})$$

Essa característica anisotrópica também se estende aos parâmetros característicos, tal que:

$$\xi_i(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^* |\alpha(T)|} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.6})$$

Substituindo a equação (B.6) na (A.11), apresentada no apêndice A obtêm-se:

$$\lambda_i(T) = \frac{\hbar}{2\sqrt{2}\mu_0 e H_C \xi_i(T)} \quad (\text{B.7})$$

O índice i nas equações (B.6) e (B.7) é empregado para representar estas quantidades ao longo do eixo c ou no plano ab . O parâmetro de anisotropia pode ser calculado também através das seguintes relações:

$$\gamma = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} \quad (\text{B.8})$$

A partir do modelo L-D também é possível encontrar os valores para H_{C_2} . Para a configuração de campo magnético externo aplicado perpendicularmente aos planos, tem-se que:

$$H_{c_2}^c = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}^2} \quad (\text{B.9})$$

Para a configuração de campo magnético externo aplicado paralelamente aos planos ($H//ab$), a expressão para $H_{c_2}^{ab}$ será:

$$H_{c_2}^{ab} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{ab}\xi_c} \quad (\text{B.10})$$

A partir das expressões (B.9) e (B.10) também é possível obter o parâmetro de anisotropia, tal que:

$$\gamma = \frac{H_{c_2}^{ab}}{H_{c_2}^c} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} \quad (\text{B.11})$$

C APÊNDICE: Flutuações Termodinâmicas Gaussianas (FTG)

Quando os efeitos das FT na amplitude do parâmetro de ordem são pequenas e não correlacionadas, elas podem ser tratadas através das aproximações Gaussianas [47].

Nas proximidades de T_C a densidade de superpartículas é muito pequena (exceto na estreita região bem próxima à T_C), o que torna possível a expansão de $\psi(\vec{r}, T)$ em uma série de Fourier. Nessa condição e na ausência de campo magnético aplicado, $\psi(\vec{r})$ é muito pequeno, deste modo, é possível desprezar o termo $|\psi|^4$ na expansão da energia livre da expressão 1.4. Calculando a média térmica da densidade de pares de Cooper, é possível obter a probabilidade da ocorrência de um valor de $|\psi|^2$ no espaço de Fourier, cujo valor é dado pela expressão:

$$W(\psi_{\vec{k}}) \propto \exp\left(-\frac{|\psi_{\vec{k}}|^2}{2\langle|\psi_{\vec{k}}|^2\rangle}\right) \quad (\text{C.1})$$

Na expressão C.1, $\psi_{\vec{k}}$ é uma componente de Fourier e o símbolo $\langle.. \rangle$ representa a média termodinâmica. Assim, diz-se que a distribuição de probabilidades das amplitudes de Fourier $\psi_{\vec{k}}$ seguem uma distribuição Gaussiana. Por este motivo, as pequenas flutuações individuais obtidas através da teoria GL são denominadas de flutuações Gaussianas.

Assim, para $T > T_C$, as flutuações do parâmetro de ordem supercondutor podem ser vistas idealizadas como gotas supercondutoras evanescentes.

A aplicação de campo magnético tende a diminuir o tamanho característico das FT Gaussianas, bem como sua dimensão efetiva, tendendo a estabilizar um estado fundamental por parte dos níveis de Landau (lowest Landau level) em campos elevados.

Através da expansão da energia livre do sistema (eq. 1.9) até termos de segunda ordem obtem-se expoentes críticos gaussianos que caracterizam a dependência com a temperatura de várias quantidades físicas próximas a T_C . Na tabela C.1 são apresentados alguns valores dos expoentes críticos Gaussianos, para o calor específico C , o comprimento de penetração ξ , a magnetização M , o parâmetro de ordem supercondutor ψ , o comprimento de penetração λ , o campo crítico superior H_{C2} , a suscetibilidade magnética χ' e para a condutividade elétrica σ' , obtidos por Lobb e colaboradores [47].

Tabela C.1 - Valores de alguns dos expoentes Gaussianos que caracterizam a dependência com a temperatura de algumas quantidades físicas próximo à T_C [47]. Onde C é o calor específico, ξ é o comprimento de penetração ψ , λ é o comprimento de penetração, H_{C2} é o campo crítico superior, χ' é a suscetibilidade magnética e σ' a condutividade elétrica.

Quantidade	Expoentes GL
Calor específico (C)	descontinuidade
Comprimento de penetração (ξ)	$-\nu \cong -1/2$
Parâmetro de ordem supercondutor (ψ)	$\beta \cong 1/2$
Comprimento de penetração (λ)	$-\beta \cong -1/2$
Campo crítico superior (H_{C2})	$2\nu \cong 1$
Suscetibilidade magnética (χ')	$-\nu \cong -1/2$
Condutividade elétrica (σ')	$-\nu \cong -1/2$

D APÊNDICE: Flutuações do Tipo 3D-XY

O modelo 3D-XY é fundamentado nas teorias de normalização de grupo e “scaling”, onde sistemas físicos diferentes podem ser tratados mediante um mesmo formalismo [72]. Nas proximidades de pontos críticos, no caso T_C , as grandezas termodinâmicas possuem comportamento singular, uma vez que divergem segundo uma lei de potências dada por um expoente crítico. Existe uma forte evidência de que os expoentes críticos, para uma certa Hamiltoniana de interação, vão depender da dimensionalidade do sistema, D [57, 72].

Além disso, esses também dependem do número N de componentes do parâmetro de ordem, onde N representa o número de variáveis reais necessárias para descrever este parâmetro. Assim, de acordo com a teoria da universalidade, todos os sistemas que possuam a mesma dimensionalidade de rede D , o mesmo número de componentes N do parâmetro de ordem e mesmo alcance de interação σ , podem ser descritos por uma equação de estado de mesma forma [73].

Através destas propriedades e das ideias de universalização, formas de escalonamento para a descrição do comportamento de diferentes variáveis termodinâmicas podem ser concebidas nas proximidades de um ponto crítico termodinâmico. O modelo 3D-XY para os HTSC's é originado do modelo empregado na compreensão da transição de fase em superfluidos, como por exemplo, o He [57]. Uma vez determinadas essas variáveis, será possível calcular os expoentes críticos para modelos específicos.

A supercondutividade é descrita através da teoria de G-L, como visto anteriormente, através do conceito do parâmetro de ordem supercondutor, dado pela equação 1.2, o qual pode ser compreendido como um vetor de duas componentes no plano:

$$\psi = |\psi| e^{i\phi(\vec{r})} \quad (\text{D.1})$$

Assim, o modelo G-L pode ser incluído na classe dos modelos planares [73].

No ponto crítico, várias grandezas termodinâmicas apresentam comportamento peculiar, como a divergência apresentada no calor específico (C) e na susceptibilidade magnética (χ) [47]. O estudo do comportamento de sistemas quando a temperatura $T \rightarrow T_C$, com a determinação de seu comportamento na vizinhança da criticalidade, é um dos objetos primordiais de investigação no estudo de fenômenos críticos [47]. Observações experimentais, soluções analíticas de alguns modelos e o emprego da técnica do grupo de renormalização mostram que, quando $T \rightarrow T_C$, esse comportamento pode ser descrito por leis de potência simples, caracterizadas pelos chamados expoentes críticos [47]. Na tabela D.1 são apresen-

tados alguns expoentes críticos e seus valores, para o calor específico C , o comprimento de penetração ξ , a magnetização M , o parâmetro de ordem supercondutor ψ , o comprimento de penetração λ , o campo crítico superior H_{C2} , a suscetibilidade magnética χ' e para a condutividade elétrica σ' , obtidos por Lobb e colaboradores [47].

Tabela D.1 - Valores de alguns dos expoentes críticos obtidos pelo modelo 3D-XY, que caracterizam a dependência com a temperatura de algumas quantidades físicas próximo à T_C [47]. Onde C é o calor específico, ξ é o comprimento de correlação da função de onda ψ , λ é o comprimento de penetração, H_{C2} é o campo crítico superior, χ' é a suscetibilidade magnética e σ' a condutividade elétrica.

Quantidade	Expoentes 3D-XY
Calor específico (C)	$-\alpha \cong 0$
Comprimento de coerência (ξ)	$-\nu \cong -0,67$
Magnetização (M)	$-\beta \cong 0,33$
Parâmetro de ordem supercondutor (ψ)	$\beta \cong 0,33$
Comprimento de penetração (λ)	$-\beta \cong -0,33$
Campo crítico superior (H_{C2})	$2\nu \cong 1,34$
Suscetibilidade magnética (χ')	$-\nu \cong -0,67$
Condutividade elétrica (σ')	$-\nu \cong -0,67 \rightarrow -\nu/2 \cong -0,33$

E APÊNDICE: Flutuações Termodinâmicas Gaussianas na Magnetização

De acordo com a teoria gaussiana, a qual descreve o comportamento das FT próximo de T_C e em presença de campo magnético, a amplitude do parâmetro de ordem superconductor é muito pequena (exceto na estreita região crítica próxima de T_C) [9]. Assim, de acordo com esta teoria, o termo de quarta ordem da expansão da energia livre da equação (1.9) pode ser desprezado. Para o tratamento do comportamento das FT nos HTSC são utilizados conceitos da mecânica estatística de Boltzmann [9]. De acordo com a teoria de Boltzmann, para cada ensemble canônico a função de partição (Z) é dada pela integral funcional [9]:

$$Z = \int D\psi e^{-F/k_B T} \quad (\text{E.1})$$

Onde $\int D$ é a integral funcional, F representa a energia do estado ocupado e k_B é a constante de Boltzmann. De acordo com a mecânica estatística a energia livre de Helmholtz esta relacionada com a função de partição por meio de:

$$F = -k_B T \ln(Z) \quad (\text{E.2})$$

Obtêm-se assim a expressão E.3 conforme propõe a referência [73].

$$F = -k_B T \ln \left[\prod_{k_z k_y n} \left[\frac{\pi k_B T}{\alpha + \xi^2(0) + k_z^2 + 2h(n + \frac{1}{2})} \right]^{\frac{1}{2}} \right] \quad (\text{E.3})$$

onde $\prod_{k_z k_y n}$ é o produtório de k_z , k_y e n . Observa-se na equação (E.3) que F depende dos diferentes n níveis de Landau, dos vetores de onda nas direções dos eixos z (k_z) e y (k_y). O vetor de onda k_y esta associado com a localização do centro das órbitas degeneradas dos níveis de Landau [269]. Assim, a energia livre de Helmholtz pode ser escrita como:

$$F = -\frac{V k_B T e^* H}{4\pi^2 \hbar c} \int dk_z \sum_0^{\infty} \ln \left[\frac{\pi k_B T}{\alpha_H + \xi^2(0) + k_z^2 + 2hn} \right] \quad (\text{E.4})$$

onde V é o volume superconductor, c é a velocidade da luz, $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck e,

$$\alpha_H = \alpha + h \quad (\text{E.5})$$

sendo h o campo magnético microscópico, definido por:

$$h = \xi^2(0) \left(\frac{e^* H}{\hbar c} \right) \quad (\text{E.6})$$

A variável α_H representa uma translação da variável α (que no diagrama de fases fica na linha do eixo da temperatura) para a fronteira N-S definida pela linha de $H_{C_2}(T)$ no diagrama $H - T$ da figura 1.2, ou seja, α_H indica a proximidade ao ponto de transição quando um campo magnético é aplicado.

É possível verificar na equação (E.4), que o somatório depende dos n níveis de Landau. Para $H \approx H_{C_2}$ o espaçamento entre os n níveis será grande, deste modo, é improvável que os elétrons ocupem um nível que não seja o fundamental ($n = 0$). Assim, levando em consideração esta aproximação, a equação (E.4) passa a ser escrita como:

$$F = -\frac{Vk_B T e^* H}{4\pi^2 \hbar c} \int dk_z \sum_0^{\infty} \ln \left[\frac{\pi k_B T}{\alpha_H + \xi^2(0) + k_z^2} \right] \quad (\text{E.7})$$

Considerando $H \approx H_{C_2}$ e utilizando as relações termodinâmicas:

$$M = - \left(\frac{\partial F}{\partial H} \right) \quad (\text{E.8})$$

$$C = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial^2 T} \right) \quad (\text{E.9})$$

observa-se que em $T = T_C$ ocorre uma divergência na magnetização M e no calor específico C , conforme pode ser observado nas figuras E.1 e E.2.

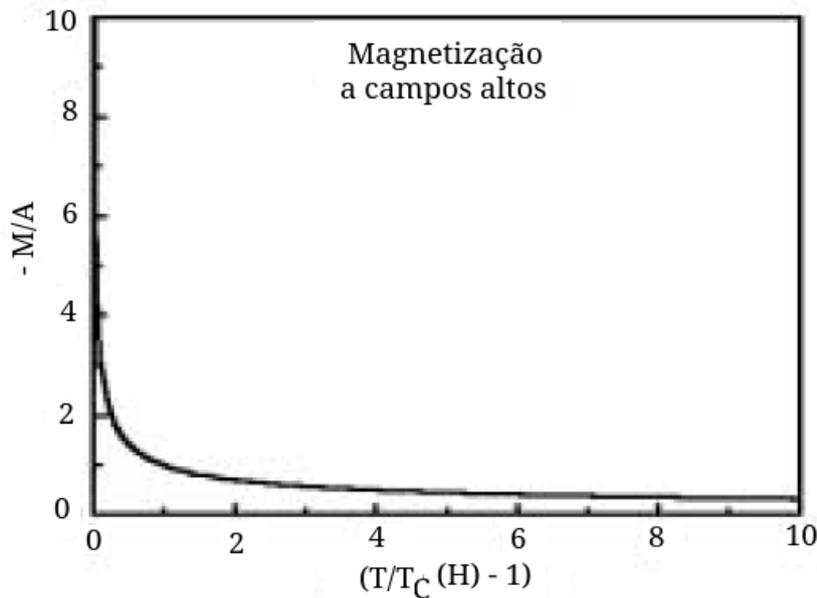


Figura E.1 - O comportamento da magnetização $M(T)$ em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, do ponto de vista da aproximação gaussiana [73].

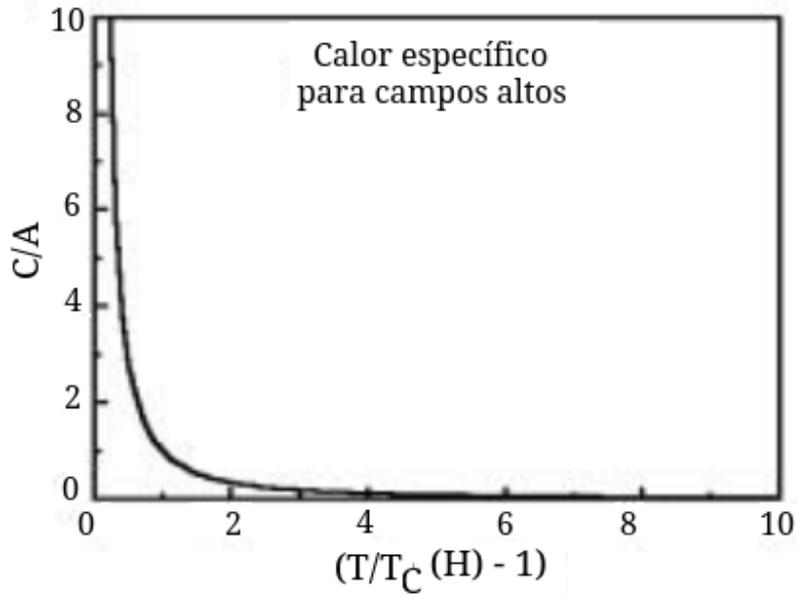


Figura E.2 - O comportamento do calor específico C em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, do ponto de vista da aproximação gaussiana [73].

Assim, a utilização da aproximação gaussiana na análise das FT, apesar de gerar resultados interessantes, apresenta uma descrição não condizente com a realidade. De acordo com este formalismo, em $T = T_C$, ocorre uma divergência tanto no comportamento de $M(T)$ quanto no de $C(T)$, o que não é verificado experimentalmente. Uma das soluções previstas para esta questão seria a incorporação do termo de quarta ordem na expansão da energia livre GL [73].

A aproximação de Hartree [270], ao contrário da aproximação gaussiana, considera o termo quártico da expansão de energia livre GL na expressão (1.9). Conforme mencionado anteriormente, as únicas integrais nas quais possuem solução exata são as gaussianas. Desta forma, segundo esta aproximação, o termo quártico é escrito da seguinte forma para acomodar esta solução:

$$|\psi|^4 = \langle \psi^2 \rangle |\psi|^2 \quad (\text{E.10})$$

onde $\langle \psi^2 \rangle$ é a média estatística de ψ . Essa maneira de expressar $|\psi|^4$ permite que a função de partição continue sendo gaussiana, fornecendo assim a solução exata, além disso, ela permite que as interações de ψ sejam efetivadas por meio de médias estatística [73].

Considerando sistemas anisotrópicos, para o caso em que $H//c$, onde $H \approx H_{C_2}$ e utilizando

conceitos da mecânica estatística, obtêm-se:

$$F = -\frac{Vk_B T e^* H}{4\pi^2 \hbar c} \int dk_z \sum_0^{\infty} \ln \left[\frac{\pi k_B T}{\tilde{\alpha}_H + \xi_{ab}^2(0) + k_z^2} \right] \quad (\text{E.11})$$

onde,

$$\tilde{\alpha}_H = \alpha + \beta \langle \psi^2 \rangle \quad (\text{E.12})$$

onde α e β são constantes da equação da energia livre da teoria G-L. A variável $\tilde{\alpha}_H$ tem o mesmo significado físico dado pela expressão (E.5), porém agora considerando o termo de quarta ordem de ψ na expressão (1.9).

Utilizando assim, o termo de quarta ordem na expressão para a energia livre, as divergências em $T = T_C$ deixam de existir nos gráficos da figuras E.3 e E.4.

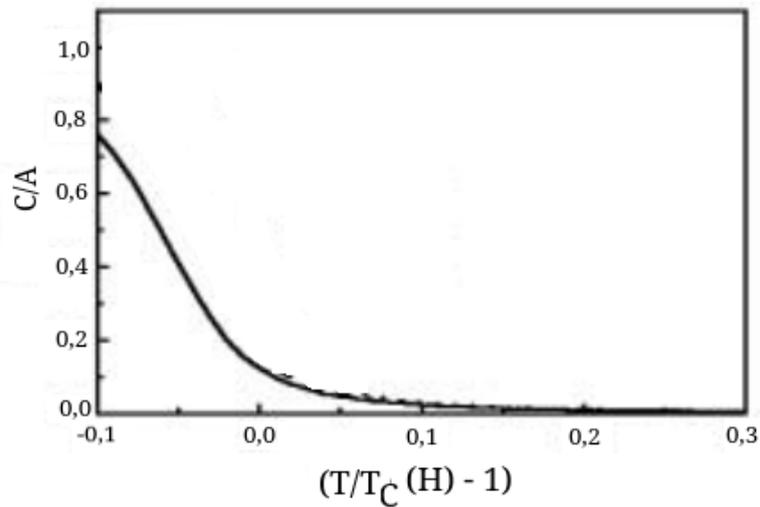


Figura E.3 - O comportamento do calor específico C em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, segundo a aproximação de Hartree [73].

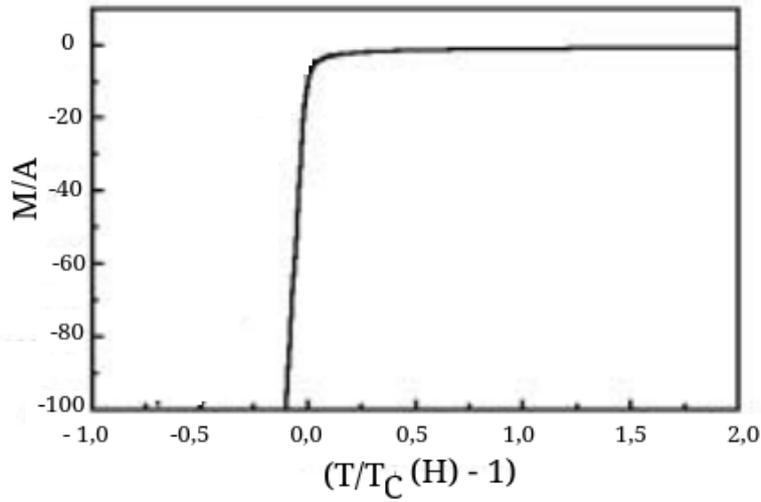


Figura E.4 - O comportamento da magnetização M em função da temperatura reduzida $\varepsilon = (T/T_C(H) - 1)$, segundo a aproximação de Hartree [73].

As FT gaussianas ocorrem nas proximidades de T_C e são flutuações não correlacionadas, à medida em que $T \rightarrow T_C$, as FT passam a se tornar correlacionadas e são tratadas de acordo com o modelo 3D-XY.

Como vimos anteriormente, o modelo LLL é aplicado com sucesso para descrever a contribuição das FT no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando $H \geq 20kOe$ são aplicados. Por outro lado, quando $H < 10kOe$ são aplicados, esta contribuição poderá ser descrita em termos do modelo 3D-XY [10].

F APÊNDICE: Artigos Publicados

Abaixo listamos os artigos publicados durante a realização deste trabalho:

- O *Título: The effect of low divalent chemical doping on the high field diamagnetic thermodynamic fluctuations of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals*

Autores: Sandra Teixeira Jaeckel, Valdemar das Neves Vieira, Fábio Teixeira Dias, Fabiano da Rosa Mesquita, Lutiene Fernandes Lopes, Jacob Schaf e Paulo Pureur.

Revista: Materials Today: Proceedings

Volume: 14

Número: 1

Ano: 2019

Páginas: 22-25

ISSN: 2214-7853

- O *Título: The Effects of chemical doping on the diamagnetic thermodynamic fluctuations of $YBa_2Cu_{2,97}X_{0,03}O_{7-\delta}$ ($X = Au, Ni, Zn$ and Mg) single crystals*

Autores: Sandra Teixeira Jaeckel, Valdemar das Neves Vieira, Fábio Teixeira Dias, Fabiano da Rosa Mesquita, Paulo Pureur, Marlon Luiz Hneda e Jacob Schaf.

Revista: IEEE Transactions on Magnetism

Volume: 57

Número: 2

Ano: 2021

Páginas: 2200505/1 - 22005/5

DOI:10.1109/TMAG.2020.3015431

- O *Título: Possible weakly first-order superconducting transition induced by magnetic excitations in the YBCO system: A fluctuation conductivity study*

Autores: Marlon Luiz Hneda, Luciano da Silva Berchon, Paulo Pureur, Valdemar das Neves Vieira, Sandra Teixeira Jaeckel, Fábio Teixeira Dias e Rosângela Menegotto Costa.

Revista: Physics Letters A

Volume: 381

Número: 14

Ano: 2017

Páginas: 1255-1260

ISSN: 0375-9601

- O *Título: Growth of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ single crystals with reduced amount of chemical reagents*

Autores: Lutiene Fernandes Lopes, Sandra Teixeira Jaeckel, Valdemar das Neves Vieira, Rován Fernandes Lopes, Águeda Maria Turatti, Jorge Luiz Pimentel Júnior, Jacob Schaf e Paulo Pureur.

Revista: Materials Today: Proceedings

Volume: 14

Número: 1

Ano: 2019

Páginas: 26-29

ISSN: 2214-7853

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HAAS, W. D.; VOOGD, J. The influence of magnetic fields on superconductors. **Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden**, v. 19, n. 208b, p. 9–20, 1930. 27
- [2] HAAS, W. de; VOOGD, J. Comm. Leiden. No. 214b, 1931. 27
- [3] HAAS, W. de; AUBEL, E. van; VOOGD, J. A superconductor consisting of two non-superconductors. **Akademie der Wetenschappen, Amsterdam, Proceedings**, v. 32, p. 730, 1929. 27
- [4] MALIK, M.; MALIK, B. High Temperature Superconductivity: Materials, Mechanism and Applications. **Bulgarian Journal of Physics**, v. 41, n. 4, 2014. 27
- [5] SALEEM, A.; HUSSAIN, S. T. Review the High Temperature Superconductor (HTSC) Cuprates-Properties and Applications. **Journal of Surfaces and Interfaces of Materials**, American Scientific Publishers, v. 1, n. 2, p. 97–119, 2013. 27, 79, 80, 84
- [6] MOLONI, K.; FRIESEN, M.; LI, S.; SOUW, V.; METCALF, P.; HOU, L.; MCELFFRESH, M. 3D XY and Lowest Landau Level Fluctuations in Deoxygenated $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Thin Films. **Physical review letters**, APS, v. 78, n. 16, p. 3173, 1997. 27
- [7] BOOTH, J. C.; WU, D. H.; QADRI, S.; SKELTON, E.; OSOFSKY, M.; PIQUÉ, A.; ANLAGE, S. M. Large Dynamical Fluctuations in the Microwave Conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ above T_c . **Physical review letters**, APS, v. 77, n. 21, p. 4438, 1996. 27
- [8] AUSLOOS, M.; VARLAMOV, A. A. **Fluctuation phenomena in high temperature superconductors**. [S.l.]: Springer Science& Business Media, 2012. 27, 42
- [9] SKOCPOL, W.; TINKHAM, M. Fluctuations near superconducting phase transitions. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 38, n. 9, p. 1049, 1975. 27, 36, 42, 44, 46, 47, 48, 49, 87, 204, 248, 255
- [10] UJEVIC, S.; SILVA, E. da; JR, S. S.-S. 3d xy versus 3d lll revisited in $yba_2cu_3o_{7-\delta}$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 452, n. 1-2, p. 1–5, 2007. 27, 56, 58, 59, 156, 161, 163, 170, 259
- [11] JR, S. S.-S.; ALVARENGA, A.; VIEIRA, V.; SCHILLING, O. Experimental observation of two-dimensional fluctuation magnetization in the vicinity of T_c for low values of the magnetic field in deoxygenated $yba_2cu_3o_{7-x}$. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 1, p. 012509, 2006. 27, 156, 157, 170

- [12] FERREIRA, L. M. Efeitos de pressão nas flutuações termodinâmicas da condutividade elétrica de supercondutores de alta temperatura crítica. 2004. 27, 36, 42, 43, 51, 122, 123, 204, 205
- [13] VIEIRA, V.; DIAS, F.; SILVA, D. da; PUREUR, P.; SCHAF, J. Gaussian and critical fluctuations in the electrical conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with chemically introduced disorder. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S.l.], 2012. v. 391, n. 1, p. 012140. 27, 202, 203
- [14] JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; JÚNIOR, P. R.; SERBENA, F. C. Fluctuation Conductivity and Phase Separation in Polycrystalline $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductors. **Journal of superconductivity and novel magnetism**, Springer, v. 23, n. 2, p. 247, 2010. 27, 51, 205
- [15] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSI, S.; BEHNIA, K. Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Solid State Communications**, Elsevier, v. 113, n. 1, p. 23–27, 1999. 27, 44, 45, 50, 51, 52, 203, 204, 242
- [16] SALEM, A.; JAKOB, G.; ADRIAN, H. Normal and mixed state Hall effect in $(Hg_{0.9}Re_{0.1})Ba_2CaCu_2O_{6+\delta}$ fully textured HTSC films. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 415, n. 1-2, p. 62–68, 2004. 27, 69
- [17] SOBOCINSKI, P. d. A. **Estudo dos fenômenos de magnetotransporte em filmes finos de $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$ com diferentes concentrações de oxigênio**. Tese (Doutorado) — IF/UFRGS, 2014. 15, 22, 27, 28, 29, 68, 69, 70, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 202, 209, 210, 213, 216, 218, 219, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 229, 232, 243
- [18] LOPES, L. F. **Estudo experimental do pseudogap no supercondutor de alta temperatura crítica $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$** . Tese (Doutorado) — IF/UFRGS, 2018. 27, 28, 69, 70, 77, 129, 209, 210, 213, 216, 219, 222, 226, 234, 235, 236
- [19] CARRINGTON, A.; MACKENZIE, A.; LIN, C.; COOPER, J. Temperature dependence of the hall angle in single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical review letters**, APS, v. 69, n. 19, p. 2855, 1992. 27, 73, 74
- [20] VIEIRA, V.; DIAS, F.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Effects of divalent impurities on the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_7$ single crystals. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 404, n. 19, p. 3109–3112, 2009. 27, 51, 52, 203, 204, 205, 242
- [21] COSTA, R. M. Flutuações na Magnetocondutividade de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica. 1998. 27, 205

- [22] AZAMBUJA, P. d.; JÚNIOR, P. R.; JURELO, A. R.; MENEGOTTO, R. Conductivity fluctuations of polycrystalline Ag-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Brazilian Journal of Physics**, SciELO Brasil, v. 40, n. 2, p. 195–200, 2010. 27, 51, 204, 205, 242
- [23] VIEIRA, V.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Effects of Zn and Mg in Cu sites of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals on the resistive transition, fluctuation conductivity, and magnetic irreversibilities. **Physical Review B**, APS, v. 66, n. 22, p. 224506, 2002. 27, 107, 108, 142, 168, 186, 187, 190, 193, 202, 203, 205, 242, 244
- [24] CASTRO, H.; DEUTSCHER, G. Anomalous Fermi liquid behavior of overdoped high- T_c superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 70, n. 17, p. 174511, 2004. 27, 28, 69, 70, 71, 74, 80, 93, 94, 209, 212, 219, 224, 226, 237
- [25] GALVIS, J.; CASTRO, H.; FARBER, E. Anomalous transport properties in superconducting overdoped ybco thin films. **Microelectronics journal**, Elsevier, v. 39, n. 11, p. 1385–1387, 2008. 28, 69, 70
- [26] DORIA, M. M.; GUBERNATIS, J.; RAINER, D. Virial theorem for Ginzburg-Landau theories with potential applications to numerical studies of type-II superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 39, n. 13, p. 9573, 1989. 28, 61, 62, 170, 171, 174, 241
- [27] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GHIVELDER, L.; CAMPÁ, J.; RASINES, I. Gaussian, three-dimensional- X Y , and lowest-Landau-level scalings in the low-field fluctuation magnetoconductivity of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. **Physical Review B**, APS, v. 56, n. 17, p. 10836, 1997. 28, 49, 50, 168, 193, 195
- [28] TINHHAM, M. **Introduction to superconductivity**. [S.l.]: Courier Corporation, 2004. 31, 32, 34, 35, 38, 39, 40, 42, 65, 80, 86, 87, 183, 245, 246, 247, 248, 250
- [29] CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high- T_c materials**. [S.l.]: World Scientific, 1992. 31, 81, 82, 83, 84, 135, 239
- [30] PASCOLATI, M. C. V. Dinâmica de vórtices em filmes finos supercondutores de superfície variável. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2010. 32
- [31] FISHER, D. S.; FISHER, M. P.; HUSE, D. A. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 43, n. 1, p. 130, 1991. 13, 33

- [32] LIU, L. **Bi/Ni: Estudo Nanoestrutural/Analítico por Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução**. Tese (Doutorado) — PUC-Rio, 2017. 33
- [33] PUREUR, P. Supercondutividade: cem anos de desafios. **Revista USP**, n. 92, p. 142–156, 2012. 34
- [34] GINZBURG, V. Vl ginzburg and ld landau, j. exptl. theoret. phys.(ussr) 20, 1064 (1950). **J. Exptl. Theoret. Phys.(USSR)**, v. 20, p. 1064, 1950. 34, 245
- [35] LAWRENCE, W.; DONIACH, S. Low temperature physics. p. 361, 1970. 40, 47, 48, 249
- [36] LARKIN, A.; VARLAMOV, A. Fluctuation phenomena in superconductors. In: **Superconductivity**. [S.l.]: Springer, 2008. p. 369–458. 42, 44, 46, 47, 48, 49, 204, 248
- [37] FETTER, A.; HOHENBERG, P. Superconductivity. **RD Parks**, ed, v. 2, 1969. 42
- [38] FISHER, D. S.; FISHER, M. P. A.; HUSE, D. A. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 43, n. 1, p. 130–159, Jan 1991. 42, 55
- [39] GINZBURG, V. Some remarks on phase transitions of the second kind and the microscopic theory of ferroelectric materials. **Soviet Phys. Solid State**, v. 2, p. 1824–1834, 1961. 42, 43
- [40] ASLAMAZOV, L.; LARKIN, A. **Effect of fluctuations on the properties of a superconductor above the critical temperature**. [S.l.]: World Scientific, 1996. 23–28 p. 44, 45, 46, 47, 203, 204
- [41] VIEIRA, V. d. N. Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. 2004. 45, 122, 123, 124, 125, 126, 135, 138, 142, 145, 150, 193, 205
- [42] GINZBURG, V. L. Superfluidity and superconductivity in the Universe. **Journal of Statistical Physics**, Springer, v. 1, n. 1, p. 3–24, 1969. 45
- [43] MAKI, K.; THOMPSON, R. Fluctuation conductivity of high- T_c superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 39, n. 4, p. 2767, 1989. 47
- [44] POMAR, A.; RAMALLO, M. V.; MOSQUEIRA, J.; TORRÓN, C.; VIDAL, F. Fluctuation-induced in-plane conductivity, magnetoconductivity, and diamagnetism of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ single crystals in weak magnetic fields. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 10, p. 7470, 1996. 47

- [45] OVEREND, N.; HOWSON, M. A.; LAWRIE, I. D. 3D X-Y scaling of the specific heat of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. **Physical review letters**, APS, v. 72, n. 20, p. 3238, 1994. 49, 59, 162
- [46] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSI, S.; BEHNIA, K. Fluctuation magnetoconductivity in $YBa_2Cu_3O_7$: Gaussian, three-dimensional X Y, beyond three-dimensional X Y, and lowest-Landau-level scaling. **Physical Review B**, APS, v. 64, n. 21, p. 214513, 2001. 20, 49, 50, 51, 168, 169, 202, 203, 204, 244
- [47] LOBB, C. Critical fluctuations in high-T c superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 36, n. 7, p. 3930, 1987. 24, 49, 58, 251, 252, 253, 254
- [48] GUILLOU, J. L.; ZINN-JUSTIN, J. Critical exponents from field theory. **Physical Review B**, APS, v. 21, n. 9, p. 3976, 1980. 49
- [49] HNEDA, M. L.; BERCHON, L. da S.; PUREUR, P.; VIEIRA, V. das N.; JAECKEL, S. T.; DIAS, F. T.; COSTA, R. M. Possible weakly first-order superconducting transition induced by magnetic excitations in the YBCO system: A fluctuation conductivity study. **Physics letters A**, Elsevier, v. 381, n. 14, p. 1255–1260, 2017. 51, 190, 203, 206, 207, 208
- [50] JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; ANDRADE, A. de; JÚNIOR, P.; CRUZ, G. da; LOPES, C. S.; SANTOS, M. d.; SOUSA, W. de. Analysis of fluctuation conductivity of polycrystalline $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Brazilian Journal of Physics**, SciELO Brasil, v. 39, n. 4, p. 667–672, 2009. 51, 52, 205
- [51] JURELO, A. R.; JR, P. R.; COSTA, R. M. FLUCTUATION-INDUCED CONDUCTIVITY OF POLYCRYSTALLINE $Er_{1-x}Tb_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ SUPERCONDUCTORS. **Modern Physics Letters B**, World Scientific, v. 23, n. 11, p. 1367–1375, 2009. 51, 205
- [52] JAECKEL, S. T.; FERREIRA, L. M. Estudo dos Efeitos de Pressão Hidrostática nas Propriedades Elétricas dos Supercondutores $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Universidade Federal de Pelotas, 2011. 17, 51, 116, 122, 123, 206
- [53] HALPERIN, B.; LUBENSKY, T.; MA, S.-k. First-order phase transitions in superconductors and smectic-A liquid crystals. **Physical Review Letters**, APS, v. 32, n. 6, p. 292, 1974. 51, 52, 206
- [54] FERREIRA, A. S.; CONTINENTINO, M. A.; MARINO, E. C. Quantum corrections to the phase diagram of heavy-fermion superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 70, n. 17, p. 174507, 2004. 52

- [55] HINKOV, V.; BOURGES, P.; PAILHES, S.; SIDIS, Y.; IVANOV, A.; FROST, C.; PERRING, T.; LIN, C.; CHEN, D.; KEIMER, B. Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor. **Nature Physics**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 11, p. 780, 2007. 52
- [56] VARMA, C. Theory of the pseudogap state of the cuprates. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 15, p. 301–317, 2006. 52, 235, 236
- [57] GINSBERG, D. M. **Physical properties of high temperature superconductors V**. [S.l.]: World Scientific, 1996. 13, 53, 54, 55, 56, 59, 79, 86, 150, 163, 179, 183, 253
- [58] WELP, U.; KWOK, W.; CRABTREE, G.; VANDERVOORT, K.; LIU, J. Magnetic measurements of the upper critical field of YBaCuO single crystals. **Physical Review Letters**, APS, v. 62, n. 16, p. 1908, 1989. 13, 54, 86, 138, 150, 152, 181, 183, 239, 241
- [59] LI, Q.; SUENAGA, M.; GU, G.; KOSHIZUKA, N. Angular dependence of the fluctuations-induced magnetization of single-crystalline $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ near T_c . **Physical Review B**, APS, v. 50, n. 9, p. 6489, 1994. 14, 55, 150
- [60] LI, Q.; SHIBUTANI, K.; SUENAGA, M.; SHIGAKI, I.; OGAWA, R. Critical fluctuations in the magnetization of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ near H_{C2} line. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 13, p. 9877, 1993. 55
- [61] ULLAH, S.; DORSEY, A. T. Effect of fluctuations on the transport properties of type-II superconductors in a magnetic field. **Physical Review B**, APS, v. 44, n. 1, p. 262, 1991. 55
- [62] TEŠANOVIĆ, Z.; ANDREEV, A. Thermodynamic scaling functions in the critical region of type-II superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 6, p. 4064, 1994. 56, 59, 60, 163
- [63] PIERSON, S. W.; VALLS, O. T.; TEŠANOVIĆ, Z.; LINDEMANN, M. A. Three-dimensional lowest-Landau-level theory applied to $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ magnetization and specific heat data: Implications for the critical behavior in the H-T plane. **Physical Review B**, APS, v. 57, n. 14, p. 8622, 1998. 56, 162, 163, 183
- [64] JR, S. S.-S.; GHIVELDER, L.; ALVARENGA, A.; JR, J. P.; LUO, H.; WANG, Z.; WEN, H.-H. Superconducting fluctuations in the reversible magnetization of the iron-pnictide $Ba_{1-x}K_xFeAs_2$. **Physical Review B**, APS, v. 80, n. 1, p. 014518, 2009. 56, 150, 163, 164

- [65] ROULIN, M.; JUNOD, A.; WALKER, E. Scaling behavior of the derivatives of the specific heat of $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ at the superconducting transitions up 16 tesla. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 260, n. 3-4, p. 257–272, 1996. 56
- [66] GINSBERG, D. M. **Physical properties of high temperature superconductors III**. [S.l.]: World Scientific, 1992. 56, 60
- [67] TEŠANOVIĆ, Z.; XING, L. Critical fluctuations in strongly type-II quasi-two-dimensional superconductors. **Physical review letters**, APS, v. 67, n. 19, p. 2729, 1991. 56
- [68] TEŠANOVIĆ, Z.; XING, L.; BULAEVSKII, L.; LI, Q.; SUENAGA, M. Critical fluctuations in the thermodynamics of quasi-two-dimensional type-II superconductors. **Physical review letters**, APS, v. 69, n. 24, p. 3563, 1992. 56
- [69] GERHARDTS, R. R. Precursor diamagnetism in layered and isotropic superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 9, n. 7, p. 2945, 1974. 19, 56, 57, 150, 163, 165
- [70] KLEMM, R. A.; BEASLEY, M.; LUTHER, A. Fluctuation-induced diamagnetism in dirty three-dimensional, two-dimensional, and layered superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 8, n. 11, p. 5072, 1973. 14, 56, 57, 163
- [71] PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores: Parte I: Supercondutividade**. [S.l.]: Instituto de Física - UFRGS, 2004. 57
- [72] SALAMON, M.; SHI, J.; OVEREND, N.; HOWSON, M. XY-like critical behavior of the thermodynamic and transport properties of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ in magnetic fields near T_C . **Physical Review B**, APS, v. 47, n. 9, p. 5520, 1993. 58, 59, 61, 162, 253
- [73] TONINO, S. U. et al. Flutuações termodinâmicas em supercondutores: confronto entre o modelo XY 3D e a descrição baseada nos níveis de Landau. [sn], 2000. 22, 58, 153, 156, 253, 255, 256, 257, 258, 259
- [74] WALSTEDT, R.; BELL, R.; SCHNEEMEYER, L.; WASZCZAK, J.; JR, W. W.; DUPREE, R.; GENCTEN, A. Critical Fluctuations and pinning effects on the vortex transport in superconducting $Y - Ba - Cu - O$ single crystals. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 14, p. 10646, 1993. 59
- [75] CHESTER, G. Difference between normal and superconducting states of a metal. **Physical Review**, APS, v. 103, n. 6, p. 1693, 1956. 61

- [76] MAIER, T. A.; JARRELL, M.; MACRIDIN, A.; SLEZAK, C. Kinetic energy driven pairing in cuprate superconductors. **Physical review letters**, APS, v. 92, n. 2, p. 027005, 2004. 61
- [77] DEUTSCHER, G.; SANTANDER-SYRO, A. F.; BONTEMPS, N. Kinetic energy change with doping upon superfluid condensation in high-temperature superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 72, n. 9, p. 092504, 2005. 61
- [78] YANASE, Y.; OGATA, M. Kinetic energy, condensation energy, optical sum rule and pairing mechanism in high-Tc cuprates. **Journal of the Physical Society of Japan**, The Physical Society of Japan, v. 74, n. 5, p. 1534–1543, 2005. 61
- [79] MOLEGRAAF, H.; PRESURA, C.; MAREL, D. V. D.; KES, P.; LI, M. Superconductivity-induced transfer of in-plane spectral weight in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 295, n. 5563, p. 2239–2241, 2002. 61
- [80] DORIA, M. M. The kinetic energy of the condensate in the presence of an external applied. **Journal of superconductivity and novel magnetism**, Springer, v. 22, n. 3, p. 235–238, 2009. 61, 65
- [81] ABRIKOSOV, A. A. On the magnetic properties of superconductors of the second group. **Sov. Phys. JETP**, v. 5, p. 1174–1182, 1957. 14, 62, 65, 66
- [82] VIEIRA, V. d. N.; MENDONÇA, A.; DIAS, F. T.; SILVA, D. da; PUREUR, P.; SCHAF, J.; HNEDA, M. L.; MESQUITA, F. Effects of hole doping and chemical pressure on the average superconducting kinetic energy of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S.l.], 2014. v. 568, n. 2, p. 022049. 63, 64, 174, 182
- [83] PEÑA, J.; MARTÍNEZ, D.; VARGAS, C. P.; CUNHA, A.; PIMENTEL, J.; PUREUR, P. Magnetic Measurements and Kinetic Energy of the Superconducting Condensate in $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Brazilian Journal of Physics**, Springer, v. 43, n. 1-2, p. 22–27, 2013. 63, 64, 66, 174, 179, 182, 241
- [84] ALMEIDA, M. L. de; PUREUR, P.; DIAS, F. T.; VIEIRA, V. das N. Kinetic energy density induced by high magnetic fields in a bi-2212 single crystal. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Springer, v. 28, n. 2, p. 411–414, 2015. 63, 64, 174, 182
- [85] PEÑA, J.; FREITAS, O.; PUREUR, P. Field induced kinetic energy density in $YBa_2Cu_3O_x$ single crystals. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, Springer, v. 28, n. 2, p. 407–410, 2015. 20, 63, 64, 182, 183, 184, 185

- [86] DORIA, M. M.; JR, S. S.-S.; OLIVEIRA, I. D.; GHIVELDER, L.; BRANDT, E. Average kinetic energy of the superconducting state. **Physical Review B**, APS, v. 65, n. 14, p. 144509, 2002. 64
- [87] PACHECO, J. P. P. Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas supercondutores $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ e $Ba(Fe_{1-x}Co_x)_2As_2$. 2012. 14, 65, 66, 174, 179, 181, 241
- [88] JR, S. S.-S.; DORIA, M. M.; ALVARENGA, A.; VIEIRA, V.; FARINAS, P.; SINNECKER, J. Average kinetic energy density of Cooper pairs above T_c in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$, and Nb. **Physical Review B**, APS, v. 76, n. 13, p. 132502, 2007. 65, 174, 188
- [89] ANNETT, J. F. **Superconductivity, superfluids and condensates**. [S.l.]: Oxford University Press, 2004. 180
- [90] KITTEL, C.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics**. [S.l.]: Wiley New York, 1976. 66, 67
- [91] MATSUDA, Y.; FUJIYAMA, A.; KOMIYAMA, S.; HIKAMI, S.; ARONOV, A.; TERASHIMA, T.; BANDO, Y. Superconducting fluctuation in the hall conductivity: An estimation of skew-scattering lifetime in $yba_2cu_3o_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 45, n. 9, p. 4901, 1992. 68, 69, 235
- [92] BERGMANN, G. The anomalous Hall effect. **PhT**, v. 32, n. 8, p. 25–30, 1979. 68, 69
- [93] ANDO, Y.; KURITA, Y.; KOMIYA, S.; ONO, S.; SEGAWA, K. Evolution of the hall coefficient and the peculiar electronic structure of the cuprate superconductors. **Physical review letters**, APS, v. 92, n. 19, p. 197001, 2004. 69, 70
- [94] VARMA, C.; LITTLEWOOD, P. B.; SCHMITT-RINK, S.; ABRAHAMS, E.; RUCKENSTEIN, A. Phenomenology of the normal state of Cu-O high-temperature superconductors. **Physical Review Letters**, APS, v. 63, n. 18, p. 1996, 1989. 69, 70
- [95] FORRO, L.; COOPER, J. Superconducting transition temperature vs. hole concentration in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ single crystals with varying stoichiometry. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 11, n. 1, p. 55, 1990. 69
- [96] FORRO, L.; MANDRUS, D.; KENDZIORA, C.; MIHALY, L.; REEDER, R. Hall-effect measurements on superconducting and nonsuperconducting copper-oxide-based metals. **Physical Review B**, APS, v. 42, n. 13, p. 8704, 1990. 69

- [97] PENNEY, T.; MOLNAR, S. V.; KAISER, D.; HOLTZBERG, F.; KLEINSASSER, A. Strongly anisotropic electrical properties of single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 38, n. 4, p. 2918, 1988. 69
- [98] CHIEN, T.; WANG, Z.; ONG, N. Effect of Zn impurities on the normal-state Hall angle in single-crystal $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$. **Physical review letters**, APS, v. 67, n. 15, p. 2088, 1991. 69, 106
- [99] SEGAWA, K.; ANDO, Y. Intrinsic hall response of the cu_2 planes in a chain-plane composite system of $yba_2cu_3o_y$. **Physical Review B**, APS, v. 69, n. 10, p. 104521, 2004. 22, 24, 69, 70, 76, 185, 216, 220, 221, 222, 223
- [100] MOSHCHALKOV, V. Transport phenomena and magnetic susceptibility of highly correlated charge carriers in heavy fermion and high- t_c compounds. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 163, n. 1-3, p. 59–62, 1990. 71
- [101] FIORY, A. T.; GRADER, G. Extraordinary hall effect in $yba_2cu_3o_{7-\delta}$ superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 38, n. 13, p. 9198, 1988. 71
- [102] JUNIOR, J. L. P. Efeito hall extraordinário no supercondutor magnético $rusr_2gdcu_2o_8$. 2007. 72, 209, 213
- [103] STOJKOVIC-ACUTE, B. P.; PINES, D. Theory of the longitudinal and hall conductivities of the cuprate superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 55, n. 13, p. 8576, 1997. 73
- [104] CAMPUZANO, J.; JENNINGS, G.; FAIZ, M.; BEAULAIGUE, L.; VEAL, B.; LIU, J.; PAULIKAS, A.; VANDERVOORT, K.; CLAUS, H.; LIST, R. et al. Fermi surfaces of $yba_2cu_3o_{6.9}$ as seen by angle-resolved photoemission. **Physical review letters**, APS, v. 64, n. 19, p. 2308, 1990. 73
- [105] ANDERSEN, O.; JEPSEN, O.; LIECHTENSTEIN, A.; MAZIN, I. Plane dimpling and saddle-point bifurcation in the band structures of optimally doped high-temperature superconductors: A tight-binding model. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 6, p. 4145, 1994. 73
- [106] BOK, J.; BOUVIER, J. Transport properties of electrons and holes in a cu_2 layer doped by field effect. **arXiv preprint cond-mat/0203128**, 2002. 74
- [107] SUZUKI, M. Hall coefficients and optical properties of $la_{2-x}sr_xcu_4$ single-crystal thin films. **Physical Review B**, APS, v. 39, n. 4, p. 2312, 1989. 74

- [108] HWANG, H.; BATLOGG, B.; TAKAGI, H.; KAO, H.; KWO, J.; CAVA, R.; KRAJEWSKI, J.; JR, W. P. Scaling of the temperature dependent hall effect in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. **Physical review letters**, APS, v. 72, n. 16, p. 2636, 1994. 74
- [109] LEBOEUF, D.; DOIRON-LEYRAUD, N.; VIGNOLLE, B.; SUTHERLAND, M.; RAMSHAW, B.; LEVALLOIS, J.; DAOU, R.; LALIBERTÉ, F.; CYR-CHOINIERE, O.; CHANG, J. et al. Lifshitz critical point in the cuprate superconductor $YBa_2Cu_3O_y$ from high-field hall effect measurements. **Physical Review B**, APS, v. 83, n. 5, p. 054506, 2011. 76
- [110] FISCHER, O.; KUGLER, M.; MAGGIO-APRILE, I.; BERTHOD, C.; RENNER, C. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 79, n. 1, p. 353, 2007. 79, 229
- [111] VARMA, C. Theory of the pseudogap state of the cuprates. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 15, p. 155113, 2006. 80
- [112] TIMUSK, T.; STATT, B. The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, v. 62, n. 1, p. 61, 1999. 80
- [113] ALLOUL, H.; BOBROFF, J.; GABAY, M.; HIRSCHFELD, P. Defects in correlated metals and superconductors. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 81, n. 1, p. 45, 2009. 80, 81, 83, 84
- [114] ANDRESEN, P. H.; FJELLVÅG, H.; KAREN, P.; KJEKSHUS, A. Substitution for copper in $YBa_2Cu_3O_{9-d}$ by 3d- and pre-transition metals. **Acta Chemica Scandinavica**, Munksgaard Forlag, v. 45, p. 698–708, 1991. 80, 81, 103, 104
- [115] YONG, Z.; HAN, Z.; QIRUI, Z. Effects of substitution in different atomic sites in superconducting $YBa_2Cu_3O_7$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 162, p. 47–48, 1989. 80
- [116] CIEPLAK, M. Z.; XIAO, G.; CHIEN, C.; STALICK, J.; RHYNE, J. Unexpected effects of gold on the structure, superconductivity, and normal state of $YBa_2Cu_3O_7$. **Applied physics letters**, American Institute of Physics, v. 57, n. 9, p. 934–936, 1990. 81, 95, 98, 100
- [117] WU, M.-K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y.; CHU, a. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, APS, v. 58, n. 9, p. 908, 1987. 81, 83

- [118] CHAMEKH, S.; BOUABELLOU, A. The Effects of Magnetic Dopant on the Structural and Electrical Properties in Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Ceramic. **Advances in Chemical Engineering and Science**, Scientific Research Publishing, v. 8, n. 01, p. 1, 2018. 81, 94
- [119] BENO, M.; SODERHOLM, L.; CAPONE, D.; HINKS, D.; JORGENSEN, J.; GRACE, J.; SCHULLER, I. K.; SEGRE, C.; ZHANG, K. Structure of the single-phase high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Applied physics letters**, AIP, v. 51, n. 1, p. 57–59, 1987. 15, 82, 83, 135, 239
- [120] JUNIOR, L. C. **Obtençã e caracterizaçã de perovskitas supercondutoras monocristalinas de $Y_xPr_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\sigma}$ dopadas por Fe, Ni, Ga e Zn**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Sã Carlos, 2009. 82
- [121] SHEAHEN, T. **Introduction to high-temperature superconductivity**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1994. 83
- [122] JORGENSEN, J. D.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A. P.; NOWICKI, L. J.; CRABTREE, G. W.; CLAUS, H.; KWOK, W. K. Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, APS, v. 41, n. 4, p. 1863–1877, Feb 1990. 83
- [123] TALLON, J.; BERNHARD, C.; SHAKED, H.; HITTERMAN, R.; JORGENSEN, J. Generic superconducting phase behavior in high- T_C cuprates: T_C variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 51, n. 18, p. 12911, 1995. 16, 84, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 138, 142, 210, 239
- [124] LIANG, R.; BONN, D.; HARDY, W. Evaluation of c plane hole doping in $yba_2cu_3o_{6+x}$ single crystals. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 18, p. 180505, 2006. 84, 85
- [125] FRIEDMANN, T.; RABIN, M.; GIAPINTZAKIS, J.; RICE, J.; GINSBERG, D. Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a - b plane of twin-free, single-crystal, superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 42, n. 10, p. 6217, 1990. 85, 86
- [126] TOMIMOTO, K.; TERASAKI, I.; RYKOV, A.; MIMURA, T.; TAJIMA, S. Impurity effects on the superconducting coherence length in Zn-or Ni-doped $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ single crystals. **Physical Review B**, APS, v. 60, n. 1, p. 114, 1999. 86, 103, 107, 138, 164, 183, 189, 239
- [127] BATLOGG, B. Physical properties of high- T_C superconductors. **Aalam Al-Zarra**, p. 30–40, 1994. 86

- [128] SEDKY, A.; GUPTA, A.; AWANA, V.; NARLIKAR, A. Structural and superconducting properties of $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with $0.50 > x > 0.00$. **Physical Review B**, APS, v. 58, n. 18, p. 12495, 1998. 87, 88, 92, 93, 142
- [129] ZHAO, Y.; HE, Z.; LUO, Y.; GAWALEK, W. The structure and superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ coatings on YSZ single crystal substrate. **Physica C Superconductivity**, Elsevier, v. 415, n. 4, p. 197–202, 2004.
- [130] LAVAL, J.; ORLOVA, T. Effect of Ca doping on microstructural and superconducting properties of $D_yBa_2Cu_3O_{7-\delta}Ca_z$ ($0 < z < 0.2$) ceramics. **Superconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 16, n. 10, p. 1139, 2003. 87
- [131] SCHLACHTER, S.; FIETZ, W.; GRUBE, K.; WOLF, T.; OBST, B.; SCHWEISS, P.; KLASER, M. The effect of chemical doping and hydrostatic pressure on T_c of $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ single crystals. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 328, n. 1-2, p. 1–13, 1999. 16, 87, 88, 90, 91, 92, 142, 211
- [132] CHEN, C.; WONDRE, F.; CHOWDHURY, A.; HODBY, J.; RYAN, J. Crystal growth and superconducting properties of $(Y, Ca)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ with BaF₂ additive. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 341, p. 589–592, 2000. 21, 87, 88, 89, 135, 210, 211, 239
- [133] BUCKLEY, R.; POOKE, D.; TALLON, J.; PRESLAND, M.; FLOWER, N.; STAINES, M.; JOHNSON, H.; MEYLAN, M.; WILLIAMS, G.; BOWDEN, M. Ca-and La-substitution in $YBa_2Cu_3O_{7-\xi}$, $Y_2Ba_4Cu_7O_{15-\xi}$ and $YBa_2Cu_4O_8$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 174, n. 4-6, p. 383–393, 1991. 87
- [134] ZENNER, T.; PELZER, H.; OBST, B.; BUTTNER, J.; SCHWEISS, P.; WOLF. Electronic transport and specific heat of Ca-doped $YBa_2Cu_3O_x$ single crystals. **Journal of Low Temperature Physics**, Springer, v. 105, n. 3-4, p. 909–914, 1996. 87
- [135] GREAVES, C.; SLATER, P. The structural effects of Na and Ca substitutions on the Y site in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Superconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 2, n. 1, p. 5, 1989. 87
- [136] SINGH, S. K.; HUSAIN, M.; AWANA, V. Structure and Charge-Transfer Mechanism in $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\xi}$ Through Direct Doping. **Journal of superconductivity and novel magnetism**, Springer, v. 25, n. 6, p. 1701–1706, 2012. 87

- [137] BÖTTGER, G.; MANGELSCHOTS, I.; KALDIS, E.; FISCHER, P.; KRÜGER, C.; FAUTH, F. The influence of Ca doping on the crystal structure and superconductivity of orthorhombic. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 8, n. 45, p. 8889, 1996. 87, 92
- [138] AWANA, V.; TULAPURKAR, A.; MALIK, S.; NARLIKAR, A. Role of calcium in enhancing the superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 50, n. 1, p. 594, 1994. 87
- [139] AWANA, V.; NARLIKAR, A. Role of calcium in suppressing the superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 9, p. 6353, 1994. 87, 135, 239
- [140] FISHER, B.; GENOSSAR, J.; KUPER, C.; PATLAGAN, L.; REISNER, G.; KNIZHNIK, A. Effects of substituting calcium for yttrium on the properties of $yba_2cu_3o_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 47, n. 10, p. 6054, 1993. 87
- [141] BERNHARD, C.; TALLON, J. Thermoelectric power of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: Contributions from CuO 2 planes and CuO chains. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 14, p. 10201, 1996. 16, 92, 138, 142, 239
- [142] MASUI, T.; URAIKE, Y.; NAGASAO, K.; TAJIMA, S. The change of anisotropy by Zn or Ca substitution in YBCO single crystals. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S.l.], 2009. v. 150, n. 5, p. 052152. 94
- [143] TOKURA, Y.; TORRANCE, p. J.; HUANG, T.; NAZZAL, A. Broader perspective on the high-temperature superconducting $YBa_2Cu_3O_y$ system: The real role of the oxygen content. **Physical Review B**, APS, v. 38, n. 10, p. 7156, 1988. 94, 95
- [144] SINGHAL, R. K. How the substitution of Zn for Cu destroys superconductivity in YBCO system? **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 495, n. 1, p. 1–6, 2010. 95
- [145] YANG, C.; MOODENBAUGH, A.; WANG, Y.; XU, Y.; HEALD, S.; WELCH, D.; SUENAGA, M.; FISCHER, D.; PENNER-HAHN, J. X-ray absorption near-edge studies of substitution for Cu in $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ (M= Fe, Co, Ni, and Zmaedan). **Physical Review B**, APS, v. 42, n. 4, p. 2231, 1990. 95, 104, 105
- [146] TERZIOGLU, R.; AYDIN, G.; KOC, N. S.; TERZIOGLU, C. Investigation of the structural, magnetic and electrical properties of the au doped ybco superconductors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 30, n. 3, p. 2265–2277, 2019. 95

- [147] XIAO, G.; CIEPLAK, M.; MUSSER, D.; GAVRIN, A.; STREITZ, F.; CHIEN, C.; RHYNE, J.; GOTAAS, J. Significance of plane versus chain sites in high-temperature oxide superconductors. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 332, n. 6161, p. 238, 1988. 95, 104
- [148] RENEVIER, H.; HODEAU, J.; FOURNIER, T.; BORDET, P.; MAREZIO, M. Gold effect on chemical bonding in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Au}_y)\text{O}_{6+x}$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 172, n. 1-2, p. 183–189, 1990. 95, 96, 97, 98
- [149] WONG-NG, W.; GAYLE, F. W.; KAISER, D. L.; WATKINS, S. F.; FRONCZEK, F. R. X-ray-diffraction study of a thermomechanically detwinned single crystal of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$. **Physical Review B**, APS, v. 41, n. 7, p. 4220, 1990. 95
- [150] HEPP, A.; GAIER, J.; POUCH, J.; HAMBOURGER, P. Structural chemistry of Au (iii)-substituted $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Journal of Solid State Chemistry**, Elsevier, v. 74, n. 2, p. 433–437, 1988. 95, 96, 98, 135, 239
- [151] HUONG, C. N. V.; NICOLAS, M.; DUBON, A.; HINNEN, C. Superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{Au}}$ composites. **Journal of materials science**, Springer, v. 28, n. 23, p. 6418–6426, 1993. 95
- [152] WELP, U.; FLESHLER, S.; KWOK, W.; KLEMM, R.; VINOKUR, V.; DOWNEY, J.; VEAL, B.; CRABTREE, G. Effects of gold impurities on the superconducting fluctuations and the upper critical field of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. **Physical review B**, APS, v. 47, n. 18, p. 12369, 1993. 97, 99, 138, 152, 161, 186, 187, 239
- [153] CLAUS, H.; YANG, S.; VISWANATHAN, H.; CRABTREE, G.; DOWNEY, J.; VEAL, B. Comparison of Au-free versus Au-doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: overdoping and oxygen mobility. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, Elsevier, v. 213, n. 1-2, p. 185–189, 1993. 97, 99, 186, 187
- [154] STOREY, B.; KIRK, M.; MARKS, L. TEM imaging of clustered Au substitutional impurities in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 246, n. 1-2, p. 46–54, 1995. 97, 99, 186, 188
- [155] IKUTA, H.; GINSBERG, D. Effect of gold doping on the superconducting critical temperature and transition width in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_\delta$ (YBCO). **Journal of superconductivity**, Springer, v. 9, n. 2, p. 259–261, 1996. 16, 97, 99, 188
- [156] BRINGLEY, J.; CHEN, T.-M.; AVERILL, B.; WONG, K.; POON, S. Synthesis and characterization of $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-\delta}$ (M= Co, Ni): Crystal symmetry,

- superconductivity, and the role of oxygen. **Physical Review B**, APS, v. 38, n. 4, p. 2432, 1988. 100, 101
- [157] ADRIAN, H.; NIELSEN, S. Effect of nickel impurities on superconductivity and electrical resistivity of the high- T_c superconductor $Ba_2YCu_3O_7$. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 5, n. 3, p. 265, 1988. 100, 101, 102, 103
- [158] TARASCON, J. M.; GREENE, L. H.; BARBOUX, P.; MCKINNON, W. R.; HULL, G.; ORLANDO, T. P.; DELIN, K. A.; FONER, S.; EJ, M. J. $3d$ -metal doping of the high-temperature superconducting perovskites La-Sr-Cu-O and Y-Ba-Cu-O. **Physical Review B**, APS, v. 36, n. 16, p. 8393, 1987. 100, 101, 102, 103
- [159] HOFFMAN, S.; CASTRO, M.; FOLLIS, G.; DURBIN, S. X-ray-diffraction determination of the ni-dopant site in single-crystal $yba_2cu_3o_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 17, p. 12170, 1994. 100
- [160] LI, P.; CHEN, Z.; LI, S.; LU, H.; ZHANG, J.; GAO, L. Shift characteristics of Ni ion distribution in Y-123 superconductors. **International Journal of Modern Physics B**, World Scientific, v. 22, n. 05, p. 529–538, 2008. 100, 101
- [161] HOMES, C. C.; SONG, Q.; CLAYMAN, B.; BONN, D.; LIANG, R.; HARDY, W. N. Effects of Ni doping on the optical conductivity of $YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_3O_{6.95}$. **Spectroscopic Studies of Superconductors**, v. 2696, p. 101–107, 1996. 100, 138, 239
- [162] ADACHI, S.; ITOH, Y.; MACHI, T.; KANDYEL, E.; TAJIMA, S.; KOSHIZUKA, N. Control of T_c for Ni-substituted $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by annealing treatments. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 61, p. 4314–4318, Feb 2000. 101
- [163] XU, Y.; SABATINI, R.; MOODENBAUGH, A.; ZHU, Y.; SHYU, S.-G.; SUENAGA, M.; DENNIS, K.; MCCALLUM, R. Substitutions for Cu in $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ (M= Fe, Co, Al, Cr, Ni, and Zn). **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 169, n. 3-4, p. 205–216, 1990. 101
- [164] SENGUPTA, L.; ROUGHANI, B.; AUBEL, J.; SUNDARAM, S.; JOINER, W. Effect of substitutional doping on the 1.7 eV electronic transition of $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ for M= Co, Fe, Ni and Zn. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 175, n. 1-2, p. 17–26, 1991. 101
- [165] WESTERHOLT, K.; WÜLLER, H.; BACH, H.; STAUCHE, P. Influence of Ni, Fe, and Zn substitution on the superconducting and antiferromagnetic state of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 39, n. 16, p. 11680, 1989. 102, 105

- [166] WEI, P.; QI, Z. Q. Effect of Ni or Zn substitution on the electronic structure of $YBa_2Cu_3O_7$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 183, n. 1-3, p. 32–38, 1991. 102
- [167] GUPTA, R. P.; GUPTA, M. Effect of nickel and zinc substitutions on the electronic charge-density redistribution in a yba 2 cu 3 o 7 superconductor. **Physical Review B**, APS, v. 59, n. 5, p. 3381, 1999. 102, 185
- [168] XIAO, G.; CIEPLAK, M.; GAVRIN, A.; STREITZ, F.; CHIEN, C. High-temperature superconductivity in tetragonal perovskite structures: Is oxygen-vacancy order important? **Physical Review Letters**, APS, v. 60, n. 14, p. 1446, 1988. 103, 104, 105
- [169] ADACHI, S.; KASAI, S.; TANABE, K.; FUJIHARA, S.; KIMURA, T. Lowered T_c of $YBa_2(Cu, Zn)_3O_{7-\delta}$ by homogenizing procedure and annealing treatments. **Physica C**, Elsevier, v. 351, p. 323–328, 2001. 103
- [170] XIAO, G.; STREITZ, F.; GAVRIN, A.; DU, Y.; CHIEN, C. Effect of transition-metal elements on the superconductivity of Y-Ba-Cu-O. **Physical Review B**, APS, v. 35, n. 16, p. 8782, 1987. 104, 105
- [171] DUPREE, R.; GENCTEN, A.; PAUL, D. M. A 89Y NMR study of substitution for copper in $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_7$. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, Elsevier, v. 193, n. 1-2, p. 81–89, 1992. 104
- [172] ATA-ALLAH, S.; XU, Y.; HEIDEN, C. Effect of Zn doping on the superconductivity of $RBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-y}$ (R= Yb, Er, Y, Dy, Gd, Eu, Sm and Nd). **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 221, n. 1-2, p. 39–45, 1994. 104
- [173] MAEDA, H.; KOIZUMI, A.; BAMBIA, N.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.; IZUMI, F.; ASANO, H.; SHIMIZU, K.; MORIWAKI, H.; MARUYAMA, H.; KURODA, Y. et al. EXAFS and neutron diffraction studies of local and average structures for $YBa_2Cu_{2.8}Zn_{0.2}O_{7-\delta}$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 157, n. 3, p. 483–490, 1989. 104
- [174] KAKIHANA, M.; BÖRJESSON, L.; ERIKSSON, S. Raman scattering and X-ray diffraction in Ni and Zn substituted $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 162, p. 1251–1252, 1989. 104
- [175] SHIMAKAWA, Y.; KUBO, Y.; UTSUMI, K.; TAKEDA, Y.; TAKANO, M. The Effect of Annealing in High-Pressure Oxygen on $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$ (M= Co, Ni, Zn). **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 27, n. 6A, p. L1071, 1988. 104

- [176] JAYARAM, B.; AGARWAL, S.; RAO, C. N.; NARLIKAR, A. Anomalously large T_c depression by Zn substitution in Y-Ba-Cu-O. **Physical Review B**, APS, v. 38, n. 4, p. 2903, 1988. 104, 105
- [177] ROTH, G.; ADELMANN, P.; AHRENS, R.; BLANK, B.; BÜRKLE, H.; GOMPF, F.; HEGER, G.; HERVIEU, M.; NINDEL, M.; OBST, B. et al. Crystal structure and specific heat of $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$ ($x=0.01, x=0.9$). **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 162, p. 518–519, 1989. 104, 105
- [178] FISHER, R.; GORDON, J.; PHILLIPS, N. High- T_c Superconductors: Thermodynamic Properties. In: **Handbook of High-Temperature Superconductivity**. [S.l.]: Springer, 2007. p. 345–397.
- [179] HOWLAND, R.; GEBALLE, T. H.; LADERMAN, S. S.; FISCHER-COLBRIE, A.; SCOTT, M.; TARASCON, J.-M.; BARBOUX, P. Determination of dopant site occupancies in Cu-substituted $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by differential anomalous x-ray scattering. **Physical Review B**, APS, v. 39, n. 13, p. 9017, 1989. 104
- [180] SUPERCONDUCTIVITY, magnetism and oxygen nonstoichiometry of $Ba_2Y(Cu_{1-x}M_x)_3O_y$ ($M = Zn$ and Ni). 104
- [181] SAITO, Y.; NOJI, T.; ENDO, A.; HIGUCHI, N.; FUJIMOTO, K.; OIKAWA, T.; HATTORI, A.; FURUSE, K. High- T_c superconducting properties in $(Y_{1-x}Tl_x)Ba_2Cu_3O_{7-y}$, $Y(Ba_{1-x}K_x)_2Cu_3O_{7-y}$ and $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-y}$. **Physica C**, Elsevier, v. 148, n. 1-3, p. 336–338, 1987. 104
- [182] RAJAM, P. F.; SUBRAMANIAM, C.; KASIVISWANATHAN, S.; SRINIVASAN, R. Quasi-particle tunneling in zinc doped yttrium barium copper oxide. **Solid state communications**, Elsevier, v. 71, n. 6, p. 475–478, 1989. 105
- [183] TING, S.; GAO, Y.; JEE, C.; RAHMAN, S.; CROW, J.; MIHALISIN, T.; MYER, G.; PEREZ, I.; SALOMON, R.; SCHLOTTMANN, P. et al. Light heavy-fermions in Zn and Ni doped 123 Cu-O superconductors. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 163, n. 1-3, p. 227–230, 1990. 105
- [184] SONG, Q.; CLAYMAN, B.; GYGAX, S. Composition dependence of the far-infrared response of the superconducting alloys $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-\delta}$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 165, n. 3-4, p. 328–334, 1990. 105
- [185] PENG, N.; LIANG, W. On the distinct T_C decrease behaviours in Fe, Ni and Zn doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 233, n. 1-2, p. 61–66, 1994. 105

- [186] ANG, L.; XUENONG, Y.; XIAOSHAN, X.; QINGMING, Z.; BAIQIN, L.; WUMING, C.; YENING, W. Anelastic relaxation near T_c in Zn-substituted YBCO. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 337, n. 1-4, p. 285–287, 2000. 106
- [187] MOHANTA, A. **Superconducting order parameter fluctuation in doped and composite cuprate superconductors**. Tese (Doutorado), 2011. 106
- [188] POILBLANC, D.; SCALAPINO, D.; HANKE, W. Resonant impurity scattering in a strongly correlated electron model. **Physical review letters**, APS, v. 72, n. 6, p. 884, 1994. 106
- [189] MENDELS, P.; BOBROFF, J.; COLLIN, G.; ALLOUL, H.; GABAY, M.; MARUCCO, J.; BLANCHARD, N.; GRENIER, B. Normal-state magnetic properties of Ni and Zn substituted in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$: Hole-doping dependence. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 46, n. 5, p. 678, 1999. 106
- [190] MONTHOUX, P.; PINES, D. Spin-fluctuation-induced superconductivity and normal-state properties of $YBa_2Cu_3O_7$. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 6, p. 4261, 1994. 106
- [191] DAVIS, J. S. Impurity atoms on view in cuprates. **Materials Today**, v. 5, n. 4, p. 24 – 33, 2002. 106
- [192] JEE, C.-S.; NICHOLS, D.; KEBEDE, A.; RAHMAN, S.; CROW, J.; GONCALVES, A. P.; MIHALISIN, T.; MYER, G.; PEREZ, I.; SALOMON, R. et al. d-Hole localization and the suppression of superconductivity in $YBa_2(Cu_{1-x}Zn_x)_3O_{7-y}$. **Journal of Superconductivity**, Springer, v. 1, n. 1, p. 63–80, 1988. 106
- [193] ALLOUL, H.; MENDELS, P.; CASALTA, H.; MARUCCO, J.; ARABSKI, J. Correlations between magnetic and superconducting properties of Zn-substituted $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. **Physical review letters**, APS, v. 67, n. 22, p. 3140, 1991. 106
- [194] YEH, N.-C.; JIANG, W.; REED, D.; KRIPLANI, U.; HOLTZEBERG, F. Absence of magnetic pair breaking in Zn-doped $YBa_2Cu_3O_7$. **Physical Review B**, APS, v. 47, n. 10, p. 6146, 1993. 106
- [195] ZAGOULAEV, S.; MONOD, P.; JEGOUDEZ, J. Magnetic and transport properties of Zn-doped $YBa_2Cu_3O_7$ in the normal state. **Physical Review B**, APS, v. 52, n. 14, p. 10474, 1995. 106
- [196] YEH, N.-C. Recent advances in high-temperature superconductivity. **arXiv preprint cond-mat/0210656**, 2002. 106, 107

- [197] Añnas, J and Holm, W and Eltsev, Yu and Rapp, Ö. Increased phase-breaking scattering rate in Zn-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 53, n. 6, p. R3003, 1996. 107, 164
- [198] SEMBA, K.; MATSUDA, A.; ISHII, T. Normal and superconductive properties of Zn-substituted single-crystal $YBa_2(Cu_{1-x}Znx)_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 14, p. 10043, 1994. 107, 189
- [199] TIERNAN, W.; HALLOCK, R.; CHIEN, J.; GONG, B. Linear T_C depression in Mg-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 44, n. 9, p. 4661, 1991. 108, 109, 110
- [200] RAFFO, L.; CACIUFFO, R.; RINALDI, D.; LICCI, F. Effects of Mg doping on the superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ systems. **Superconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 8, n. 6, p. 409, 1995. 108, 109, 110, 111, 135, 138, 185, 239
- [201] FIGUERAS, J.; CARRILLO, A.; PUIG, T.; OBRADORS, X. Solubility Limit and Anisotropy Analysis of Mg Doping in Melt Textured $YBa_2(Cu_{1-x}Mg_x)_3O_{7-\delta}$. **Journal of Low Temperature Physics**, Springer, v. 117, n. 3-4, p. 873-877, 1999. 108, 109, 110, 111, 165
- [202] FIGUERA, J.; CARRILLO, A.; PUIG, T.; OBRADORS, X. In plane Mg doping in $YBa_2Cu_3O_7$: influence on the superconducting anisotropy. **Superconductor Science and Technology**, Springer, v. 13, n. 7, p. 1067, 2000. 108, 110
- [203] KEESTER, K. L.; HOUSLEY, R. M.; MARSHALL, D. B. Growth and characterization of large $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. **Journal of crystal growth**, Elsevier, v. 91, n. 3, p. 295-301, 1988. 113
- [204] LIN, C.; ZHOU, W.; LIANG, W.; SCHÖNHERR, E.; BENDER, H. Growth of large and untwinned single crystals of YBCO. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 195, n. 3-4, p. 291-300, 1992. 113
- [205] KAISER, D.; HOLTZBERG, F.; CHISHOLM, M.; WORGTON, T. Growth and microstructure of superconducting $YBa_2Cu_3O_x$ single crystals. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 85, n. 4, p. 593-598, 1987. 113
- [206] LOPES, L. F. Magnetecondutividade e flutuações termodinâmicas do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. 2014. 117, 193
- [207] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. et al. **Solid state physics**. [S.l.]: holt, rinehart and winston, new york London, 1976. 117

- [208] Google Developers. **Polarized Light Microscopy**. 2020. Disponível em: <https://www.microscopyu.com/techniques/polarized-light/polarized-light-microscopy>. Acesso em: 01 dezembro 2020. 118
- [209] OLDENBOURG, R. Polarized light microscopy: principles and practice. **Cold Spring Harbor Protocols**, Cold Spring Harbor Laboratory Press, v. 2013, n. 11, p. pdb-top078600, 2013. 118
- [210] DESIGN, Q. **Manual do MPMS/SQUID**. 1994. Http : [//www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/fundmanual.pdf](http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/fundmanual.pdf). 119, 120, 122
- [211] AGUIAR, A. P. OS EFEITOS DA DESORDEM QUÍMICA NA ENERGIA CINÉTICA DE CONDENSAÇÃO DOS PARES DE COOPER NO SUPERCONDUTOR $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. 2013. 121, 176, 181
- [212] MANUAL, P. R. O. U. Quantum design. **Part Number**, 2008. 126, 127
- [213] PIMENTEL, J. R. et al. Medidas de constante de hall e resistividade em função da temperatura: aplicação no gaas dopado com mn. [sn], 1978. 129, 213, 214, 226
- [214] POOLE, C. P.; DATTA, T.; FARACH, H. A. Copper oxide superconductors. 1988. 135, 189
- [215] TOMKOWICZ, Z.; STANEK, J.; SZYTULA, A.; BAJOREK, A.; BALANDA, M.; ŚCIESIŃSKA, E.; ŚCIESIŃSKI, J.; GUILLOT, M. Gold substitution and superconductivity in $yba_2cu_3o_{7-\delta}$: Au. **Journal of alloys and compounds**, Elsevier, v. 224, n. 2, p. 274–282, 1995. 138, 142, 239
- [216] XU, Y.; SUENAGA, M.; MOODENBAUGH, A.; PENG, J.; SHELTON, R. Critical magnetic fields (h_{c2} , h_{c1}) and k in $yba_2(cu_{0.98}m_{0.02})_{3o_{7+\delta}}$, $m = ni, al,$ and cu . **Physica C: Superconductivity and its Applications**, Elsevier, v. 162, p. 1627–1628, 1989. 150
- [217] LARBALESTIER, D.; GUREVICH, A.; FELDMANN, D. M.; POLYANSKII, A. High- t_c superconducting materials for electric power applications. In: **Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group**. [S.l.]: World Scientific, 2011. p. 311–320. 150
- [218] LEE, W. Magnetic measurements of the upper critical field, penetration depths, and irreversibility lines of the $YBa_2Cu_{3-x}Zn_x)_{7-\delta}$. **Journal of the Korean Physical Society**, APS, v. 27, n. 6, p. 714–717, 1994. 152, 181, 241

- [219] SON, M.; LEE, W. Scaling of the fluctuation conductivity for a $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_{7-\delta}$ single crystal. v. 29, p. 541–544, 01 1996. 152
- [220] CHOI, J. H.; PARK, J. N.; KIM, M. S.; LEE, S. I.; KIM, J. T.; LEE, W. Comparison of the magnetization behavior of Ni-and Co-doped $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-\delta}$ (M= Ni, Co) single crystals. **Journal of the Korean Physical Society**, v. 31, n. 1, p. 5–8, 1997. 152
- [221] LI, L.; WANG, Y.; KOMIYA, S.; ONO, S.; ANDO, Y.; GU, G.; ONG, N. Diamagnetism and Cooper pairing above T_c in cuprates. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 5, p. 054510, 2010. 156
- [222] WELP, U.; FLESHLER, S.; KWOK, W.; KLEMM, R.; VINOKUR, V.; DOWNEY, J.; VEAL, B.; CRABTREE, G. High-field scaling behavior of thermodynamic and transport quantities of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ near the superconducting transition. **Physical review letters**, APS, v. 67, n. 22, p. 3180, 1991. 156, 161, 162, 163, 170, 183
- [223] REY, R.; RAMOS-ÁLVAREZ, A.; MOSQUEIRA, J.; RAMALLO, M.; VIDAL, F. Comment on Diamagnetism and Cooper pairing above T_c in cuprates. **Physical Review B**, APS, v. 87, n. 5, p. 056501, 2013. 156
- [224] HOHENBERG, P. C.; HELFAND, E.; WERTHAMER, N. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{C2} . III Electron Spin and Spin-Orbit Effects. **Physical Review**, APS, v. 147, n. 1, p. 295, 1966. 164
- [225] PANAGOPOULOS, C.; COOPER, R. Effects of Zn doping on the anisotropic penetration depth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 18, p. R12 721–R12 724, 1996. 165
- [226] JEANDUPEUX, O.; SCHILLING, A.; OTT, H.; OTTERLO, A. V. Scaling of the specific heat and magnetization of $yba_2cu_3o_7$ in magnetic fields up to $7t$. **Physical Review B**, APS, v. 53, n. 18, p. 12475, 1996. 19, 167
- [227] THOULESS, D. Critical fluctuations of a type-ii superconductor in a magnetic field. **Physical Review Letters**, APS, v. 34, n. 15, p. 946, 1975. 167
- [228] BRAY, A. J. Superconductive specific-heat transition in a magnetic field. **Physical Review B**, APS, v. 9, n. 11, p. 4752, 1974. 167
- [229] PEÑA, J.; SILVA, R. da; PUREUR, P. Anisotropy of the field-induced kinetic energy density in bi2212. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 433, p. 79–83, 2014. 174

- [230] LOPES, L. F.; PEÑA, J. P.; TUMELERO, M. A.; SCHAF, J.; VIEIRA, V. N.; PUREUR, P. Effects of the pseudo-gap on the field-induced kinetic energy density of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 383, n. 21, p. 2519–2524, 2019. 174
- [231] VIEIRA, V. d. N.; MENDONÇA, A.; DIAS, F. T.; HNEDA, M. L.; PUREUR, P.; SCHAF, J.; MESQUITA, F. Effects of Ca and Sr chemical doping on the average superconducting kinetic energy of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S.l.], 2015. v. 592, n. 1, p. 012062. 174, 182
- [232] DORIA, M. M.; JR, S. S.-S. Fluctuations above T_C and kinetic energy of Cooper pairs in $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$ and $\text{Pb}_{0,55}\text{In}_{0,45}$. **Physical Review B**, APS, v. 78, n. 13, p. 134527, 2008. 176
- [233] ONG, N. Physical properties of high-temperature superconductors ii, ed. **DM Ginsberg (WorldScientific, Singapore 1990)**, 1990. 185
- [234] MAHAJAN, A.; ALLOUL, H.; COLLIN, G.; MARUCCO, J. Y 89 nmr probe of Zn induced local moments in $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-y}\text{Zn}_y)\text{O}_{6+x}$. **Physical review letters**, APS, v. 72, n. 19, p. 3100, 1994. 185
- [235] VYAS, A.; LAM, C.; SHEN, L. Thermal excitation measured by resistivity measurement on the Mg-doped high temperature superconductors. **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 341, p. 935–936, 2000. 185
- [236] YEH, N.-C.; CHEN, C.-T.; HAMMERL, G.; MANNHART, J.; SCHMEHL, A.; SCHNEIDER, C. W.; SCHULZ, R. R.; TAJIMA, S.; YOSHIDA, K.; GARRIGUS, D. et al. Evidence of doping-dependent pairing symmetry in cuprate superconductors. **Physical review letters**, APS, v. 87, n. 8, p. 087003, 2001. 186
- [237] DAGOTTO, E. Complexity in strongly correlated electronic systems. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 309, n. 5732, p. 257–262, 2005. 187
- [238] LANG, K.; MADHAVAN, V.; HOFFMAN, J.; HUDSON, E. W.; EISAKI, H.; UCHIDA, S.; DAVIS, J. Imaging the granular structure of high- T_c superconductivity in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 415, n. 6870, p. 412–416, 2002. 187
- [239] PAN, S. H.; O'NEAL, J.; BADZEY, R.; CHAMON, C.; DING, H.; ENGELBRECHT, J.; WANG, Z.; EISAKI, H.; UCHIDA, S.; GUPTA, A. et al. Microscopic electronic inhomogeneity in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 413, n. 6853, p. 282–285, 2001. 187

- [240] VIEIRA, V.; SCHAF, J. Anisotropic irreversibility of the abrikosov and josephson flux dynamics in $YBa_2-xSr_xCu_3O_{7-\delta}$ single crystals: Bose-glass and vortex-glass features. **Physical Review B**, APS, v. 65, n. 14, p. 144531, 2002. 187
- [241] VIEIRA, V.; RIEGEL, I.; SCHAF, J. Granular superconductivity in a ca-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal: Role of divalent impurities and the effect of applied fields on the grain coupling. **Physical Review B**, APS, v. 76, n. 2, p. 024518, 2007. 187
- [242] MATSUDA, Y.; HIRAI, T.; KOMIYAMA, S.; TERASHIMA, T.; BANDO, Y.; IJIMA, K.; YAMAMOTO, K.; HIRATA, K. Magnetoresistance of c-axis-oriented epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ films above T_c . **Physical Review B**, APS, v. 40, n. 7, p. 5176, 1989. 189
- [243] BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Microscopic theory of superconductivity. **Physical Review**, APS, v. 106, n. 1, p. 162, 1957. 189
- [244] FUKUZUMI, Y.; MIZUHASHI, K.; TAKENAKA, K.; UCHIDA, S. Universal superconductor-insulator transition and T_c depression in zn-substituted high- T_c cuprates in the underdoped regime. **Physical review letters**, APS, v. 76, n. 4, p. 684, 1996. 189
- [245] ROA-ROJAS, J.; COSTA, R. M.; PUREUR, P.; PRIETO, P. Pairing transition, coherence transition, and the irreversibility line in granular $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**. 193
- [246] VIEIRA, V. d. N.; SILVA, J. da; SCHAF, J. Irreversibility limits of the abrikosov and josephson flux dynamics in homogeneous and granular high- T_c superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 64, n. 9, p. 094516, 2001. 193
- [247] KOUVEL, J. S.; FISHER, M. E. Detailed Magnetic Behavior of Nickel Near its Curie Point. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. A1626–A1632, Dec 1964. 193, 195
- [248] FREITAS, O. J. **Exame de Qualificação de Doutorado: Propriedades Magnéticas e de magneto-transporte em função da concentração de portadores no $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$** . Tese (Doutorado) — IF/UFRGS, 2009. 22, 202, 219, 222, 225, 227, 229
- [249] PUREUR, P.; COSTA, R. M.; JR, P. R.; SCHAF, J.; KUNZLER, J. V. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 47, n. 17, p. 11420, 1993. 204

- [250] FERREIRA, L. M.; PUREUR, P.; BORGES, H. A.; LEJAY, P. Effects of pressure on the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_7$. **Physical Review B**, APS, v. 69, n. 21, p. 212505, 2004. 205, 206
- [251] HMEDA, M. L. et al. Estudo das propriedades elétricas do sistema supercondutor $yba_2cu_2,985fe_0,015o_7$. Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2012. 206, 207
- [252] HATADA, K.; SHIMIZU, H. Structural and superconducting properties of $r_1-xca_2cu_3o_6+\delta$ ($r=y, er, gd, eu; 0<\delta<1$). **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 304, n. 1-2, p. 89–95, 1998. 207
- [253] TORRANCE, J.; TOKURA, Y.; NAZZAL, A.; BEZINGE, A.; HUANG, T.; PARKIN, S. Anomalous disappearance of high- T_c superconductivity at high hole concentration in metallic $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. **Physical review letters**, APS, v. 61, n. 9, p. 1127, 1988. 209
- [254] NAQIB, S.; COOPER, J.; LORAM, J. Effects of Ca substitution and the pseudogap on the magnetic properties of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, APS, v. 79, n. 10, p. 104519, 2009. 22, 209, 230, 232, 233
- [255] TALLON, J. L.; BARBER, F.; STOREY, J. G.; LORAM, J. W. Coexistence of the superconducting energy gap and pseudogap above and below the transition temperature of cuprate superconductors. **Physical Review B**, APS, v. 87, n. 14, p. 140508, 2013. 209, 226, 230
- [256] PAILHÈS, S.; ULRICH, C.; FAUQUÉ, B.; HINKOV, V.; SIDIS, Y.; IVANOV, A.; LIN, C.; KEIMER, B.; BOURGES, P. Doping dependence of bilayer resonant spin excitations in $(y, Ca)Ba_2Cu_3O_{6+x}$. **Physical review letters**, APS, v. 96, n. 25, p. 257001, 2006. 209, 230
- [257] MASUI, T.; HIRAMACHI, T.; NAGASAO, K.; TAJIMA, S. Electronic crossover in the overdoped high-temperature $(y, Ca)Ba_2Cu_3O_{y+z}$ superconductor by Raman scattering. **Physical Review B**, APS, v. 79, n. 1, p. 014511, 2009. 209, 226, 230, 237
- [258] TALLON, J. L.; LORAM, J. The doping dependence of T^* —what is the real high- T_c phase diagram? **Physica C: Superconductivity**, Elsevier, v. 349, n. 1-2, p. 53–68, 2001. 209, 230, 235
- [259] MAREL, D. V. D.; MOLEGRAAF, H.; ZAAANEN, J.; NUSSINOV, Z.; CARBONE, F.; DAMASCELLI, A.; EISAKI, H.; GREVEN, M.; KES, P.; LI, M. Quantum critical behaviour in a high- T_c superconductor. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 425, n. 6955, p. 271–274, 2003. 209

- [260] GEDIK, N.; LANGNER, M.; ORENSTEIN, J.; ONO, S.; ABE, Y.; ANDO, Y. Abrupt transition in quasiparticle dynamics at optimal doping in a cuprate superconductor system. **Physical Review Letters**, APS, v. 95, n. 11, p. 117005, 2005. 209
- [261] BOEBINGER, G.; ANDO, Y.; PASSNER, A.; KIMURA, T.; OKUYA, M.; SHIMOYAMA, J.; KISHIO, K.; TAMASAKU, K.; ICHIKAWA, N.; UCHIDA, S. Insulator-to-metal crossover in the normal state of La_2SrCu_4 near optimum doping. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 27, p. 5417, 1996. 209
- [262] TEIXEIRA, R. M. R. et al. Magnetoresistência em metais e ligas ferromagnéticas. [sn], 1979. 219
- [263] KAWAMURA, H. Anomalous hall effect as a probe of the chiral order in spin glasses. **Physical review letters**, APS, v. 90, n. 4, p. 047202, 2003. 234
- [264] _____. Chiral ordering in heisenberg spin glasses in two and three dimensions. **Physical review letters**, APS, v. 68, n. 25, p. 3785, 1992. 234
- [265] FABRIS, F. W.; PUREUR, P.; SCHAF, J.; VIEIRA, V.; CAMPBELL, I. Chiral anomalous hall effect in reentrant auge alloys. **Physical Review B**, APS, v. 74, n. 21, p. 214201, 2006. 235
- [266] XIA, J.; SCHEMM, E.; DEUTSCHER, G.; KIVELSON, S.; BONN, D.; HARDY, W.; LIANG, R.; SIEMONS, W.; KOSTER, G.; FEJER, M. et al. Polar kerr-effect measurements of the high-temperature $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ superconductor: evidence for broken symmetry near the pseudogap temperature. **Physical Review Letters**, APS, v. 100, n. 12, p. 127002, 2008. 235
- [267] NEUBAUER, A.; PFLEIDERER, C.; BINZ, B.; ROSCH, A.; RITZ, R.; NIKLOWITZ, P.; BÖNI, P. Topological hall effect in the a phase of MnSi . **Physical review letters**, APS, v. 102, n. 18, p. 186602, 2009. 235
- [268] MANGIN-THRO, L.; LI, Y.; BOURGES, P. a-b anisotropy of the intra-unit-cell magnetic order in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$. **Physical review letters**, APS, v. 118, n. 9, p. 097003, 2017. 235
- [269] MIKHAILOV, S. A new approach to the ground state of quantum Hall systems. Basic principles. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 299, n. 1-2, p. 6–31, 2001. 255
- [270] MARČELJA, S. Electronic Properties of the Superconductor in the Transition Region. **Physical Review B**, APS, v. 1, n. 5, p. 2351, 1970. 257