

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA**

MARLON LUIZ HNEDA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SISTEMA
SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{7-\delta}$**

**PONTA GROSSA
2012**

MARLON LUIZ HNEDA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ELÉTRICAS DO SISTEMA
SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{7-\delta}$**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências - Área de concentração: Física - da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora: Dr^a Rosângela Menegotto Costa

**PONTA GROSSA
2012**

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação Bicen/UEPG

H677e Hneda, Marlon Luiz
Estudo de propriedades elétricas do sistema supercondutor
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.985}\text{Fe}_{0.015}\text{O}_{7-\delta}$ / Marlon Luiz Hneda. Ponta Grossa, 2012.
124 f.

Dissertação (Mestrado em Ciências, área de concentração
Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dra . Rosângela Menegotto Costa.

1. HTSC. 2. Flutuações termodinâmicas. 3. Resistividade.
I. Costa, Rosângela Menegotto. II. Universidade Estadual de Ponta
Grossa. Mestrado em Ciências. III.T.

CDD: 530

TERMO DE APROVAÇÃO

MARLON LUIZ HNEDA

“Estudo de Propriedades Elétricas do Sistema Supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,985}\text{Fe}_{0,015}\text{O}_{7-\delta}$ ”.

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:



Prof. Dr. Rosângela da Costa Menegotto
Departamento de Física, FURG



Prof. Dr. Andressa Novatski
Departamento de Física, UEPG/PR



Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira
Departamento de Física, UFPEL

Ponta Grossa, 09 de março de 2012.

Dedico,

À minha mãe Valdiva;

E aos amigos

Talita, Fabi, Wellington e Cris.

Agradecimentos

A Deus, por mais esta oportunidade, e não ter abandonado nesta *via crucis*;

A minha família, pelo apoio, em especial à Ana;

Ao Programa de Pós Graduação em Ciências - Física da UEPG;

A Capes, pela bolsa concedida e também pelo auxílio do PROCAD;

À minha orientadora, Dr^a Rosângela Menegotto Costa, pela orientação e paciência;

À FURG pela recepção durante a minha estada em Rio Grande;

Ao Prof. Dr. Paulo Pureur Neto, pelo grande auxílio e uso do laboratório durante o período sanduíche no Lab. de Resistividade da UFRGS;

Ao Prof. Dr. Pedro Rodrigues Jr., pelo grande auxílio na preparação das amostras;

Aos Prof. Dr. André Vitor C. de Andrade e Dr^a Andressa Novatski pelo auxílio;

Ao Prof. Dr. Valdemar Vieira das Neves da UFPel, pelo fornecimento dos monocristais;

Ao Prof. Dr. Irineu Mazzaro, pela medida de DRX do monocristal;

À Josecler e ao Samuel, pela grande ajuda e disposição;

Às amigas Crislaine, Talita e Fabiane, pela grande amizade e auxílio;

Ao grande amigo Wellington Leite, pela amizade e auxílio com os refinamentos;

Ao pessoal do Lab. de Supercondutividade e Materiais Supercondutores da UEPG, Lincoln, Cristiano, Mônica, Simone, Schneider, Anderson, Alana e Yuri, pelo auxílio. Em especial, à Crislaine e ao João, pelas medidas usadas na comparação;

Aos técnicos do LABMU, Nilson e Luzia, pela disposição em ajudar;

Ao pessoal da UFRGS: Luciano, Fabiano, Jorge, Águeda, Reginaldo, Paula, Cláudia, Grazi, Paola, Moisés, Ramon, Leandro, Jacob, pelo grande auxílio durante o período sanduíche no Lab. de Resistividade da UFRGS;

Ao Fabrício, pelo uso do FIB nas medidas das dimensões dos monocristais;

Enfim, a todos que torceram por mim e colabaram de alguma forma.

"E por não saber que era impossível, ele foi e fez."
Jean Cocteau

Resumo

No presente trabalho é apresentado um estudo experimental dos efeitos da adição de Fe , da variação da intensidade de corrente e da aplicação de baixos campos magnéticos na transição resistiva e na fase normal do sistema $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ nas formas policristalina e monocristalina. Foram produzidas três amostras policristalinas, uma sem oxigenação e outras duas que foram oxigenadas durante 24 e 48 horas, e uma amostra monocristalina bem oxigenada. Tanto nas amostras policristalinas quanto na amostra monocristalina foram aplicadas correntes de 5, 10 e 15 mA. A difratometria de raios X, juntamente com refinamento Rietveld, mostram uma diminuição dos parâmetros de rede em relação ao $YBa_2Cu_3O_7$. Medidas de espectroscopia Raman das amostras policristalinas revelam um deslocamento das bandas em 150 e 500 cm^{-1} em relação ao $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os resultados obtidos para as amostras policristalinas indicam que, de maneira geral, a adição de Fe e o grau de oxigenação afetam fortemente as propriedades de transporte eletrônico no estado normal e na transição resistiva. Não foram observados efeitos da intensidade de corrente na fase normal. Na transição resistiva a corrente tem efeitos moderados, semelhantes aos produzidos pela aplicação de baixos campos magnéticos. A partir da derivada da resistividade e da derivada logarítmica da condutividade em função da temperatura mostra-se que a transição resistiva das amostras policristalinas é um processo com duas etapas, geralmente observado em sistemas desordenados. Na fase normal foram identificadas flutuações Gaussianas e críticas. Não foram observados efeitos da dopagem, oxigenação ou corrente na paracondutividade. A fase paracoerente se mostrou fortemente afetada pelo grau de oxigenação, mas não foram observados efeitos da dopagem com Fe . O efeito da variação da corrente foi mais intenso na amostra pouco oxigenada. Em temperaturas próximas ao estado de resistência nula foi observado um regime crítico com expoente dependente de corrente para a amostra sem oxigenação. Para as amostras oxigenadas em 24 e 48 h, o expoente se mostrou independente do grau de oxigenação, da dopagem com Fe e da intensidade de corrente. Os valores obtidos para o expoente sugerem que a classe de universalidade da transição de coerência é a mesma de um modelo 3D-XY onde a desordem não trivial é relevante. Na amostra monocristalina foram aplicados campos magnéticos fracos, entre 0 e 500 Oe. A análise dos resultados revelou que a dopagem com Fe afeta as propriedades de transporte eletrônico tanto da fase normal quanto da transição resistiva. Não foram observados efeitos dos campos nem das correntes na fase normal. A derivada da resistividade mostra uma estrutura de múltiplos picos, que sugere a existência de uma distribuição de temperaturas críticas que pode estar ligada com uma múltipla e sutil separação de fases relacionada com a presença de regiões da amostra com diferentes concentrações de Fe e/ou O . No estudo das flutuações para $T > T_C$ foi identificado o regime super-crítico. O regime se mostrou estável frente às variações de corrente e de campo magnético. Medidas de resistividade de maior precisão experimental, feitas com a aplicação de campos magnéticos, mostraram também o regime genuinamente crítico, que se revelou estável frente a aplicação dos campos estudados.

Palavras-chave: HTSC, Flutuações Termodinâmicas, Resistividade.

Abstract

In this work we report an experimental study about the effects of *Fe* doping, the variation of the current density and the application of low magnetic fields on the resistive transition and normal phase of the polycrystalline and monocrystalline $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ samples. Three polycrystalline samples were produced, one without oxygenation and two that were oxygenated during 24 and 48 hours. Was produced, also, one well oxygenated monocrystalline sample. In the polycrystalline samples and in the single crystal sample were applied electrical currents of 5, 10 and 15 mA. The X-ray diffraction, with Rietveld refinement, shows a decrease in the lattice parameters when related with $YBa_2Cu_3O_7$. Raman spectroscopy measurements of the polycrystalline samples reveal the displacement of bands at 150 and 500 cm^{-1} when related with $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. The obtained results for the polycrystalline samples indicate that, in a general manner, the *Fe* addition and the oxygenation degree strongly affect the electronic transport properties in the normal state and in the resistive transition. Were not observed effects of the current intensity in the normal phase. In the resistive transition the current has moderate effects, similar to those produced by the application of low magnetic fields. Using the temperature derivative of the resistivity and the logarithmic derivative of the conductivity plotted as a function of the temperature, it is shown that the resistive transition is a two-step process, typical of disordered systems. In the normal phase Gaussian and critical fluctuations were observed. There were no effects of doping, oxygenation or electrical current on the paraconductivity. The paracoherent phase is strongly affected by the degree of oxygenation, but no effects were observed by the *Fe* doping. The effect of the electrical current was more intense in the poorly oxygenated sample. At temperatures close to the state of zero resistance it was observed, for the sample without oxygenation, a critical regime whose exponent is current dependent. For the samples oxygenated during 24 and 48 hours, the exponent was independent of the degree of oxygenation, doping with Fe, and the current intensity. The obtained values for the exponent suggest that the universality class for the coherence transition is that of the 3D-XY model where the non-trivial disorder is relevant. In the single crystal sample, were applied low magnetic fields between 0 and 500 Oe. The results showed that the *Fe* doping affects the electronic transport properties of both normal phase and resistive transition. There were no effects of the fields or the currents in the normal phase. The derivative of the resistivity shows a structure of multiple peaks, suggesting the existence of a distribution of critical temperatures which can be connected with a multiple and subtle phase separation related to the presence of regions of the sample with different concentrations of *Fe* and/or *O*. In the study of the fluctuations for $T > T_C$ it was observed the super-critical regime. The regime was not affected by the current intensity variation or magnetic field application. Resistivity measurements of greater accuracy, made by applying magnetic fields, also revealed the genuinely critical regime, that proved to be stable under the applied fields.

Key-words: HTSC, Thermodynamic Fluctuations, Resistivity.

Lista de Figuras

1.1	(a) Planos de CuO_2 que são encontrados nos <i>HTSC</i> [2]. (b) Planos de condução separados pelas camadas chamadas de reservatórios de cargas para o composto <i>YBCO</i> [18].	22
1.2	Diagrama de fases generalizado para a temperatura em função da concentração de lacunas nos planos CuO_2 para os <i>HTSC</i> [2].	23
1.3	Resistividade ρ_{ab} versus temperatura medida em cristais de vários cupratos supercondutores. 123 90K denota o <i>YBCO</i> na estequiometria ótima. 214 <i>LSCO</i> corresponde ao $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com $x = 0,15$. <i>Bi2201</i> e <i>Bi2212</i> correspondem ao $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$ e $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, respectivamente [28].	25
1.4	(a) Resistividade em função da temperatura ao longo dos eixos a, b e c de um monocristal de <i>YBCO</i> sem maclas [29]. (b) Resistividade em função da temperatura de uma amostra policristalina de <i>YBCO</i> [30].	26
1.5	Modelo esquemático de uma macla (110), diferença entre a e b está exagerada [34].	27
1.6	Observação de inomogenidades em nanoescala por STM num monocristal subdopado de <i>Bi-2212</i> . A imagem, de tamanho de 560 \AA por 560 \AA , foi feita em $4,2 \text{ K}$ [36].	28
1.7	(a) Comportamento da resistividade em função da temperatura no <i>YBCO</i> policristalino e (b) sua derivada nas proximidades de T_C em campo magnético aplicado nulo e em campo magnético aplicado de 50 Oe paralelamente à corrente. Figura adaptada de [37].	29
2.1	Estrutura cristalina ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_7$ [44].	32
2.2	Dependência entre T_C e a deficiência de O (δ) para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [3].	32
2.3	Um O inserido entre dois sítios de Cu numa cadeia somente causa a mudança (inicialmente) da valência do íon de Cu^{1+} para Cu^{2+} . Esta inserção não causa nenhuma transferência de cargas para os planos de CuO_2 . Quando um segmento de cadeia com pelo menos 2 átomos de O é formado, ocorre a transferência de cargas para os planos. Cadeias completas, mostradas no lado direito, formam um padrão ordenado, com valores específicos do conteúdo de buracos nos planos e mínima desordem [2].	34
2.4	Resistividade versus temperatura para uma amostra <i>YBCO</i> policristalina com diferentes graus de oxigenação [47].	34
2.5	Resistividade no plano ab em função da temperatura para uma amostra de <i>YBCO</i> monocristalina com diferentes graus de oxigenação. A figura menor mostra as resistividades ρ_a e ρ_b . A oxigenação está indicada ao lado de cada medida [48].	35

2.6	Comportamento da resistividade ao longo do eixo c versus temperatura para uma amostra monocristalina de YBCO. ρ_c (amostra bem oxigenada); (ρ_c^*) (amostra com deficiência de oxigenação). Adaptado de [45].	36
2.7	Resistividade no plano ab versus temperatura para o YBCO monocristalino com diferentes graus de oxigenação [49].	37
2.8	Comportamento dos parâmetros de rede do $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ em função da dopagem com Fe . Em torno de $x = 0,022$ ocorre a transição ortorrômbica-tetragonal [63].	39
2.9	Evolução do T_C do supercondutor $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ policristalino em função da concentração de elementos metálicos ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) [61].	39
2.10	Espectro Raman de uma amostra policristalina de YBCO [64].	40
2.11	Comportamento da resistividade em função da temperatura para o sistema $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ policristalino [70].	41
2.12	$\rho_{ab} \times T$ para um monocristal de $YBa_2Cu_{2.87}Fe_{0.13}O_{7-\delta}$ com aplicação de campos magnéticos (a) campo perpendicular ao plano ab e (b) campo paralelo ao plano ab [71].	42
3.1	(a) Transição resistiva dividida em regiões: paracondutora (I), paracoerente (II) e coerente (III). (b) Esquema representando as fases (as setas representam o parâmetro de ordem) paracoerente (II) e coerente (III) num supercondutor granular [87].	48
4.1	Tratamento térmico utilizado nas calcinações das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$	52
4.2	Tratamento térmico utilizado na sinterização das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$	52
4.3	Representação de uma amostra policristalina na forma de paralelepípedo com contatos elétricos para medida de resistividade elétrica. Os contatos a e d são para corrente e os contatos b e c são para tensão [87].	53
4.4	Tratamento térmico utilizado no crescimento dos monocristais de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$	55
4.5	Monocristal de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com os respectivos contatos elétricos fixados com tinta prata.	56
4.6	Medidas de AFM na superfície do monocristal. Resolução de (a) $5 \times 5 \mu m$ e (b) $1 \times 1 \mu m$	56
4.7	Visualização do magnetômetro de SQUID. (1) Criostato e (2) sistema de controle.	59
4.8	Imagens do monocristal de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com a identificação da (a) distância entre os contatos de tensão, (b) largura e (c) espessura.	60
4.9	Diagrama esquemático que ilustra a montagem eletrônica utilizada nas medidas de resistividade com aplicação de campos magnéticos.	63
4.10	Montagem eletrônica utilizada nas medidas de resistividade no LSMS/UEPG.	65
5.1	Difratogramas de raios X, com refinamento Rietveld, das amostras (a) $P00$, (b) $P24$, e (c) $P48$	67
5.2	Espectros Raman das amostras $P00$, $P24$, $P48$ e YBCO.	69
5.3	Espectros Raman das amostras $P00$, $P24$, $P48$ E YBCO. Figura enfatizando a faixa de número de onda em torno de (a) 500 cm^{-1} e (b) 150 cm^{-1}	69

5.4	(a) Magnetização <i>versus</i> temperatura da amostra <i>P00</i> . Os procedimentos <i>FC</i> e <i>ZFC</i> foram realizados com os campos indicados em cada quadro. (b) Esboço de como as T_C 's foram obtidas.	70
5.5	Medidas de $\rho \times T$ para as amostras <i>P00</i> , <i>P24</i> e <i>P48</i>	72
5.6	Medidas de $\rho \times T$, sobrepostas, das amostras <i>P00</i> , <i>P24</i> e <i>P48</i>	73
5.7	Comparação entre medidas de resistividade em função da temperatura na fase normal das amostras <i>P48</i> e <i>YBCO48</i>	74
5.8	Medida de $\rho \times T$ nas proximidades da transição normal-supercondutora para as amostras <i>P00</i> , <i>P24</i> e <i>P48</i> . Está indicada a temperatura em que a resistividade chega à zero (T_0) para a amostra <i>P24</i>	75
5.9	$d\rho/dT \times T$ para as amostras <i>P00</i> , <i>P24</i> e <i>P48</i> nas proximidades da transição normal-supercondutora.	76
5.10	(a) Comparação entre medidas de resistividade, nas proximidades da transição, para as amostras <i>P48</i> e <i>YBCO48</i> e (b) correspondentes derivadas em função da temperatura. As resistividades foram normalizadas pela resistividade a 94 K.	77
5.11	Obtenção da resistividade regular das amostras policristalinas: (a) <i>P00</i> , (b) <i>P24</i> e (c) <i>P48</i>	78
5.12	Esquema de uma curva típica de $1/\chi_\sigma \times T$ para ilustração, também são indicadas as temperatura T_P e T_0	79
5.13	Gráfico representativo do inverso da derivada logarítmica como função da temperatura para a amostra <i>P00</i> . As retas correspondem a ajustes da equação (5.5).	80
5.14	Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ com a identificação do regime crítico da amostra <i>P00</i> . A reta corresponde ao ajuste da equação (5.5)	82
5.15	Gráfico de $1/\chi \times T$ na aproximação de resistividade nula para as amostras (a) <i>P00</i> , (b) <i>P24</i> e <i>P48</i> . A reta corresponde ao ajuste da equação (5.9).	84
5.16	(a) medidas de $\rho \times T$ e (b) $d\rho/dT \times T$ para a amostra <i>P00</i> , com correntes de 5 e 10 mA.	86
5.17	(a) medidas de $\rho \times T$ e (b) $d\rho/dT \times T$ para a amostra <i>P24</i> , com correntes de 5,10 e 15 mA.	86
5.18	(a) medidas de $\rho \times T$ e (b) $d\rho/dT \times T$ para a amostra <i>P48</i> , com correntes de 5,10 e 15 mA.	87
5.19	Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra <i>P00</i> com $i = 10$ mA.	89
5.20	Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra <i>P24</i> com $i = 15$ mA.	90
5.21	Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra <i>P48</i> com $i = 15$ mA.	90
5.22	Expansão representativa da região crítica, mostrando o expoente genuinamente crítico para a amostra policristalina <i>P00</i> com corrente de 10 mA.	91
5.23	Regime de aproximação ao estado de resistência nula para a amostra policristalina <i>P00</i> para as correntes de 5 mA e 10 mA.	93
5.24	Regime de aproximação ao estado de resistência nula para a amostra policristalina <i>P24</i>	94
5.25	Regime de aproximação ao estado de resistência nula para a amostra policristalina <i>P48</i>	95
6.1	Difratograma de raios X da amostra <i>Mono</i>	97
6.2	Medidas de resistividade <i>versus</i> temperatura das amostras <i>Mono</i> e <i>YBCO</i>	99

6.3	Derivadas da resistividade do plano <i>ab</i> em relação à temperatura para as amostras <i>Mono</i> e <i>YBCO</i> , evidenciando a região da transição normal-supercondutora.	100
6.4	Medidas de resistividade no plano <i>ab versus</i> temperatura do <i>Mono</i> com correntes de 5, 10 e 15 mA.	101
6.5	Derivada da resistividade do plano <i>ab versus</i> temperatura do <i>Mono</i> , nas proximidades da transição, com correntes aplicadas de (a) 5 mA, (b) 10 mA e (c) 15 mA.	102
6.6	Extrapolação do comportamento linear de alta temperatura para a resistividade do plano <i>ab</i> para o <i>Mono</i>	103
6.7	Gráfico representativo de $1/\chi \times T$ evidenciando o regime super-crítico de flutuações para o <i>Mono</i> para as diferentes correntes de medida. As retas correspondem ao ajuste da equação (6.5).	104
6.8	Medidas da resistividade no plano <i>ab versus</i> temperatura para o <i>Mono</i> , nas proximidades da transição, com campos magnéticos aplicados.	105
6.9	Derivada da magnetoresistividade do plano <i>ab</i> em função da temperatura para a amostra <i>Mono</i> . Os campos magnéticos estão indicados em cada quadro.	107
6.10	Extrapolação linear utilizada na determinação das flutuações na condutividade do plano <i>ab</i> da amostra <i>Mono</i> , com campos magnéticos aplicados.	108
6.11	Resultados representativos de $1/\chi \times T$ para a amostra <i>Mono</i> obtidos com diferentes campos magnéticos aplicados. As retas correspondem ao ajuste da equação (6.5).	109

Lista de Tabelas

4.1	Largura, espessura e comprimento das amostras policristalinas.	60
4.2	Área da seção transversal (A), caminho elétrico (l) e resistividade em temperatura ambiente das amostra estudadas.	60
4.3	Densidades de corrente aplicadas nas amostras policristalinas em (Acm^{-2}). . .	62
5.1	Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com diferentes tempos de oxigenação.	68
5.2	Temperaturas críticas obtidas a partir das medidas de FC e ZFC	71
5.3	Resistividade em temperatura ambiente para as quatro amostras policristalinas, $P00$, $P24$, $P48$ e $YBCO48$	74
5.4	Valores de T_P e T_0 determinados para as medidas mostradas nas figuras 5.9 e 5.10.	77
5.5	Parâmetros obtidos do ajuste da resistividade regular das amostras $P00$, $P24$ e $P48$	78
5.6	Expoentes obtidos através dos ajustes lineares para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$	81
5.7	Valores médios do T_C , T_P e λ_{CR}	83
5.8	Larguras das transições, T_P e T_0 determinados para as medidas mostradas nas figuras 5.16, 5.17 e 5.18. A largura da transição foi calculada como a diferença entre T_P e T_0	88
5.9	Valores médios dos expoentes Gaussianos obtidos a partir dos ajustes da equação (5.5) para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$ e correntes de 5, 10 e 15 mA.	90
5.10	Valores médios de T_C , T_P e λ_{CR} para as amostras policristalinas $P00$, $P24$ e $P48$	92
5.11	Valores médios de T_0 obtidos a partir da derivada da resistividade. Valores médios de T_{C0} e do expoente crítico obtidos dos regimes lineares.	95
6.1	Parâmetros obtidos a partir do difratograma de raios X da amostra <i>Mono</i> para determinação do parâmetro de rede c	98
6.2	Valores médios para λ_{SC} , T_C e intervalo crítico para as diferentes correntes aplicadas.	104
6.3	Valores de T_0 para os diferentes campos aplicados na amostra <i>Mono</i>	106
6.4	Temperaturas dos picos da derivada para cada campo aplicado.	107
6.5	Valores médios para λ_{CR} , T_{CR} (temperatura crítica relacionada ao regime de flutuações genuinamente crítico), intervalos de temperatura onde o regime é observado e largura do intervalo genuinamente crítico.	110

6.6	Valores médios para λ_{SC} , T_{SC} (temperatura crítica relacionada ao regime de flutuações super-crítico), intervalos de temperatura onde o regime é observado e tamanho do intervalo super-crítico. O cálculo das médias não leva em conta os valores de campo nulo.	110
-----	---	-----

Lista de Abreviaturas e Siglas

AL	Contribuição de Azlamazov e Larkin;
FC	<i>Field Cooled</i> processo onde a amostra é resfriada na presença de campo magnético;
GL	Teoria de Ginzburg e Landau para a supercondutividade;
LABMU/UEPG	Laboratório Multiusuário da UEPG;
LCN/UFRGS	Laboratório de Conformação Nanométrica do IF-UFRGS;
LSMS/UEPG	Laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores da UEPG;
LORXI/UFPR	Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação da UFPR;
LSM/UFRGS	Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS;
LD	Modelo de Lawrence e Doniach;
MT	Contribuição de Maki e Thomson à condutividade;
QCP	Ponto Crítico Quântico (Quantum Critical Point);
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i> , “Dispositivo supercondutor de interferência quântica”;
HTSC	“ <i>High Temperature Superconductors</i> ” ou Supercondutores de Alta Temperatura Crítica;
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa;
UFPR	Universidade Federal do Paraná;
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i> , processo onde a amostra é resfriada em campo magnético nulo.

Lista de Símbolos

λ	Profundidade de Penetração;
λ	Expoente de divergencia da paracondutividade;
s	Expoente de divergência da paracoerência;
λ_n	Expoente Gaussiano;
λ_{CR}	Expoente Crítico;
λ_{SC}	Expoente Super-crítico;
ξ	Comprimento de Coerência;
ξ_G	Escala de comprimento na qual a fase do parâmetro de ordem permanece correlacionada;
T_0	Temperatura de resistividade nula obtida por meio da curva da derivada;
n_s	Densidade de pares de Cooper;
ψ	Função de onda do estado supercondutor que representa o parâmetro de ordem;
T_C	Temperatura Crítica;
T_P	Temperatura de pareamento, dada pelo máximo do primeiro pico da derivada;
T_{C0}	Temperatura em que o material apresenta resistência nula (obtido por meio da análise dos expoentes);
H_C	Campo magnético crítico;
J_C	Densidade de corrente crítica.

Sumário

Introdução	18
Capítulo 1 - Os Supercondutores Óxidos de Alta Temperatura Crítica	21
1.1 Histórico	21
1.2 Estrutura Cristalina	22
1.3 Propriedades Eletrônicas	23
1.3.1 Diagrama de Fases Temperatura <i>versus</i> Lacunas	23
1.3.2 Condução no Estado Normal	25
1.4 Granularidade	27
1.4.1 Efeitos de desordem	27
1.4.2 Efeitos na Transição Resistiva	28
Capítulo 2 - O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	31
2.1 Estrutura Cristalina	31
2.2 Efeitos do Conteúdo de Oxigênio	32
2.2.1 O Comportamento do T_C	32
2.2.2 O Comportamento resistivo no estado normal	34
2.3 Efeitos da Substituição Química	37
2.3.1 Introdução	37
2.3.2 O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7-\delta}$	38
2.3.3 Aspectos Estruturais	38
2.3.4 Propriedades Elétricas	41
Capítulo 3 - Flutuações Termodinâmicas na Condutividade Elétrica	43
3.1 Flutuações da condutividade elétrica em $T > T_C$	43
3.1.1 A Contribuição de Aslamazov e Larkin	43
3.1.2 A Contribuição de Maki-Thompson	44
3.1.3 O Modelo de Lawrence e Doniach	44
3.1.4 Efeito de Desordem nas Flutuações Gaussianas	45
3.1.5 As Flutuações Críticas	45
3.1.6 O Regime Super-Crítico	46
3.2 Flutuações na condutividade elétrica em $T < T_C$	47
Capítulo 4 - Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização	51
4.1 O Processamento das Amostras	51
4.1.1 Amostras Policristalinas	51
4.1.2 Amostra Monocristalina	53
4.2 Difração de raios X	57
4.3 Espectroscopia Raman	57
4.4 Medidas de Magnetização	58
4.5 Medidas de Transporte Elétrico e Magnetotransporte	59
4.5.1 Medidas na amostra monocristalina	61
4.5.2 Medidas nas amostras policristalinas	61

4.6	O sistema de medidas em baixos campos magnéticos	62
4.6.1	Criogenia	62
4.6.2	Eletrônica de Medida	63
4.7	O sistema de medidas das amostras com variação de corrente	64
4.7.1	Criogenia	64
4.7.2	Eletrônica de Medidas	65
Capítulo 5 - Resultados das Amostras Policristalinas		66
5.1	Caracterização	66
5.1.1	Difração de raios X	66
5.1.2	Espectroscopia Raman	68
5.1.3	Medidas de magnetização <i>FC/ZFC</i>	70
5.2	Efeitos da Oxigenação e da Dopagem nas Medidas de Resistividade Elétrica	71
5.2.1	Comportamento na Fase Normal	72
5.2.2	A Transição Supercondutora	74
5.3	As Flutuações Termodinâmicas	77
5.3.1	O Método de Análise	77
5.3.2	Flutuações na Fase Normal	80
5.3.3	Flutuações na Aproximação da Resistência Nula	83
5.4	Efeitos da Corrente de Excitação nas Medidas de Resistividade Elétrica	85
5.4.1	A Transição Supercondutora	85
5.4.2	As Flutuações Termodinâmicas	88
5.4.3	Flutuações na Aproximação da Resistência Nula	92
Capítulo 6 - Resultados da Amostra Monocristalina		96
6.1	Caracterização Estrutural	96
6.1.1	Difração de raios X	96
6.2	Resultados das Medidas de Resistividade Elétrica - Efeito da Dopagem e da Corrente de Excitação	98
6.2.1	Comportamento na fase normal	98
6.2.2	A Transição Supercondutora	99
6.2.3	As Flutuações Termodinâmicas na Fase Normal	102
6.3	Resultados das Medidas de Resistividade Elétrica - Efeitos de Campo Magnético	105
6.3.1	A Transição Supercondutora	105
6.3.2	Nas Flutuações Termodinâmicas na Fase Normal	108
Conclusão		112
Sugestões para Trabalhos Futuros		115
Referências Bibliográficas		116

Introdução

Logo após a descoberta dos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica (HTSC), que aconteceu em 1986 com o trabalho de Bednorz e Alex Müller [1], intensos estudos foram realizados para a compreensão do mecanismo responsável pela ocorrência da supercondutividade nestes materiais. Estes compostos são óxidos metálicos que, geralmente, apresentam estrutura cristalina bastante complexa e, quase sempre são constituídos por planos formados por *Cu* e *O*. Este esforço todo está relacionado com o entendimento das propriedades químicas, físicas e acima de tudo, supercondutoras que estes compostos apresentam. Atualmente existe um consenso de que a concentração de portadores de cargas afeta fortemente as propriedades físicas destes sistemas tanto no estado normal quanto no estado supercondutor [2]. A concentração de portadores pode ser alterada por meio do conteúdo de *O* e também por substituição química [3]. A variação deste parâmetro permite o acesso experimental a diferentes regiões do diagrama de fases destes sistemas, que é extremamente rico. Depois de um dos maiores esforços de pesquisa em física de todos os tempos, envolvendo centenas de cientistas, mesmo as propriedades básicas dos cupratos de alta temperatura, como o mecanismo de pareamento, a resistividade linear e o regime do pseudogap são ainda pouco compreendidos [4].

Os efeitos, tanto da oxigenação quanto de substituições químicas ainda são extensivamente investigados nos cupratos supercondutores. No caso das substituições químicas, existem várias possibilidades, como átomos com diferentes tamanhos, valências, etc., podendo ainda este dopante ser magnético ou não. A adição de impurezas pode afetar fortemente tanto o estado supercondutor quanto o estado normal [2]. Estes estudos são particularmente reveladores quando as amostras investigadas se apresentam na forma monocristalina. Amostras monocristalinas permitem a obtenção de informações relevantes a respeito das propriedades intrínsecas do sistema estudado, que muitas vezes são mascarados por efeitos extrínsecos existentes em sistemas policristalinos. Por outro lado, o grau de oxigenação das amostras dos cupratos

está intimamente relacionado com a concentração de portadores (lacunas) do sistema [3]. A variação do conteúdo de O destes sistemas afeta profundamente as suas propriedades tanto na fase normal quanto na fase supercondutora e permite o acesso a várias fases apresentadas pelos cupratos.

Devido a propriedades como as altas temperaturas críticas, pequenos comprimentos de coerência e a acentuada anisotropia planar existentes nos óxidos supercondutores de alta temperatura, estes sistemas apresentam uma ampla faixa de temperaturas em que se observam efeitos de flutuações termodinâmicas, sendo estas temperaturas de fácil acesso experimental [5]. Os vários estudos que foram realizados na análise do sistema de flutuações dos cupratos, desde a sua descoberta, já permitiram a identificação de regimes previstos teoricamente, como o regime genuinamente crítico [5] e o regime super-crítico [6]. Estes fatos vêm a ser uma motivação importante para o estudo das flutuações nestes materiais.

O presente trabalho consiste no estudo experimental dos efeitos de intensidades de correntes e baixos campos magnéticos nas propriedades elétricas do sistema $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ tanto na fase normal quanto na transição de fase normal-supercondutora. No estudo da transição de fase será dada ênfase na análise das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica. O trabalho pode ser dividido em duas etapas. Na primeira etapa fez-se um estudo sobre os efeitos de adição de Fe e da intensidade da corrente de excitação na transição resistiva e na fase normal de amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com diferentes graus de oxigenação. Na segunda etapa fez-se um estudo sobre os efeitos da adição de Fe , da aplicação de baixos campos magnéticos e diferentes intensidades de correntes na transição resistiva e na fase normal de uma amostra monocristalina de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$.

O trabalho está apresentado como segue:

No capítulo 1 tratam-se dos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica. Discutem-se, em linhas gerais, a estrutura cristalina, diagrama de fase temperatura *versus* lacunas e a granularidade que os mesmos apresentam.

No capítulo 2 discutem-se as propriedades estruturais, e o efeitos que a dopagem e a oxigenação produzem no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

No capítulo 3 apresentam-se os modelos mais significativos no estudo das flutuações da condutividade elétrica na fase normal e no regime de aproximação ao estado de resistência

nula.

No capítulo 4 apresentam-se os procedimentos experimentais, como a preparação das amostras estudadas, bem como as técnicas de caracterização. Utilizaram-se a difração de raios X, espectroscopia Raman, medidas magnéticas e medidas de magnetoresistividade.

No capítulo 5 apresentam-se os resultados de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura na fase normal e na transição supercondutora das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$. São analisados, separadamente, os efeitos da adição do Fe e da oxigenação na fase normal e na transição resistiva das amostras policristalinas. Também estudam-se os efeitos da intensidade da corrente de medidas sobre a fase normal e sobre a transição resistiva das amostras. Fez-se a análise dos regimes de flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica. Apresentam-se, como caracterização, resultados de difração de raios X, espectroscopia Raman e medidas de magnetização.

No capítulo 6 apresentam-se os resultados de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura na fase normal e na transição supercondutora de uma amostra monocristalina de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$. São analisados, separadamente, os efeitos da adição do Fe na fase normal e na transição resistiva da amostra monocristalina. Também são estudados os efeitos da intensidade da corrente de medidas e da aplicação de baixos campos magnéticos sobre a fase normal e sobre a transição resistiva da amostra. Foi feita a análise dos regimes de flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica. Apresentam-se, como caracterização, resultados de difração de raios X.

Para finalizar, apresentam-se a conclusão e algumas sugestões para trabalhos futuros neste tema, empregando estes materiais.

Capítulo 1

Os Supercondutores Óxidos de Alta Temperatura Crítica

1.1 Histórico

Em 1986, Bednorz e Müller descobriram a supercondutividade em um material baseado em *La-Ba-Cu-O* com T_C de aproximadamente 30 K [1]. Até então, o recorde de temperatura crítica era de 23 K para uma liga de nióbio-germânio Nb_3Ge [7]. A descoberta do composto baseado em *La-Ba-Cu-O* deu início a um período marcado por intensos estudos relacionados à supercondutividade nos sistemas óxidos supercondutores.

Os mesmos autores, em 1987, notaram que ao substituir parcialmente o *La* por Sr^{2+} no composto $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-y}$ o T_C se elevava para algo em torno de 40 K [8]. Chu et al., também em 1987, observaram que a aplicação de pressão no composto $La_{1-x}Ba_xCuO_{3-y}$ elevava o seu T_C acima de 40 K [9]. A próxima etapa foi introduzir esta pressão quimicamente. Wu et al. substituíram o La^{3+} por um átomo menor, o Y^{3+} , e observaram um T_C de inacreditáveis 92 K [10]. Este feito gerou grande euforia na comunidade científica ao redor do mundo, pois a partir de então poder-se-ia estudar o fenômeno da supercondutividade usando N_2 líquido, que possui temperatura de ebulição de aproximadamente 77 K. Desde a sua descoberta, até os dias de hoje, o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (*YBCO*) é intensamente estudado.

Desde então, novos e significativos aumentos do T_C foram obtidos, seja pela síntese de novos materiais do tipo cupratos ou pelos efeitos da pressão sobre o T_C desses materiais. Diferentemente do *La-Ba-Cu-O* e do *YBCO*, o óxido $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$, com T_C de aproximadamente 123 K (descoberto em 1988) não apresenta elementos terras-raras em sua composição [11]. Neste mesmo ano foi descoberto o composto $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$, que apresenta T_C de

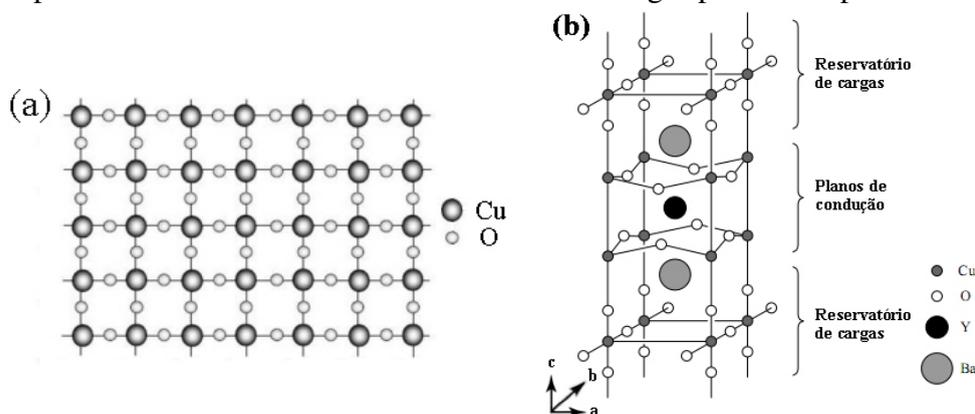
aproximadamente 127 K [12, 13].

Em 1993, Putilin et al. descobriram os primeiros compostos da série dos cupratos baseados em mercúrio [14, 15]. Estes compostos, de fórmula geral $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$, apresentam as mais altas temperaturas críticas em condições normais de pressão. O composto $HgBa_2CuO_{4+\delta}$, apresenta um T_C de 94 K, enquanto que o composto $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, com $T_C = 135$ K, apresenta o recorde de temperatura crítica à pressão ambiente. Quando submetido a altas pressões (31 GPa) este composto pode atingir um T_C de 164 K [16].

1.2 Estrutura Cristalina

Os $HTSC^1$ apresentam estruturas cristalinas bastante complexas. Esta classe de supercondutores, também conhecida como cupratos, tem como semelhança planos de CuO_2 em sua estrutura. Nos planos CuO_2 cada íon de Cu é fortemente ligado a quatro íons de O . A figura 1.1(a) ilustra o esquema de um plano de CuO_2 . Alguns compostos apresentam um plano por cela unitária, como o $La_{2-x}Sr_xCuO_4$, outros apresentam dois como o $YBCO$, e ainda existem compostos que apresentam três planos de CuO_2 como o $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [17]. Estes planos são separados por outras camadas, mantendo a neutralidade de cargas. A estrutura dos cupratos pode ser obtida por meio do empilhamento de planos de condução separados por reservatórios de cargas, como exemplificado na figura 1.1(b) para o caso do $YBCO$. O acoplamento entre os planos de condução é fraco, conferindo uma forte anisotropia às propriedades físicas dos estados normal e supercondutor destes sistemas.

Figura 1.1: (a) Planos de CuO_2 que são encontrados nos $HTSC$ [2]. (b) Planos de condução separados pelas camadas chamadas de reservatórios de cargas para o composto $YBCO$ [18].



¹Supercondutores óxidos de alta temperatura crítica, do inglês: High Temperature Superconductor.

Os cupratos supercondutores apresentam variações de uma estrutura conhecida como perovskita. As perovskitas são minerais cuja fórmula genérica é ABX_3 , onde A e B são cátions metálicos e X é um ânion não metálico, usualmente o O [12]. Para que os *HTSC* apresentem o estado supercondutor, sua estrutura cristalina necessita da dopagem com portadores de cargas [2]. Esta dopagem é feita por meio da oxigenação e também pela inserção de outros elementos nas camadas entre os planos de CuO_2 , nos reservatórios de cargas.

1.3 Propriedades Eletrônicas

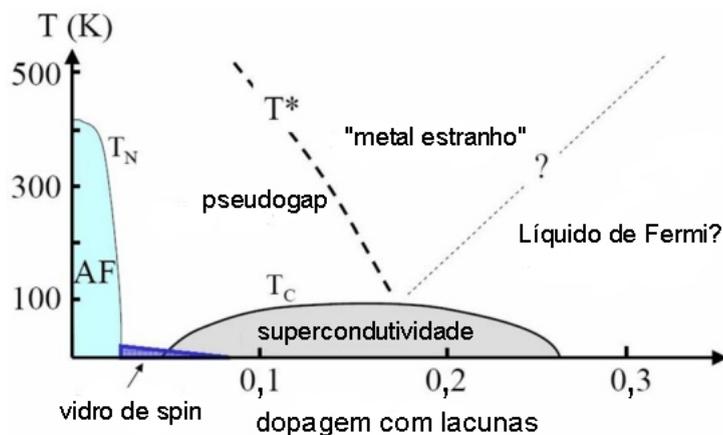
1.3.1 Diagrama de Fases Temperatura *versus* Lacunas

O estudo dos *HTSC* é interessante devido ao fato de se poder variar a concentração dos portadores de cargas (lacunas) inserindo outros elementos heterovalentes, ou ainda, O nas camadas entre os planos de CuO_2 .

A dopagem com lacunas (ou elétrons) pode ser razoavelmente controlada continuamente de zero até 0,3 cargas por cela unitária, o que torna possível o estudo da evolução das propriedades físicas destes materiais em função da concentração de lacunas (ou elétrons) [2].

Dependendo da concentração das lacunas, os *HTSC* apresentam diferentes fases, como mostra o diagrama de fases generalizado T *versus* concentração de lacunas, ilustrado na figura 1.2.

Figura 1.2: Diagrama de fases generalizado para a temperatura em função da concentração de lacunas nos planos CuO_2 para os *HTSC* [2].



Em $T = 0$, as fronteiras entre algumas das fases do diagrama podem corresponder a

pontos críticos quânticos (QCP). Os QCP podem estar presentes nos pontos das extremidades da curva que delimita a região supercondutora, ou nas extensões para $T = 0$ das linhas tracejadas, que, no entanto, ainda não foram confirmadas como verdadeiras transições de fase.

Abaixo da temperatura de Néel (T_N) estabelece-se no sistema um estado antiferromagnético (AF) isolante com ordem de longo alcance. Para esta situação existe uma lacuna localizada em cada átomo de Cu . O aumento dos portadores de cargas dá origem a um regime de vidro de $spin$, que apresenta um estado magnético desordenado. O regime de vidro de $spin$ separa a fase AF da fase supercondutora.

A linha T_C , que demarca a região do diagrama na qual a supercondutividade é induzida, segue uma dependência parabólica com a concentração de lacunas. O valor máximo do T_C ocorre para uma dopagem ótima n_{otima} . Para concentrações menores do que a ótima diz-se que o sistema é subdopado e, para concentrações de lacunas maiores que a n_{otima} diz-se que o sistema é superdopado.

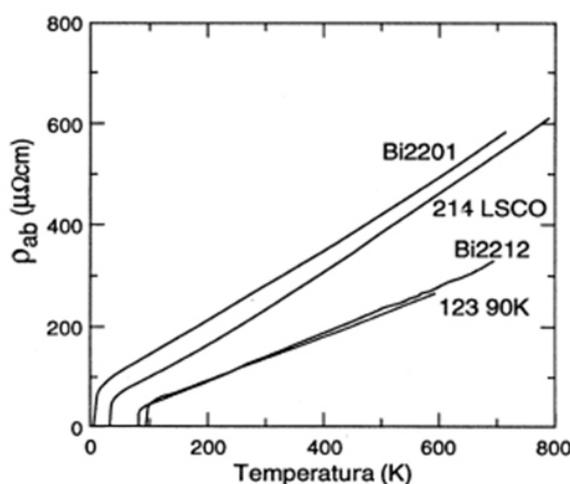
Acima da fase supercondutora observa-se um regime chamado de "metal estranho", no qual se verifica uma dependência linear da resistividade com a temperatura para uma ampla faixa de temperaturas [19, 20]. Este comportamento não concorda com as previsões da teoria para um líquido de Fermi, no qual $\rho = \rho_0 + AT^2$ [21]. Por isso este regime foi denominado de "metal estranho"[22].

Ainda acima da fase supercondutora, mas na região subdopada, encontra-se o regime do pseudogap, que é relacionado com existência de pares de Cooper pré-formados acima do T_C . Este regime foi primeiramente observado por meio de medidas de ressonância magnética nuclear, susceptibilidade magnética e relaxação de $spin$ nos sistemas $(La, Sr)_2CuO_4$ [23]. Como pode-se observar no diagrama, a magnitude desta fase é grande na região subdopada e diminui com o aumento do nível de dopagem [24, 25]. Abaixo da temperatura de pseudogap (T^*) o sistema apresenta fortes correlações AF [26]. Um possível efeito das flutuações AF é a indução de uma transição fracamente de primeira ordem, como será discutido posteriormente. Muitas propostas teóricas para o surgimento do pseudogap foram levantadas, mas sem consenso da comunidade científica. Chakravarty et al. [27] propõem a ideia de que o pseudogap é caracterizado por um "parâmetro de ordem escondido" que só se manifesta abaixo de T^* e coexiste com a supercondutividade para temperaturas abaixo do T_C [26].

1.3.2 Condução no Estado Normal

As medidas de resistividade elétrica no estado normal ($T > T_C$) dos *HTSC* revelam a forte anisotropia na condutividade elétrica ao longo dos eixos cristalográficos a , b e c . Este comportamento deve-se principalmente à estrutura cristalina destes sistemas, onde os planos de CuO_2 (planos de condução) são intercalados por planos de baixa condutividade ao longo do eixo c . Esta característica faz com que estes materiais apresentem certa facilidade em transportar corrente ao longo do plano ab , contrariamente à direção c . A figura 1.3 mostra resultados para a resistividade em função da temperatura no plano (ρ_{ab}) para monocristais dos compostos $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (*LSCO*), *YBCO*, $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$ (*Bi2201*) e $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (*Bi2212*). O comportamento linear, compatível com a fase do "metal estranho" é claro e as inclinações das curvas são muito semelhantes para os vários compostos. Este comportamento sugere um mecanismo de espalhamento comum para os portadores de carga nos planos CuO_2 [21]. Os resultados para o *Bi2201* são particularmente interessantes, uma vez que o comportamento linear é observado numa ampla faixa de temperaturas entre 7 e 700 K.

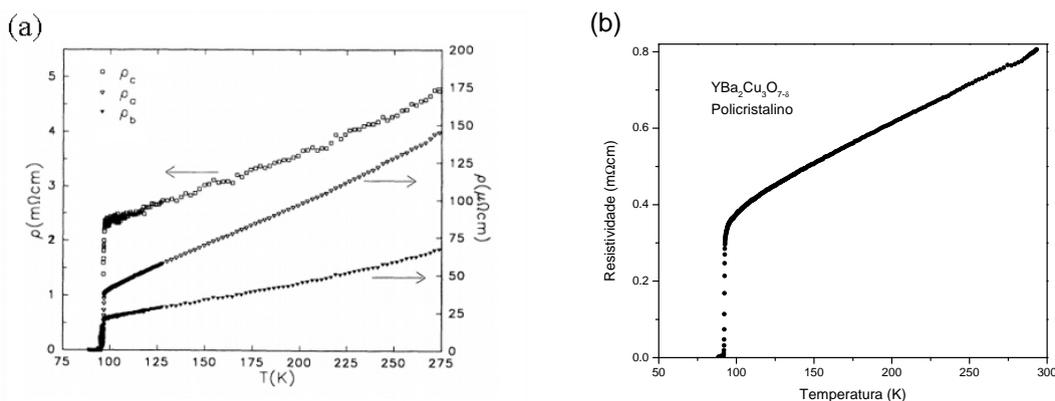
Figura 1.3: Resistividade ρ_{ab} versus temperatura medida em cristais de vários cupratos supercondutores. 123 90K denota o *YBCO* na estequiometria ótima. 214 *LSCO* corresponde ao $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ com $x = 0,15$. *Bi2201* e *Bi2212* correspondem ao $Bi_2Sr_2CuO_{6+x}$ e $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, respectivamente [28].



A figura 1.4(a) ilustra o comportamento da resistividade elétrica no estado normal (ρ_a , ρ_b e ρ_c) em função da temperatura para um monocristal de *YBCO* sem maclas [29]. A resistividade ao longo da direção cristalográfica a , ρ_a , é linear de aproximadamente 130 K até 275

K. Abaixo de aproximadamente 130 K, ρ_a decresce mais rapidamente do que a extrapolação linear. Este comportamento está associado às flutuações supercondutoras. A resistividade ρ_b é linear entre 100 K e 200 K. Acima de 200 K, ρ_b aumenta acima da extrapolação linear. Em temperatura ambiente $\rho_a/\rho_b \simeq 2,5$. A resistividade ao longo dos eixos a e b exibe um comportamento do tipo metálico acima do T_C ($\frac{d\rho}{dT} > 0$). A resistividade ao longo do eixo c exibe um comportamento linear até valores próximos do T_C . Nestes casos, a anisotropia da resistividade $\rho_c/\rho_{ab} \sim 30-75$ em temperatura ambiente. A figura 1.4(b) mostra uma curva de resistividade em função da temperatura para uma amostra policristalina de $YBCO$. Como pode ser visto, a amostra apresenta um comportamento linear em uma ampla faixa de temperaturas. A linearidade de ρ com a temperatura em amostras cerâmicas nem sempre é obedecida. Pequenos desvios positivos ou negativos em relação ao comportamento linear são comumente observados. Isto provavelmente ocorre porque as medidas em amostras cerâmicas representam uma média complicada do tensor resistividade.

Figura 1.4: (a) Resistividade em função da temperatura ao longo dos eixos a, b e c de um monocristal de $YBCO$ sem maclas [29]. (b) Resistividade em função da temperatura de uma amostra policristalina de $YBCO$ [30].



Em amostras bem oxigenadas e de boa qualidade, incluindo amostras policristalinas, as medidas da resistividade normal apresentam, em geral, uma dependência linear com a temperatura. Este comportamento da resistividade pode, então, ser representado como:

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

onde ρ_0 é o valor constante extrapolado à temperatura nula e a é um coeficiente independente da temperatura. As constantes ρ_0 e a variam fortemente de amostra para amostra sem que haja

variação significativa do T_C . A resistividade e seu coeficiente de temperatura no estado de condução normal são fortemente influenciados pela estrutura de grãos dos materiais [31].

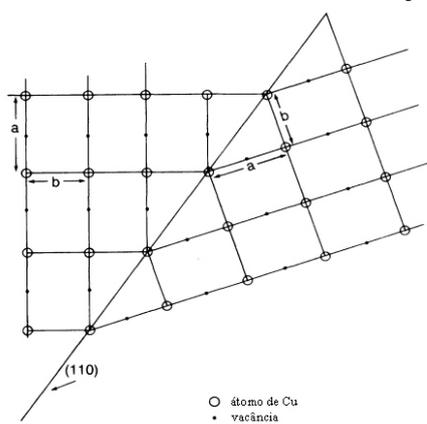
1.4 Granularidade

1.4.1 Efeitos de desordem

O comprimento de coerência ξ nos *HTSC* tem a mesma ordem de grandeza da cela unitária. O valor estimado no plano ab (ξ_{ab}) tem aproximadamente 14 Å. Já o valor de ξ_c é bem menor que o parâmetro c , e tem valor estimado de aproximadamente 1,5 Å [32]. Este comprimento de coerência permite a modulação espacial do parâmetro de ordem [33]; o parâmetro de ordem, que está associado com a densidade local de pares de Cooper, assume o maior valor em regiões da amostra com estequiometria ideal e tem o valor suprimido para regiões que contêm defeitos.

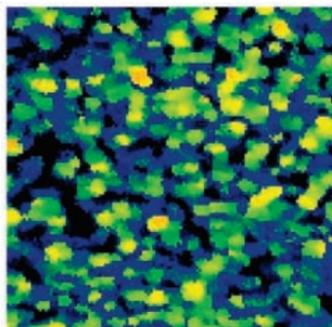
Por outro lado, os *HTSC* apresentam defeitos estruturais em várias escalas, de acordo com a sua extensão: macroscópica (fronteiras de grãos, poros nas cerâmicas, precipitados), mesoscópica (maclas e deslocações) e microscópica ou local (vacâncias de O_2 e impurezas). A figura 1.5 mostra o esquema de uma macla que é caracterizada por planos (110). São fronteiras de grãos cristalinos a um ângulo de aproximadamente 45° com as direções a e b . Em escala microscópica os defeitos estruturais mais importantes são as vacâncias de O . Estes defeitos são bastante frequentes, fazendo com que os *HTSC* apresentem granularidade em escala microscópica e provocando alterações na estrutura cristalina e, conseqüentemente, variações nas propriedades físicas e mecânicas destes materiais.

Figura 1.5: Modelo esquemático de uma macla (110), diferença entre a e b está exagerada [34].



A questão da granularidade intrínseca apresentada pelos *HTSC* está sendo muito debatida atualmente. Existe um consenso de que a desordem não trivial apresentada, não somente pelos *HTSC*, mas por toda uma classe de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados [4, 35], é absolutamente relevante para a compreensão do comportamento destes materiais. Foi feito um estudo a partir da técnica de microscopia de tunelamento (STM), que tem acesso à estrutura eletrônica no espaço real, de uma amostra de *Bi-2212*. A figura 1.6 mostra a distribuição inhomogênea no espaço real do gap supercondutor de uma amostra monocristalina subdopada de *Bi-2212* com $T_C = 79$ K [36]. As cores ilustram a aparente segregação da estrutura eletrônica em domínios com aproximadamente 3 nm distribuídos randomicamente. As cores claras (amarelo-vermelho) representam regiões da amostra onde está estabelecido o estado supercondutor. As regiões escuras têm características que são, frequentemente, associadas ao regime do pseudogap. Este padrão poderia ser causado por competição de fases ou por distribuição randômica do O [4]. Assim, dois tipos de estados eletrônicos (supercondutor e não-supercondutor) poderiam coexistir em diferentes nano-regiões do cristal. Se os domínios supercondutores forem acoplados via conexões fracas, a amostra, mesmo sendo monocristalina, apresentará características granulares. Estas características, por sua vez, se manifestarão nas propriedades físicas destes compostos.

Figura 1.6: Observação de inhomogeneidades em nanoescala por STM num monocristal subdopado de *Bi-2212*. A imagem, de tamanho de 560 Å por 560 Å, foi feita em $4,2$ K [36].

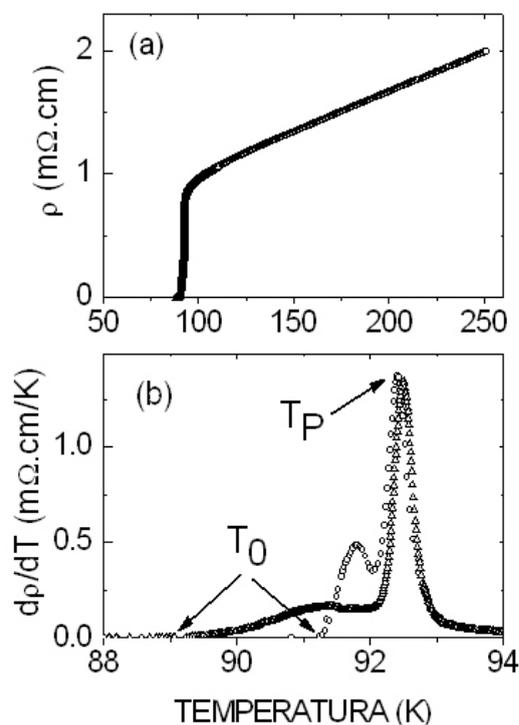


1.4.2 Efeitos na Transição Resistiva

Medidas de resistividade elétrica revelam também o caráter não homogêneo do estado supercondutor. A figura 1.7 mostra medidas de resistividade em função da temperatura e sua derivada, $d\rho/dT \times T$, para uma amostra policristalina de *YBCO* na ausência de campo mag-

nético aplicado e em campo magnético aplicado de 50 Oe, paralelamente à corrente. Observa-se que a curva da derivada apresenta uma estrutura de dois picos, sugerindo uma transição em duas etapas, o que é característico de sistemas granulares. Na temperatura $T = T_C$ ocorre uma transição intragrão onde a supercondutividade se estabelece no interior de regiões homogêneas da amostra chamadas de grãos. A temperatura crítica T_C é aproximadamente igual a T_P , a temperatura do pico principal em $d\rho/dT$, mostrada na figura 1.7(b). Na segunda etapa ocorre um acoplamento intergrãos, ativado termicamente. Este processo ocorre até que seja atingida a temperatura T_{C0} , quando então, se estabelece um estado supercondutor com ordem de longo alcance e o material passa a apresentar resistividade nula. A temperatura crítica T_{C0} é aproximadamente igual a T_0 , a temperatura em que a resistividade vai a zero, como indicado também na figura 1.7.

Figura 1.7: (a) Comportamento da resistividade em função da temperatura no *YBCO* policristalino e (b) sua derivada nas proximidades de T_C em campo magnético aplicado nulo e em campo magnético aplicado de 50 Oe paralelamente à corrente. Figura adaptada de [37].



Os acoplamentos intergrãos são constituídos de ligações fracas, sendo sensíveis a temperatura, intensidades de corrente e campos magnéticos aplicados. Campos magnéticos tendem a destruir os pares de Cooper e, por consequência, o estado supercondutor. Deste modo, a

aplicação de campos magnéticos tende a diminuir os valores de T_C e T_{C0} e aumentar a largura da transição. Em campos magnéticos fracos, a região dominada por efeitos de granularidade intergrão, abaixo de T_C , é mais afetada. Neste caso observa-se uma diminuição de T_{C0} e o consequente aumento da largura da transição, como mostrado na figura 1.7(b). O aumento da corrente de excitação causa efeito semelhante devido ao campo magnético por ela produzido (auto-campo).

Uma estrutura de dois picos na derivada também pode ser observada em monocristais [38], o que está relacionado com o fato de os próprios monocristais apresentarem uma estrutura subgranular inomogênea, controlada pelas variações locais na concentração de O , como comentado anteriormente. De acordo com Deutcher e Müller [39], as maclas constituem-se em ligações fracas, o que permitiria a existência de grãos supercondutores em escala mesoscópica no interior de um monocristal.

Capítulo 2

O $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

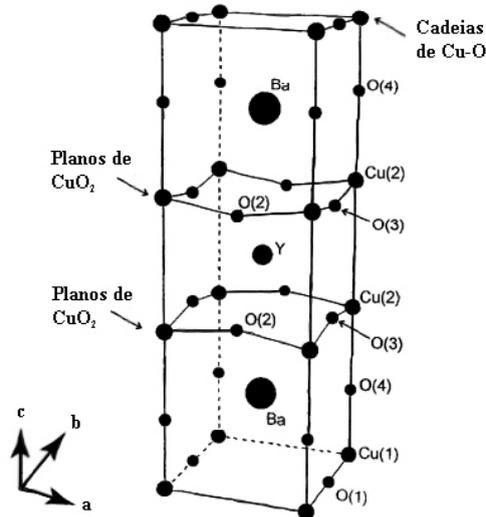
2.1 Estrutura Cristalina

Dependendo da quantidade de O e da temperatura, o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pode apresentar uma estrutura cristalina tetragonal, onde o material apresenta um comportamento isolante não-supercondutor [3, 40] ou uma estrutura ortorrômbica para a qual o material apresenta comportamento supercondutor. Para a estrutura ortorrômbica, com $\delta = 0$ os parâmetros de rede têm valores: $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ e $c = 11,69 \text{ \AA}$ [41, 42].

Na estequiometria $YBa_2Cu_3O_7$, a cela unitária é composta por 13 átomos [43]. Pode-se observar na figura 2.1 que a cela unitária é composta por dois planos de CuO_2 separados por átomos de Y . Acima e abaixo de cada plano de CuO_2 tem-se um plano de $Ba-O$, onde cada átomo de Ba é compartilhado por quatro átomos de O . Os átomos de Cu ocupam duas posições distintas na cela unitária. Dos três átomos de Cu , dois se encontram nos planos de CuO_2 ligados a cinco átomos de O e são designados por $Cu(2)$. O terceiro átomo de Cu , chamado de $Cu(1)$, está ligado a 4 átomos de O e se localiza nas chamadas cadeias de $Cu-O$, ao longo do eixo cristalográfico b . As cadeias são paralelas entre si e não possuem ligação umas com as outras. Uma estrutura de duplos planos de CuO_2 está separada da estrutura seguinte por uma distância de 8 \AA , entre as quais se encontram uma sequência de dois planos de $Ba-O$ e cadeias de $Cu-O$, formando a seguinte configuração, ao longo do eixo c : plano de $Cu(1)$ e O , plano de Ba e O , plano de $Cu(2)$ e O , átomo de Y , plano de $Cu(2)$ e O , plano de Ba e O e, finalmente, um plano de $Cu(1)$ e O .

As camadas $\{Cu(2)$ e O , Y , $Cu(2)$ e $O\}$ formam os planos de condução ao passo que a configuração: $\{\text{plano de } Ba \text{ e } O, Cu(1) \text{ e } O, Ba \text{ e } O\}$ é chamada de reservatório de cargas

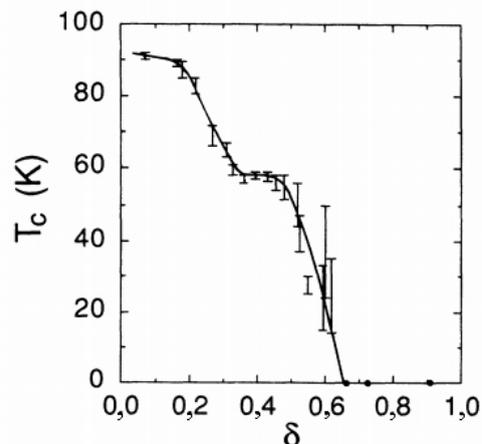
[3].

Figura 2.1: Estrutura cristalina ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_7$ [44].

2.2 Efeitos do Conteúdo de Oxigênio

2.2.1 O Comportamento do T_C

O comportamento da temperatura crítica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é fortemente dependente da concentração e distribuição do O em sua estrutura cristalina. A figura 2.2 mostra a variação do T_C em função do desvio estequiométrico (δ) do O obtida por Jorgensen et al. [3].

Figura 2.2: Dependência entre T_C e a deficiência de O (δ) para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [3].

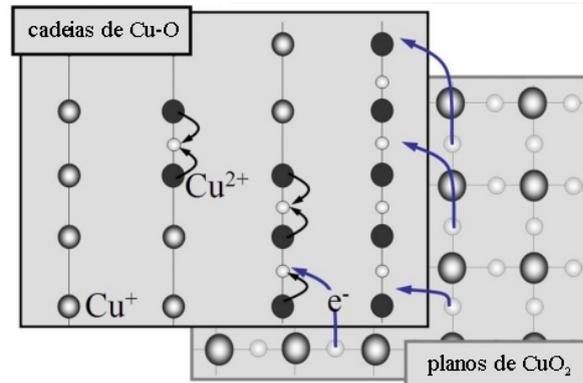
Observa-se, na figura, a existência de dois platôs. Para δ entre 0 - 0,15 o T_C varia

ligeiramente com o conteúdo de O . Para δ entre 0,3 - 0,5 a temperatura crítica permanece constante em aproximadamente 60 K. A variação abrupta do T_C para δ em torno de 0,6 está relacionada com a transição estrutural ortorrômbica-tetragonal que o material sofre para esta concentração de O . Para $\delta \geq 0,65$ a estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é tetragonal. À medida que átomos de O são inseridos ao longo do eixo b da estrutura tetragonal, esta se distorce e assume a forma ortorrômbica mostrada na figura 2.1. A variação do T_C de 80 para 60 K que ocorre para $\delta \sim 0,20 - 0,35$ está associada a uma transferência de cargas negativas dos planos de CuO_2 para as cadeias de $Cu-O$. Como a temperatura de transição varia substancialmente com δ , é possível utilizar o T_C como parâmetro para estimar o conteúdo de O das amostras. O comportamento observado na figura 2.2 pode ser compreendido por meio do modelo de transferência de cargas [2].

A incorporação de átomos de O na estrutura do $YBCO$ ocasiona a criação de lacunas, que são os portadores de carga, nos planos de CuO_2 . Isto ocorre porque a região que circunda os íons de Ba é eletricamente desbalanceada devido à formação das cadeias de $Cu-O$. Esse desbalanceamento faz com que esta região retire elétrons dos planos de CuO_2 [2, 45]. Desse modo, o aumento do conteúdo de O ocasiona um aumento do número de portadores de carga no sistema.

Quando $\delta = 1$ ($YBa_2Cu_3O_6$) as cadeias são formadas apenas pelos átomos de Cu^{1+} , ou seja, não há nenhum O nas cadeias, como mostrado no lado esquerdo da figura 2.3. Quando um átomo de O é inserido entre dois sítios de Cu , ocorre uma mudança de valência do íon de Cu^{1+} para Cu^{2+} . No entanto, neste caso ainda não há transferência de elétrons dos planos de CuO_2 . A transferência de elétrons dos planos para as cadeias só começa quando se forma um segmento de cadeia, com pelo menos dois sítios vizinhos de O ocupados, como mostra a figura 2.3. Para δ entre 0,5 - 0,3, o O adicionado entre as cadeias não dopa os planos porque, neste caso, segmentos de cadeia com pelo menos dois átomos de O ainda não foram formados. Isto explica o platô observado na figura 2.2 no qual o T_C permanece constante em ~ 60 K. Para o caso do $YBa_2Cu_3O_7$ ($\delta = 0$) as cadeias de $Cu-O$ estão completamente cheias, o que corresponde a uma leve superdopagem dos planos, com um T_C cerca de 1 K menor do que aquele para a dopagem ótima. O lado direito da figura 2.3 mostra as cadeias de $Cu-O$ já formadas, apresentando um padrão ordenado [2].

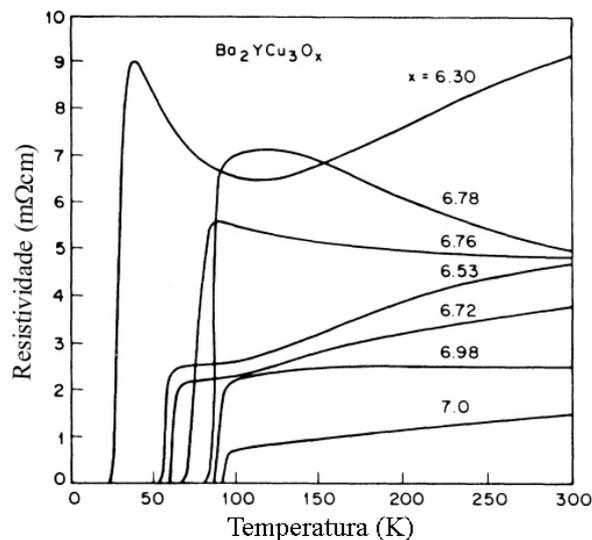
Figura 2.3: Um O inserido entre dois sítios de Cu numa cadeia somente causa a mudança (inicialmente) da valência do íon de Cu^{1+} para Cu^{2+} . Esta inserção não causa nenhuma transferência de cargas para os planos de CuO_2 . Quando um segmento de cadeia com pelo menos 2 átomos de O é formado, ocorre a transferência de cargas para os planos. Cadeias completas, mostradas no lado direito, formam um padrão ordenado, com valores específicos do conteúdo de buracos nos planos e mínima desordem [2].



2.2.2 O Comportamento resistivo no estado normal

Tanto o comportamento quanto o valor da resistividade no estado normal de uma amostra de $YBCO$ estão intimamente ligadas com o seu grau de oxigenação [46, 47, 48, 49]. A figura 2.4 mostra uma série de medidas realizadas por Cava et al. [47] da resistividade em função da temperatura para diferentes níveis de oxigenação de amostras policristalinas de $YBCO$.

Figura 2.4: Resistividade *versus* temperatura para uma amostra $YBCO$ policristalina com diferentes graus de oxigenação [47].

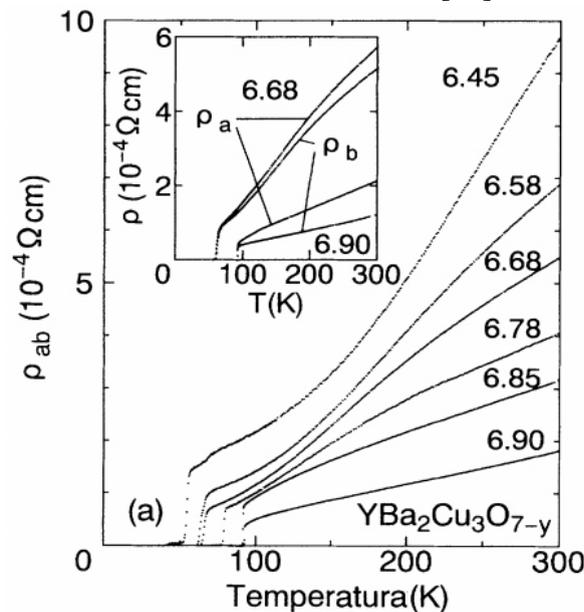


Pode-se observar que amostras com maior deficiência em O apresentam resistividades

mais altas à temperatura ambiente, sendo que para concentrações em torno de $\delta \sim 6,6 - 6,7$ esta variação é pequena [47]. Pode-se observar, também, que a resistividade de amostras bem oxigenadas apresentam comportamento linear. Com a diminuição do conteúdo de O este comportamento passa a apresentar um caráter semiconductor, onde $d\rho/dt < 0$. O T_C também é fortemente influenciado pela quantidade O , como foi comentado anteriormente, decrescendo continuamente com a diminuição de O .

Ito et al. [48] realizaram medidas de resistividade em função da temperatura em monocristais com e sem maclas. A figura 2.5 mostra as resistividades medidas no plano ab (ρ_{ab}) de monocristais com diferentes quantidades de O . Com a diminuição da oxigenação tem-se um aumento da resistividade normal, mas sempre com caráter metálico, juntamente com uma diminuição do T_C . Para concentrações próximas da considerada ótima, $\delta \sim 0,07$, observa-se que a resistividade tem uma dependência linear com a temperatura (metal estranho).

Figura 2.5: Resistividade no plano ab em função da temperatura para uma amostra de $YBCO$ monocristalina com diferentes graus de oxigenação. A figura menor mostra as resistividades ρ_a e ρ_b . A oxigenação esta indicada ao lado de cada medida [48].



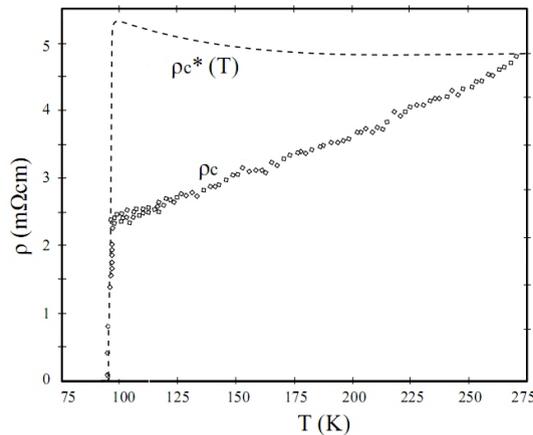
Para oxigenações ($\delta \sim 0,15$) bem abaixo da considerada ótima se observa um desvio do caráter linear para o estado normal, onde, a resistividade é aproximadamente linear para a faixa de temperaturas de 150 - 300 K e, depois, sofre um desvio, mas ainda mantendo o caráter metálico ($d\rho/dt < 0$). Para deficiências de O em torno de 0,22 a 0,55 ocorre um desvio na linearidade da resistividade para temperaturas próximas de 100 K, mas, ainda se observa uma

região onde a resistividade é linear com a temperatura.

A figura menor (figura 2.5) mostra uma medida realizada pelos mesmos autores em monocristais sem maclas. A dependência de ρ_a e ρ_b com a temperatura é semelhante à apresentada por ρ_{ab} , observando-se, no entanto o efeito da anisotropia, já comentado no capítulo 1.

A resistividade ao longo do eixo c também varia linearmente com a temperatura para amostras bem oxigenadas. Quando a amostra monocristalina possui deficiência de O , a mesma apresenta um comportamento semicondutor à medida que se diminui a temperatura. A figura 2.6 mostra a resistividade ao longo do eixo c para uma amostra bem oxigenada (ρ_c) e, a linha tracejada (ρ_c^*) mostra o comportamento da resistividade ao longo do eixo c para o caso de deficiência na oxigenação.

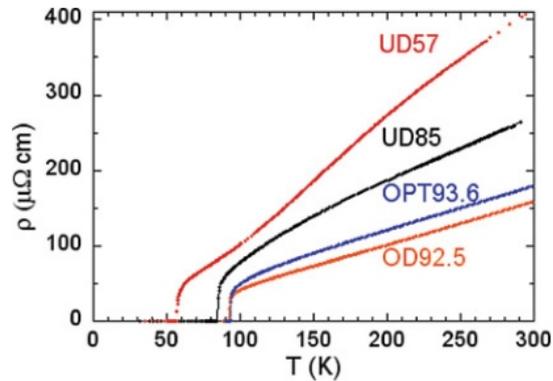
Figura 2.6: Comportamento da resistividade ao longo do eixo c versus temperatura para uma amostra monocristalina de YBCO. ρ_c (amostra bem oxigenada); (ρ_c^*) (amostra com deficiência de oxigenação). Adaptado de [45].



Muito recentemente, um estudo realizado por Rullier-Albenque et al. [49] em amostras monocristalinas de YBCO com diferentes níveis de oxigenação, mostra o caráter metálico da resistividade no plano ab em função da temperatura (figura 2.7). As amostras OD92.5 ($\delta = 0,05$) e OPT93.6 ($\delta = 0,09$) que apresentam oxigenação próxima da ótima ($\delta = 0,07$) mostram comportamento linear para a resistividade na fase normal, com temperaturas críticas de 93,6 e 92,5 K, respectivamente. As amostras UD85 ($\delta = 0,2$) e UD57 ($\delta = 0,46$) são subdopadas com temperaturas críticas de 85 e 57 K, respectivamente. Pode-se observar que, com a diminuição do conteúdo de O há uma mudança no comportamento linear, além do aumento no

valor da resistividade. Estes resultados confirmam resultados obtidos anteriormente, mostrados na figura 2.5.

Figura 2.7: Resistividade no plano ab versus temperatura para o $YBCO$ monocristalino com diferentes graus de oxigenação [49].



2.3 Efeitos da Substituição Química

2.3.1 Introdução

Desde o descobrimento da supercondutividade, um grande número de experimentos foram realizados nos $HTSC$ por meio da substituição química. Estes estudos se revelaram úteis para a compreensão das propriedades destes materiais e no entendimento dos mecanismos da supercondutividade. Por exemplo, alguns dos primeiros experimentos realizados com o sistema $Y_{1-x}TR_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($TR : Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) mostraram que o T_C não depende significativamente de x [50, 51]. De acordo com resultados experimentais [52, 53], o Y pode ser substituído por qualquer elemento terra-rara, exceto por Ce , Tb , Pm e Pr , com pequenos efeitos na supercondutividade, indicando que os elementos terras-raras e a sub-rede de Cu podem ser considerados, em muitos casos, eletronicamente desacoplados.

Outro tipo de estudo pode ser feito por meio da dopagem da estrutura com alguns metais de transição, podendo-se citar a substituição no sítio do Cu por Zn , Ni , Co e Fe . Uma vez que existem dois sítios distintos de Cu , como mostrado na figura 2.1, se faz necessário o uso de diversas técnicas para se determinar o sítio preferível ao dopante. O Zn e Li preferem a substituição do sítio de Cu nos planos de CuO_2 ao passo que o Ni ocupa tanto os sítios do plano quanto os sítios das cadeias [2]. Outros elementos metálicos como o Fe^{3+} e o Co^{3+} preferem

ocupar os sítios de Cu das cadeias [2]. Um dos efeitos da dopagem do $YBCO$ com elementos metálicos é a transição estrutural ortorrômbica-tetragonal, onde os parâmetros de rede a e b , que antes tinham valores distintos passam a ter os mesmos valores.

2.3.2 O composto $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$

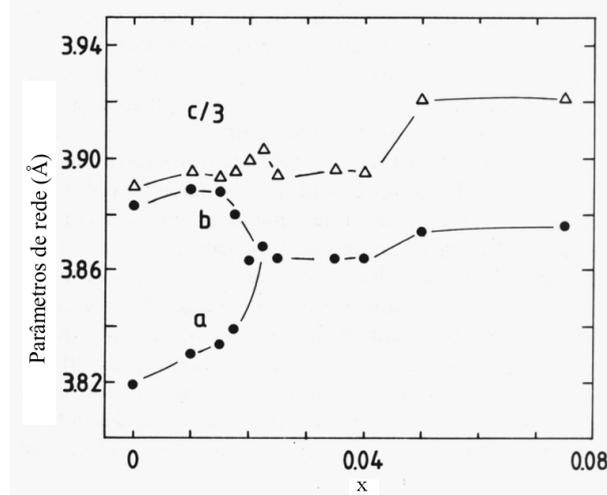
Ao dopar uma estrutura já conhecida, surge a dúvida do sítio de ocupação do dopante. Ao utilizar o Fe como dopante, se torna necessário o conhecimento da localização do mesmo na estrutura do $YBCO$. Estudos mostram que o Fe substitui o Cu , e não apenas em um dos sítios, mas nos dois (cadeias e planos de CuO_2). A substituição do Cu pelo Fe no composto $YBCO$ é bastante interessante pelo fato de ser possível o estudo do ambiente local do Fe por espectroscopia Mössbauer [54, 55, 56, 57, 58], uma vez que os núcleos de Fe funcionam como sonda, revelando informações sobre a localidade em que se encontram na estrutura cristalina. Este elemento dopante ocupará os dois sítios do Cu , mas, preferivelmente o sítio do Cu nas cadeias [40, 54, 55, 56, 57, 59, 60, 61, 62]. Parâmetros obtidos por meio da espectroscopia Mössbauer, como o deslocamento isomérico e desdobramentos quadrupolares, são característicos do sítio do Cu nas cadeias, onde existe uma assimetria dos átomos de O [58]. Os átomos de Fe que ocupam os sítios do Cu nas cadeias têm estado de valência +3 [40].

2.3.3 Aspectos Estruturais

Como dito anteriormente, um dos efeitos da oxigenação é a promoção da transição estrutural ortorrômbica-tetragonal no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A dopagem com Fe apresenta o mesmo efeito, fazendo com que os parâmetros de rede a e b , que antes tinham valores distintos passem a ter os mesmos valores. A figura 2.8 mostra medidas dos parâmetros de rede no sistema $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ em função da dopagem com Fe [40, 56, 63]. A figura mostra que, à medida que se insere o dopante Fe na estrutura do $YBCO$, ocorre um pequeno aumento dos parâmetros de rede até $x \sim 0,01$. A partir de $x \sim 0,01$, o parâmetro de rede b passa a diminuir, enquanto que os parâmetros a e c continuam aumentando. Deste modo, em $x = 0,022$ os parâmetros de rede a e b se igualam e ocorre a transição estrutural ortorrômbica-tetragonal.

Para grandes concentrações do dopante Fe , além de ocupar o sítio preferível nas cadeias $Cu-O$, o mesmo começa a ocupar também os sítios do Cu nos planos e a supercondutividade começa a ser fortemente suprimida [40, 56]. Enquanto o material dopante entra na

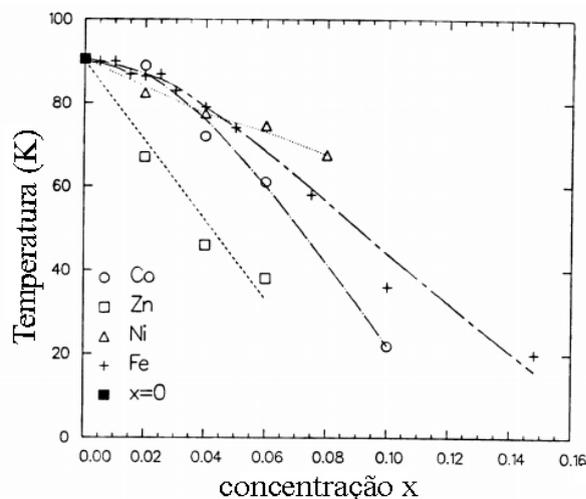
Figura 2.8: Comportamento dos parâmetros de rede do $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ em função da dopagem com Fe . Em torno de $x = 0,022$ ocorre a transição ortorrômbica-tetragonal [63].



rede cristalina ocupando a posição do Cu ao longo das cadeias, não se observa uma grande mudança do T_C . Isto ocorre porque esta posição se encontra nos reservatórios de cargas. Porém, quando o dopante começa a ocupar a posição do Cu nos planos de condução, têm-se uma variação grande no T_C .

A figura 2.9 mostra a evolução do T_C em função da concentração de alguns elementos dopantes para o sistema policristalino $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$).

Figura 2.9: Evolução do T_C do supercondutor $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_3O_{7-\delta}$ policristalino em função da concentração de elementos metálicos ($M = Fe, Co, Ni, Zn$) [61].

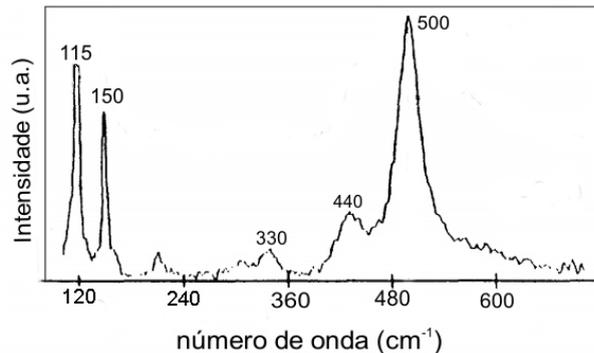


De acordo com este resultado, observa-se que o elemento que mais afeta o T_C é o Zn (para mesma concentração). Isto ocorre porque o Zn tem preferência de ocupação do sítio de

Cu ao longo dos planos de CuO_2 , enquanto os outros elementos preferem o sítio das cadeias de $Cu-O$. No caso da dopagem com Fe , se observa que o T_C começa a variar mais fortemente em torno de $x \sim 0,03$. De acordo com o que foi discutido anteriormente, esta variação deve estar ligada à transição de fase estrutural que ocorre para $x = 0,022$ [63].

Estudos realizados por meio da espectroscopia Raman mostram que o $YBCO$ apresenta linhas em aproximadamente $115, 150, 340, 440$ e 500 cm^{-1} [44, 64, 65], como ilustrado na figura 2.10 para uma amostra de policristalina. A linha em 115 cm^{-1} corresponde ao movimento do Ba em relação ao eixo c [40, 66]. A linha em 150 cm^{-1} está relacionada com o movimento em fase dos átomos $Cu(2)$ em relação ao eixo c [44], embora também tenha sido atribuída às ligações $Ba-O(4)$ [67]. A linha em torno de 340 cm^{-1} , corresponde a vibrações fora de fase (alongamento na direção c) dos átomos $O(2)$ e $O(3)$ no plano de CuO_2 [44, 66]. A linha em 440 cm^{-1} está associada com as vibrações em fase dos átomos $O(2)$ e $O(3)$ ao longo da direção c [44, 66]. A linha em 500 cm^{-1} corresponde à vibração dos oxigênios $O(4)$ ao longo da direção c [40, 44].

Figura 2.10: Espectro Raman de uma amostra policristalina de $YBCO$ [64].



A literatura revela que tanto a oxigenação quanto a dopagem com outros elementos são fatores que influenciam nas posições das linhas dos espectros Raman. Alguns trabalhos em que foi variada tanto a concentração de O [68, 69] quanto a dopagem com outros elementos [40, 62] mostram o deslocamento de algumas linhas bem específicas. Liarokapis et al. [40] produziu amostras com diferentes concentrações do dopante Fe e observou um deslocamento da linha em torno de 500 cm^{-1} para valores de mais baixa frequência com o aumento da concentração de Fe . Esta mesma linha apresenta um deslocamento para frequências mais baixas, à medida que se aumenta o δ , de acordo com um estudo realizado por Thomsen et al. [68], onde foram

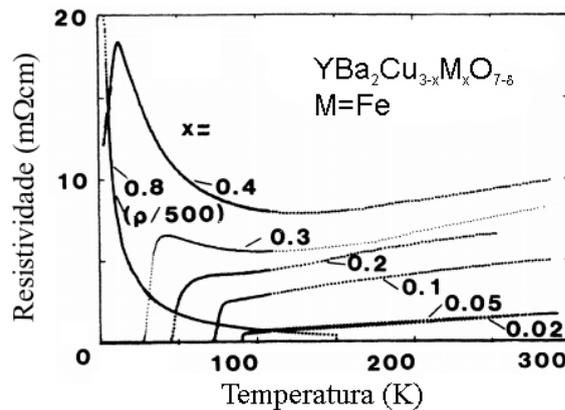
produzidas amostras de $YBCO$ com diferentes graus de oxigenação.

2.3.4 Propriedades Elétricas

A dopagem com Fe em amostras de $YBCO$ faz com que ocorra um aumento da resistividade à temperatura ambiente além de fazer com que o caráter metálico, apresentado pela resistividade normal, passe a ter um caráter semicondutor [70]. Estes efeitos podem ser observados na figura 2.11, que mostra curvas de resistividade em função da temperatura para o sistema $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$, com concentrações variáveis de Fe obtidas por Tarascon et al. [70]. Existe uma região, entre 200 e 300 K, onde a resistividade varia linearmente com a temperatura, mesmo para as concentrações mais altas de Fe . Observa-se que o aumento da concentração de Fe , a partir de $x = 0,3$, faz com que a resistividade na fase normal passe a apresentar um caráter semicondutor ($d\rho/dt < 0$) em temperaturas intermediárias até as proximidades da transição. O efeito fica mais pronunciado com o aumento de x , de modo que, partir da concentração $x = 0,4$, o sistema $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ deixa de apresentar a transição para o estado supercondutor.

Diferentemente da fase tetragonal que se observa pela deficiência na oxigenação, a fase tetragonal devida à dopagem com Fe , que ocorre para $x = 0,022$ [63], é supercondutora, porém com T_C bem abaixo de 92 K e que diminui a medida que a concentração de Fe aumenta. Este fato pode ser observado na figura 2.11.

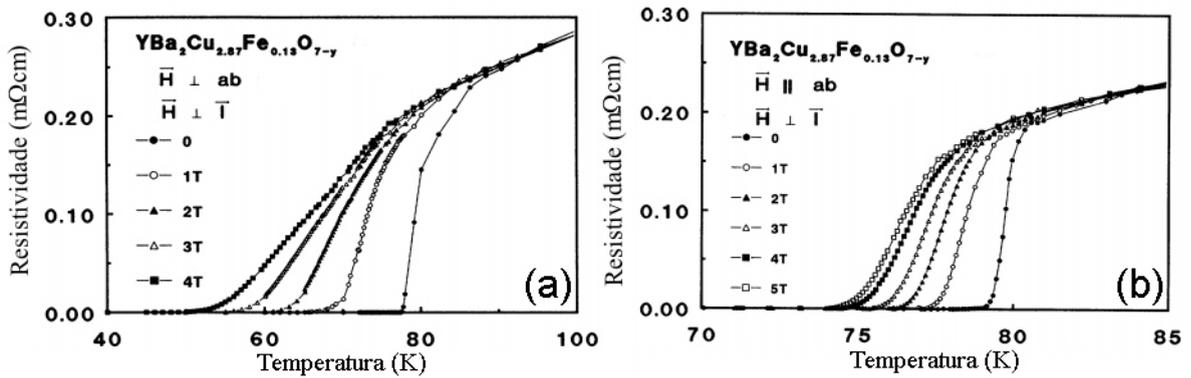
Figura 2.11: Comportamento da resistividade em função da temperatura para o sistema $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$ policristalino [70].



De acordo com um estudo realizado por Lan et al. [71] no sistema monocristalino de $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-\delta}$, a largura da transição normal-supercondutora é fortemente afetada pela dopagem. A amostra com $x = 0$ apresentou uma largura em torno de 2,8 K enquanto

que a dopada com $x = 0,13$ apresentou uma transição de 5,2 K para a resistividade no plano (ρ_{ab}). A figura 2.12 mostra as curvas de ρ_{ab} em função da temperatura para amostras de $YBa_2Cu_{2.87}Fe_{0.13}O_{7-\delta}$ onde campos magnéticos de 0 a 5 T foram aplicados perpendicular (painel a) e paralelamente (painel b) ao plano ab . Observa-se que a aplicação de campos magnéticos faz com que o T_C diminua provocando, também um alargamento da transição normal-supercondutora. Pela figura 2.12a é possível observar que o efeito do campo é mais intenso quando o mesmo é aplicado perpendicularmente aos planos CuO_2 . Este comportamento confere com aquele observado para amostra monocristalinas puras de $YBCO$ [71].

Figura 2.12: $\rho_{ab} \times T$ para um monocristal de $YBa_2Cu_{2.87}Fe_{0.13}O_{7-\delta}$ com aplicação de campos magnéticos (a) campo perpendicular ao plano ab e (b) campo paralelo ao plano ab [71].



Capítulo 3

Flutuações Termodinâmicas na Condutividade Elétrica

3.1 Flutuações da condutividade elétrica em $T > T_C$

Acima do T_C , as flutuações induzem uma condutividade extra, chamada muitas vezes de paracondutividade, que se origina de canais adicionais para a corrente, produzidos pela criação de pares de Cooper evanescentes. No cálculo da condutividade o tempo de vida das flutuações é essencial, pois a corrente por elas transportada é proporcional ao seu tempo de vida. Apenas durante este tempo as flutuações podem ser aceleradas pelo campo elétrico [72].

3.1.1 A Contribuição de Aslamazov e Larkin

Utilizando a aproximação de campo médio, Aslamazov e Larkin (AL) obtiveram, a partir da teoria microscópica, expressões para as contribuições das flutuações termodinâmicas que levam a um ligeiro aumento da condutividade para temperaturas próximas de T_C [73]. O cálculo realizado por AL é bastante complicado e leva aos mesmos resultados derivados a partir da teoria de GL (incluindo efeitos dependentes do tempo). Os resultados para três dimensões (3D), duas dimensões (2D) e uma dimensão (1D) são:

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)}\epsilon^{-\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar d}\epsilon^{-1} \quad (3.2)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{\pi e^2 \xi(0)}{16\hbar S}\epsilon^{-\frac{3}{2}}, \quad (3.3)$$

onde $\epsilon = \frac{T-T_C}{T_C}$ é a temperatura reduzida, d é a espessura do filme e S é a seção transversal da amostra filamentar.

3.1.2 A Contribuição de Maki-Thompson

Outra contribuição às flutuações da condutividade é devido a Maki e Thompson (MT). Esta contribuição, puramente quântica é gerada pelo espalhamento elástico coerente, por impurezas, dos elétrons que formam os pares de Cooper é também chamada de contribuição anômala [74]. No caso 3D, o termo MT apresenta uma divergência em temperatura similar à contribuição AL (equação 3.1), mas sua amplitude é extremamente sensível a processos que destruam a coerência de fase do par de elétrons. Esta contribuição é muito pequena quando comparada com a de AL e não é habitualmente observada experimentalmente nos cupratos supercondutores.

3.1.3 O Modelo de Lawrence e Doniach

Lawrence e Doniach (LD) desenvolveram um modelo considerando os sistemas supercondutores com anisotropia planar, onde os parâmetros de ordem de camadas adjacentes estão fracamente acoplados por meio de junções Josephson, assim sendo, a contribuição das flutuações a condutividade é dada por [72]:

$$\Delta\sigma_{\parallel} = \frac{e^2}{16(T/T_c - 1)\hbar d} \left\{ 1 + \frac{m}{M} \left(\frac{2\xi}{d} \right)^2 \right\}^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.4)$$

onde d representa o espaçamento entre as camadas supercondutoras, ξ é o comprimento de coerência bidimensional, m é a massa efetiva das partículas no plano das camadas e M é a massa efetiva das partículas na direção do eixo z , perpendicular ao eixo dos planos.

A equação (3.4) expressa um *crossover* de um comportamento bidimensional para um comportamento tridimensional a medida que a temperatura se aproxima de T_C . Para o caso em que a distância entre as camadas é maior que o comprimento de coerência na direção z , os planos supercondutores estarão desacoplados, com isso, a equação (3.4) é idêntica à equação (3.2) para filmes de espessura d . Se a distância entre as camadas for menor que o comprimento de coerência, então as camadas estarão acopladas e o sistema apresentará um comportamento tridimensional.

Por mais que os espaçamentos d sejam grandes e produzam um comportamento bidimensional, para temperaturas ligeiramente próximas de T_C , sempre será alcançado um comportamento tridimensional [72].

3.1.4 Efeito de Desordem nas Flutuações Gaussianas

As contribuições à condutividade, devidas as flutuações, desenvolvidas por AL e MT se referem a materiais homogêneos, sendo os mesmos limpos ou sujos. Char e Kapitulnik (CK) [75] estenderam estes resultados para materiais inhomogêneos, como os supercondutores óxidos. Eles modificaram as teorias e aplicaram um modelo de percolação, onde consideraram o supercondutor inhomogêneo acima de T_C como um problema de percolação no limite de *cluster* infinito. Na teoria de percolação, o *cluster* infinito é homogêneo para escalas de comprimento L maiores do que o comprimento de correlação de percolação, ξ_P , e é auto-similar para $L < \xi_P$.

Um dos resultados mais importantes obtidos por CK é que no regime auto-similar pode se aplicar os resultados deduzidos para sistemas homogêneos, mas com a dimensão espectral \bar{d} , substituindo a dimensão euclidiana d . Isto significa que a dimensionalidade relevante para o espectro de flutuações é a dimensão espectral do regime auto-similar.

No regime homogêneo do caso AL tem-se:

$$\Delta\sigma_{AL} \sim \epsilon^{-(2-d/2)}, \quad (3.5)$$

a qual no regime inhomogêneo assume a forma:

$$\Delta\sigma_{AL} \sim \epsilon^{-(2-\bar{d}/2)}. \quad (3.6)$$

Este resultado é geral para qualquer fractal e não somente para cluster de percolação. Para o caso de percolação, $\bar{d} = 3/4$ em todas as dimensionalidades. Para outros fractais, em geral, $1 \leq \bar{d} \leq 3/2$.

3.1.5 As Flutuações Críticas

Com a diminuição da temperatura e a conseqüente aproximação de T_C , as flutuações tornam-se fortemente correlacionadas (estatisticamente dependentes), e a teoria de GL deixa de ser válida. O alcance destas correlações aumenta com a aproximação de T_C e, finalmente, se torna infinito em $T = T_C$. A termodinâmica se torna bastante diferente daquela fornecida pela

teoria de campo médio que se aplica muito bem para temperaturas fora da região crítica. Diferentes propriedades críticas divergem (ou tendem a zero) com expoentes que podem ser diferentes dos expoentes Gaussianos.

De acordo com a teoria de *scaling* dinâmico [76], na região crítica, a paracondutividade diverge em T_C como:

$$\Delta\sigma \sim \epsilon^{-\nu(2+z-d-\eta)} \quad (3.7)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema, ν é o expoente crítico para o comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico e η leva em consideração o desvio da função de correlação para o parâmetro de ordem, em relação ao comportamento do tipo campo médio (em geral se supõe $\eta \sim 0$). A descrição mais simples da transição supõe que as propriedades de supercondutores do tipo II, na região crítica e na ausência de campo magnético aplicado, são aquelas previstas pelo modelo 3D-XY [77, 78] para o qual $\nu = 0,667$. Segundo Lobb [79], dois regimes podem ser identificados na região crítica: o regime crítico estático e o regime crítico dinâmico. No regime crítico estático, $\nu \sim 0,667$, porém z e η conservam seus valores de campo médio (2 e 0, respectivamente), resultando num expoente $\lambda = -\nu(z - 1 - \eta) = 0,67$. Em regimes de temperaturas mais próximos ao T_C , onde efeitos de *scaling* dinâmico se tornam relevantes, deve ocorrer uma mudança para o regime crítico dinâmico, no qual $z = 3/2$. Neste caso o expoente crítico previsto para as divergências das flutuações da condutividade em sistemas 3D é $\lambda = 0,33$.

3.1.6 O Regime Super-Crítico

Este regime de flutuações apresenta expoentes bem pequenos, menores do que o valor observado para o regime 3D-XY. O regime super-crítico foi observado pela primeira vez numa amostra monocristalina de $YBCO$ [6] e foi, então, chamado de regime além 3D-XY, uma vez que era observado em temperaturas ainda mais próximas de T_C do que o regime 3D-XY. Após, este regime, agora identificado como super-crítico, foi observado também em outros sistemas de $HTSC$ [80, 81, 82] e também em outros monocristais puros e dopados de $YBCO$ [83]. Devido ao fato do expoente apresentar um valor muito pequeno, este regime foi relacionado a uma transição fracamente de primeira ordem, para a qual o expoente efetivo seria $\lambda = 0$. No entanto, não existe ainda um entendimento claro para este regime.

Halperin et al. [84], em 1974, propuseram que a transição supercondutora pudesse ser de primeira ordem devido a efeitos de flutuações intrínsecas do campo magnético. Porém, a largura do intervalo de temperatura de ocorrência da transição de fase de primeira ordem prevista pelo modelo é extremamente pequena, cerca de 10^{-6} K para um supercondutor do tipo II. Este intervalo de temperaturas é muito pequeno para que o efeito seja observável experimentalmente num supercondutor como o *YBCO*. Um cenário possível descreve a aproximação à transição de fase de primeira ordem em termos de uma evolução na dinâmica das flutuações supercondutoras. A transição ocorre quando o mínimo absoluto da energia livre muda de sua posição de alta temperatura em $\psi = 0$ para uma posição com $\psi \neq 0$ [6, 83]. Acima, mas próximo de T_C , o sistema pode flutuar entre os dois mínimos de energia, devido à baixa barreira separando os dois. Este comportamento afetaria a dinâmica do sistema nas proximidades da transição, modificando o valor efetivo de z (eq. 3.7) [6].

Mais recentemente, a influência de flutuações *AF* foi proposta por Ferreira et al. [85] como um mecanismo alternativo que pode conduzir a uma transição supercondutora fracamente de primeira ordem. O modelo proposto considera a existência de dois pontos críticos quânticos (QCP) separados, mas muito próximos, sobre o eixo de concentração de portadores (n) no diagrama de fases T versus n . Devido à proximidade com o estado fundamental *AF*, o estado supercondutor é fortemente afetado pelas flutuações de *spin AF*, que podem induzir uma transição de fase de primeira ordem e ampliar a região do diagrama de fases onde a supercondutividade é encontrada [85]. Os cálculos realizados por Ferreira et al. [85] se aplicam estritamente a $T = 0$ e a sistemas metálicos. No entanto, de acordo com Hinkov et al. [86], flutuações *AF* em $T \neq 0$ relacionadas ao pseudogap podem desempenhar papel relevante na fase normal dos cupratos supercondutores. Portanto, o caráter fracamente de primeira ordem poderia ser conferido pela presença de correlações *AF* dinâmicas e de curto alcance que subsistem neste sistemas [85], e que podem ter sua origem no regime de pseudogap.

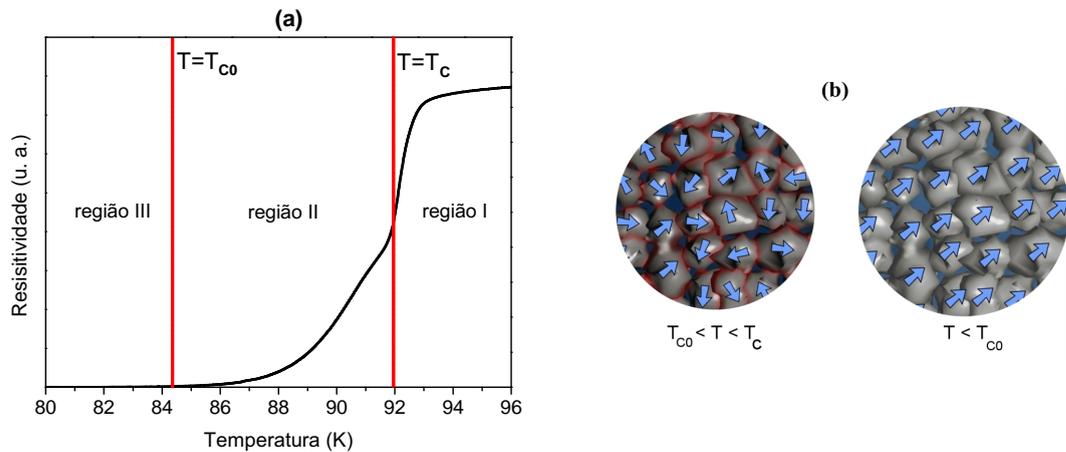
3.2 Flutuações na condutividade elétrica em $T < T_C$

O comportamento da transição resistiva em sistemas inomogêneos está representado na figura 3.1(a). Na região I ($T > T_C$), ocorrem flutuações na amplitude do parâmetro de ordem, chamadas também de paracondutividade. Em $T = T_C$ ocorre a transição de pareamento, onde a

supercondutividade se estabelece em regiões delimitadas da amostra, chamadas genericamente de grãos. Na região II ($T_{C0} < T < T_C$), também chamada de paracoerente, não ocorrem mais flutuações na amplitude e sim na fase do parâmetro de ordem. Nesse momento as fases do parâmetro de ordem em cada grão encontram-se descorrelacionadas, como ilustrado na figura 3.1(b). Estas flutuações resultam em uma resistividade não nula, porém, decrescente com a diminuição da temperatura. A região III é chamada de coerente. Em T_{C0} ocorre a transição de coerência (paracoerente-coerente), quando a fase dos parâmetros de ordem dos grãos supercondutores se tornam correlacionadas por meio da ativação das ligações fracas entre os grãos, como ilustrado na figura 3.1(b). Em T_{C0} a resistividade do sistema vai a zero. O processo que leva a esta transição é fortemente dependente das inomogeneidades meso e macroscópicas do sistema supercondutor.

Em T_{C0} ocorre a transição de coerência quando um estado coerente de longo alcance é alcançado via ativação térmica das ligações fracas entre os grãos, como ilustrado na figura 3.1(b).

Figura 3.1: (a) Transição resistiva dividida em regiões: paracondutora (I), paracoerente (II) e coerente (III). (b) Esquema representando as fases (as setas representam o parâmetro de ordem) paracoerente (II) e coerente (III) num supercondutor granular [87].



Nos cupratos supercondutores granulares a aproximação ao estado de resistência nula é dominada por processos resistivos no transporte de corrente através dos grãos supercondutores. A região situada entre T_{C0} e T_C que comporta a transição de fase paracoerente-coerente, é descrita teoricamente pela termodinâmica de sistemas supercondutores granulares nas proximidades da temperatura em que o material supercondutor apresenta a resistividade nula. As ligações

fracas entre os grãos são ativadas/desativadas termicamente e/ou pela variação de campo magnético ou corrente elétrica aplicados. O Hamiltoniano generalizado de tunelamento de pares que descreve o comportamento de um sistema supercondutor granular é dado por [88]:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}), \quad (3.8)$$

onde J_{ij} é a energia de acoplamento entre grãos vizinhos i e j , e θ_i e θ_j são as fases do parâmetro de ordem dos grãos i e j . O termo A_{ij} é dado por:

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}, \quad (3.9)$$

onde \vec{A} é o potencial vetor e a integral de linha é avaliada do centro do grão i até o centro do grão vizinho j [88].

O Hamiltoniano, representado pela equação (3.8), para um sistema supercondutor granular de alta temperatura crítica é análogo àquele que descreve um sistema de *spins* planares. O modelo representado por este Hamiltoniano pertence à classe de universalidade 3D-XY no caso desordenado, e é consistente com a ocorrência de uma transição de fase de segunda ordem paracoerente-coerente na temperatura crítica T_{C0} .

O fator A_{ij} da equação (3.8) introduz frustração [88] no modelo. Como estes termos variam aleatoriamente, num anel fechado de grãos não é possível que se encontre uma configuração de fases que minimize simultaneamente as energias de acoplamento entre todos os pares de grãos. Logo, trata-se de uma frustração induzida pelo campo. Contudo, a existência de junções do tipo π nos sistemas supercondutores granulares, pode produzir frustração em anéis com número ímpar de grãos [89], mesmo na ausência de campo magnético aplicado. A frustração é, então, introduzida via a distribuição aleatória dos acoplamentos J_{ij} quando houver coexistência de junções normais e junções do tipo π . Quando a aleatoriedade e frustração são introduzidas pelos fatores A_{ij} , a versão do modelo é denominada de vidro de calibre. No caso em que se desordem e frustração são devidas aos fatores J_{ij} , a versão é denominada de vidro chiral [89].

Espera-se que durante a transição de fase paracoerente-coerente o excesso da condutividade divirja segundo uma lei de potências do tipo:

$$\Delta\sigma \propto \epsilon_0^{-s}, \quad (3.10)$$

onde $\epsilon_0 = \frac{T-T_{C0}}{T_{C0}}$ é a temperatura reduzida e $s = \nu(z + 2 - d)$ é o expoente crítico.

O expoente $s = 2,7$ foi observado por Rosenblatt et al. [90] num supercondutor granular constituído por uma mistura de pequenas partículas metálicas numa matriz isolante. Um valor semelhante de expoente foi observado também na transição resistiva de cerâmicas de *YBCO* [37]. Este valor observado para s está em acordo com as predições de um estudo feito por Wengel e Young [91] baseado no Hamiltoniano da equação (3.8). De acordo com os autores, tanto na versão vidro de calibre quanto na versão vidro chiral do modelo, a fenomenologia crítica é descrita pelos expoentes $\nu \simeq 1,3$ e $z \simeq 3,1$, o que implica num $s \simeq 2,7$.

Capítulo 4

Procedimentos Experimentais e Técnicas de Caracterização

Neste capítulo são descritos os procedimentos utilizados na preparação e caracterização das amostras bem como na colocação dos contatos elétricos para as medidas de transporte. Também são detalhadas as técnicas e equipamentos utilizados na obtenção dos resultados experimentais.

4.1 O Processamento das Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho foram produzidas três amostras policristalinas e uma monocristalina de *YBCO* dopadas com *Fe*. Todas as amostras foram produzidas com a mesma estequiometria, $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$. A seguir serão descritos os processos utilizados na preparação das quatro amostras estudadas.

4.1.1 Amostras Policristalinas

As amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ foram produzidas por meio de uma reação de estado sólido a partir dos compostos precursores de alta pureza: Y_2O_3 (99,99%), $BaCO_3$ (99,999%), Fe_2O_3 (99,99%) e CuO (99,99%). Pelo fato de ser higroscópico, o composto Y_2O_3 sofreu um processo de secagem a 600°C durante 12 horas. Uma vez definida a estequiometria, foi feita a medida de massa de cada reagente e os mesmos foram, então, misturados e macerados em almofariz de ágata até se obter uma mistura homogênea, na forma de pó. Esta mistura foi colocada num cadinho de alumina e logo após, calcinada por três vezes (880 °C 900 °C e 920 °C), com etapas de maceração intercaladas. O esquema das calcinações está

ilustrado na figura 4.1. O pó foi, então, prensado numa forma cilíndrica sob 3,5 toneladas (área = 0,64 cm²) e levado novamente ao forno para sinterização, conforme esquema apresentado na figura 4.2. O resfriamento lento entre 920 °C e 750 °C, conforme se observa na figura 4.2, é importante para que haja a estabilização da fase ortorrômbica [92]. Depois de sinterizadas, duas amostras foram levadas ao forno, mais uma vez, para oxigenação.

Figura 4.1: Tratamento térmico utilizado nas calcinações das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$.

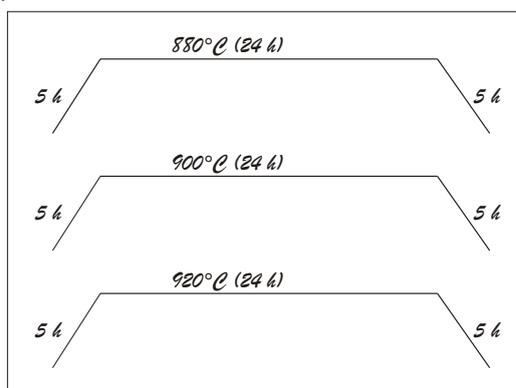
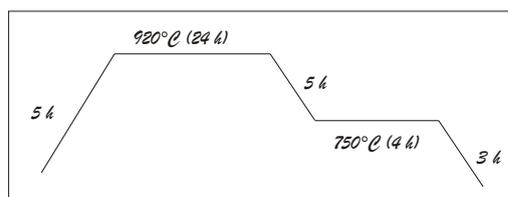


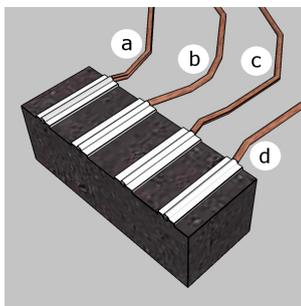
Figura 4.2: Tratamento térmico utilizado na sinterização das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$.



Uma das amostras foi oxigenada por 24 h e a outra por 48h. Durante o processo de oxigenação, foi mantido um fluxo contínuo de oxigênio (O_2) a 420°C. Deste processo resultaram, então, três amostras. A amostra não oxigenada foi chamada de *P00*. A amostra oxigenada durante 24 h foi chamada de *P24* e a amostra oxigenada durante 48 h foi chamada de *P48*. Depois de oxigenadas, as amostras foram cortadas na forma de paralelepípedos. Foram, então, pintados quatro contatos com tinta prata, como ilustrado na figura 4.3, para as medidas de resistividade elétrica. Para melhor adesão da prata à superfície da amostra foi feito um tratamento térmico sob fluxo de O_2 durante 4 horas à temperatura de 420°C. Logo após, foram fixados quatro fios de cobre, dois para corrente e dois para tensão, também com tinta prata. A resistência de contato

das amostras policristalinas foi de aproximadamente $0,5 \Omega$.

Figura 4.3: Representação de uma amostra policristalina na forma de paralelepípedo com contatos elétricos para medida de resistividade elétrica. Os contatos *a* e *d* são para corrente e os contatos *b* e *c* são para tensão [87].



4.1.2 Amostra Monocristalina

Os monocristais de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ foram crescidos pelo Prof. Dr. Valdemar Nunes Vieira do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), a partir da técnica de auto-fluxo. Por meio desta técnica, os monocristais crescem em temperaturas abaixo da fase líquida. Com base nos pós precursores, uma mistura é preparada com a estequiometria específica para a obtenção dos monocristais supercondutores. Nesta solução, alguns componentes químicos de mais baixo ponto de fusão são adicionados em excesso comportando-se como fluxo, além de compensar as perdas por evaporação e servindo, ainda, como fonte de nutrientes para os monocristais que estão sendo crescidos [93]. Para o crescimento de monocristais de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$, os componentes em excesso são os $BaCO_3$ e CuO .

A temperatura do sistema é elevada, a partir da temperatura ambiente, até serem atingidas as temperaturas de fusão do CuO e $BaCO_3$, para a formação do fluxo. A mistura permanece, então, nesta temperatura até que o fluxo se sature dos componentes Ba , Cu e O e escorra do cadinho. Logo após, o fluxo evapora gradativamente até que a concentração da fase 123 se torna crítica e, com a diminuição da temperatura, comecem a surgir os primeiros centros de nucleação.

Foram utilizados cadinhos de Zircônia em forma de gamela retangular, inclinado de aproximadamente 20° em relação à horizontal. Uma mistura de $5 g$ que foi preparada e compactada no lado superior do cadinho para que o fluxo pudesse escorrer.

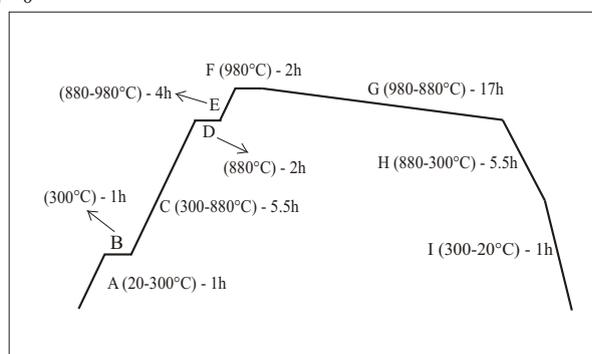
Para preparação dos monocristais de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ foram utilizados pós precursores de alta pureza. Os reagentes utilizados foram: óxido de ítrio (Y_2O_3) com pureza de 99,999%, carbonato de bário ($BaCO_3$) com pureza de 99,999%, óxido de cobre (CuO) com pureza de 99,9999% e óxido de ferro (Fe_2O_3) com pureza de 99,99%.

Com o objetivo de eliminar alguma umidade eventualmente presente, fez-se um tratamento dos pós precursores, separadamente, a 300 °C por um período de 3 h. A massa de cada reagente foi medida com precisão de *mg* na seguinte estequiometria 1:4:10 (*Y:Ba:Cu*), onde o *Fe* foi adicionado proporcionalmente à quantidade de *Cu* (0,5% de *Fe* em relação ao *Cu*). Logo após, os pós foram misturados por meio de um processo de maceração em um almofariz de ágata até se obter uma mistura homogênea.

Na próxima etapa, empilhou-se a mistura em um dos lados do cadinho de zircônia estabilizada com ítrio que foi, então, levado ao forno para o processo de crescimento conforme o esquema apresentado na figura 4.4. A etapa *A*, mostrada na figura 4.4, consiste na elevação da temperatura de 20 a 300 °C a uma taxa de aproximadamente 280 °C/h. Na etapa *B* a temperatura é estabilizada em 300 °C por uma hora. Esta parada tem como objetivo a eliminação de uma eventual umidade adquirida pela mistura durante os procedimentos de pesagem e maceração. Na etapa *C* tem-se uma elevação da temperatura até 880 °C em uma taxa de aproximadamente 105,45 °C/h. Espera-se que ocorra a eliminação total do *C* existente na mistura (na forma de CO_2). Em *D*, estabiliza-se o sistema em 880 °C por um período de 2 h. A elevação de temperatura de 880 a 980 °C, a uma taxa de aproximadamente 25 °C/h (elevação lenta), proporciona a formação inicial do fluxo de $BaO-CuO$ saturado de Y_2O_3 e *Fe*. Em *F* estabiliza-se a temperatura em 980 °C por um período não inferior a duas horas. Nessa etapa ocorre a chamada dissolução iônica, ou seja, as soluções saturadas formadas na etapa *E*, onde BaO e o CuO são solventes e o Y_2O_3 juntamente com o FeO são os solutos. A formação de uma solução saturada ocorre à medida que esta escorre para o lado inferior do cadinho juntamente com a evaporação do fluxo de $BaO-CuO$. A etapa *G* é a mais importante no processo de crescimento de monocristais, compreendendo a faixa de temperatura de 980 a 880 °C com uma taxa de variação em torno de 5,88 °C/h. Durante este período ocorre a evaporação do fluxo e o surgimento de muitos centros de nucleação que resultam nos monocristais. No início da etapa *H* ocorre o fim do crescimento dos cristais e deve-se permitir que a transição de fase tetragonal-ortorrômbica, que acontece em torno de 700 °C, seja completa [92]. A taxa de variação de temperatura foi

de aproximadamente 105,45 °C/h. Em *I*, tem-se o decréscimo da temperatura de 300 °C até a temperatura ambiente a uma taxa de 280 °C/h. A amostra monocristalina foi chamada de *Mono*.

Figura 4.4: Tratamento térmico utilizado no crescimento dos monocristais de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$.

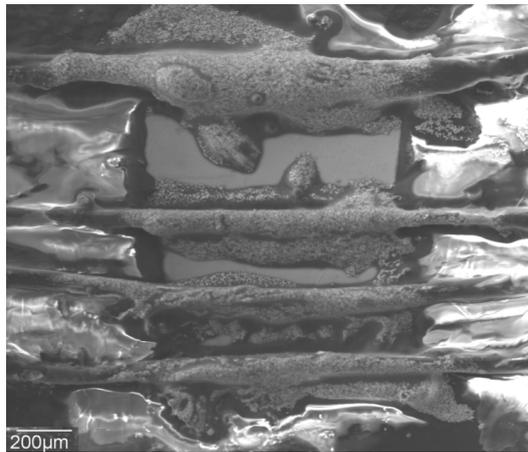


Os monocristais obtidos pela técnica de auto-fluxo apresentam deficiência de oxigênio, sendo necessário um processo de oxigenação. Muitos são os fatores que influenciam o processo de oxigenação, dentre os principais, podemos citar a temperatura de oxigenação (200 - 500 °C), pressão da atmosfera de O_2 (de décimos a algumas dezenas de atmosferas) e o tempo de oxigenação (10 - 30 dias). Para o processo de oxigenação, os monocristais foram encapsulados entre duas pastilhas de *YBCO* policristalino. O uso desta cápsula se faz necessário para obtenção de uma atmosfera homogênea de oxigênio puro na superfície dos monocristais. Esta cápsula é, então, colocada num cadinho de alumina e logo após, mantida dentro de um tubo de quartzo em fluxo de O_2 , com a pressão controlada em 1 atm. O controle da temperatura foi realizado com auxílio de um termopar de platina-rhodium, distante 2 cm da cápsula que continha os monocristais.

Após, foi necessária a colocação dos contatos para as medidas de resistividade elétrica. Foram desenhadas, com o auxílio de um microscópio estereográfico, quatro trilhas com tinta prata na superfície da amostra. Para melhor adesão da prata, foi feita uma cura no forno (sob fluxo de O_2) a 450°C durante uma hora. Este procedimento é deveras importante e se faz necessário para que os contatos elétricos fiquem bem aderidos à amostra. Contatos com problemas de aderência podem ser fontes de capacitâncias e/ou indutâncias parasitas, efeitos estes que, por sua vez, podem gerar ruído nas medidas de transporte elétrico. Foram utilizados fios de *Cu* nos contatos elétricos. Primeiramente, os fios foram lixados e depositados sobre as tri-

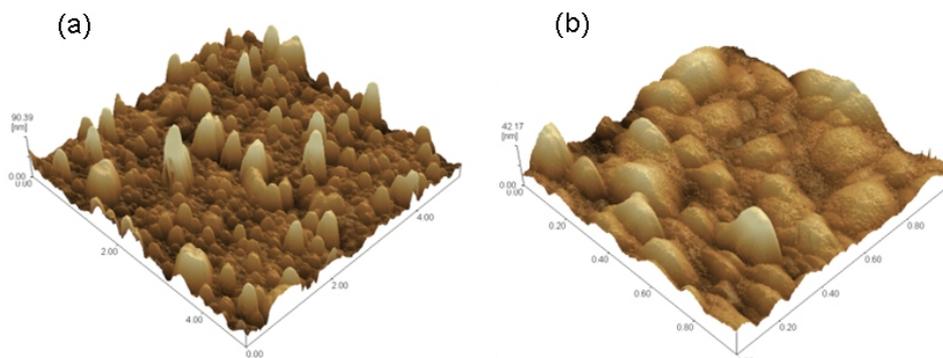
lhas de prata e, então, fixados, também com a tinta prata. Foi feita uma cura dos contatos sob uma lâmpada incandescente durante aproximadamente 10 h. A resistência de contato para o monocristal foi de aproximadamente 15Ω . A figura 4.5 mostra o monocristal com os contatos elétricos. A imagem foi obtida no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) por meio do equipamento de Feixe de Íons Localizados, FIB (Focused Ion Beam) modelo JIB 4500 da JEOL, por meio de elétrons secundários, no IF-UFRGS.

Figura 4.5: Monocristal de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com os respectivos contatos elétricos fixados com tinta prata.



A figura 4.6 mostra imagens da superfície do monocristal obtidas por meio da microscopia de força atômica (AFM) com varreduras de (a) $5 \times 5 \mu\text{m}$ e (b) $1 \times 1 \mu\text{m}$. Uma vez que a amostra não foi polida, a mesma apresenta muitas irregularidades. Por meio destas imagens dá para se ter uma ideia de como é a superfície do monocristal. Os pontos mais claros indicam regiões mais "altas", em torno de 90 nm.

Figura 4.6: Medidas de AFM na superfície do monocristal. Resolução de (a) $5 \times 5 \mu\text{m}$ e (b) $1 \times 1 \mu\text{m}$.



4.2 Difração de raios X

Foram feitas medidas de DRX das amostras *P00*, *P24* e *P48*. O difratograma da amostra *P00* foi obtido no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS), operando na geometria Bragg-Brentano de 6,5 a 110° com radiação de CuK_{α} com passo igual a 0,05° e tempo de integração de 3 s em um difratômetro da Siemens modelo D500. A DRX da *P24* foi realizada no Laboratório Multiusuário da Universidade Estadual de Ponta Grossa (LABMU/UEPG), operando na geometria Bragg-Brentano de 3 a 100°, com radiação de CuK_{α} com passo igual a 0,02° e tempo de integração igual a 5 s em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000. A DRX da *P48* foi realizada também no LABMU/UEPG, na geometria Bragg-Brentano de 3 a 100° com passo igual a 0,02° e tempo de integração igual a 5 s, em um equipamento da Rigaku modelo ULTIMA IV. Para a amostra *Mono*, a DRX foi feita no Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação da Universidade Federal do Paraná (LORXI/UFPR), utilizado as radiações do Cu : $K_{\alpha 1} = 1,540562 \text{ \AA}$ e $K_{\alpha 2} = 1,544390 \text{ \AA}$ [94]. Diferentemente do método do pó, onde a amostra é pulverizada e os planos cristalinos são distribuídos aleatoriamente, o monocristal foi colocado no porta-amostra e incidiu-se o feixe de raios X em uma varredura contínua θ - 2θ (geometria Bragg-Brentano) de 3° a 120° com passo fixo de 0,02° e velocidade de 1°/min.

A análise dos dados foi feita por meio do refinamento Rietveld, onde uma curva teórica é ajustada aos dados experimentais. Utilizamos o programa GSAS [95] e a interface EXPGUI [96]. Este método permite a confirmação das fases presentes, bem como a sua quantificação.

4.3 Espectroscopia Raman

Para obtenção dos espectros foi utilizado um equipamento da Bruker Modelo Senterra no LABMU/UEPG, com um feixe de laser de comprimento de onda $\lambda = 532 \text{ nm}$ com diâmetro $50 \mu\text{m}$ e potência 10 mW . Fizeram-se medidas tanto na superfície quanto no *bulk* das amostras de modo a eliminar a influência de possíveis impurezas que pudessem estar depositadas sobre a superfície. Para as amostra policristalinas, obteve-se espectros na superfície e a $8 \mu\text{m}$ no *bulk*. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

4.4 Medidas de Magnetização

Foram realizadas medidas de magnetização *versus* temperatura (MxT) com um magnetômetro do tipo SQUID (*Superconductor Quantum Interferometer Device*), modelo MPMS-XL (*Magnetic Properties Measurements System*), da empresa Quantum Design Inc. no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF-UFRGS (LSM/UFRGS).

Neste procedimento aplicam-se campos magnéticos fixos e realizam-se os procedimentos *ZFC* e *FC*. No procedimento *ZFC*, a amostra é resfriada na ausência de campo magnético, que só é aplicado quando a mais baixa temperatura de medida é atingida (abaixo de T_C). As medidas são realizadas enquanto a temperatura é aumentada. No procedimento *FC*, o mesmo campo magnético do procedimento *ZFC* é aplicado com a amostra à temperatura acima de T_C e, as medidas são realizadas durante o resfriamento da amostra. Para a amostra *P00* fizeram-se medidas de $M(T) \times T$ para os campos de 10, 20, 35, 50, 75, 100 Oe, na faixa entre 88 K e 94 K.

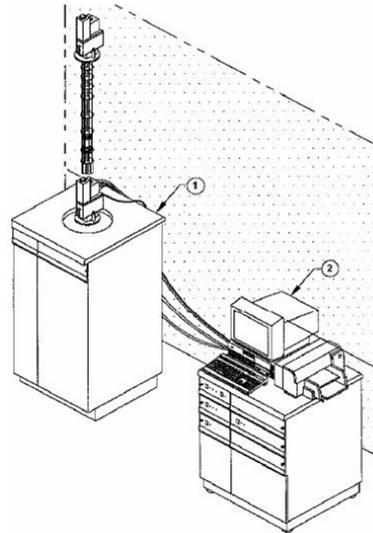
A instalação das amostras para a realização das medidas no magnetômetro de SQUID é feita por meio da fixação da amostra no interior de um canudo plástico próprio. Um pequeno pedaço do canudo é cortado e, então, a amostra é fixada com o auxílio de algodão, formando um envelope. Este envelope é introduzido no canudo, que é fixado na vareta que suporta o conjunto amostra e porta-amostra.

A faixa de temperaturas compreendida por este sistema fica entre 1,9 K e 400 K. A temperatura pode ser estabilizada ou variada com taxas entre um mínimo de 0,01 K/min e um máximo de 10 K/min. Campos magnéticos de até 50 kOe podem ser aplicados. O momento magnético é medido com precisão máxima de 5×10^{-9} emu.

O equipamento usado para medidas magnéticas é composto por dois sistemas principais: (1) criostato e (2) controle eletro-mecânico, conforme representado na figura 4.7.

O criostato (1) é composto de um reservatório superisolado que é resfriado com hélio líquido e tem capacidade para 56 litros. Este criostato é blindado termicamente com nitrogênio líquido. Em seu interior estão a bobina supercondutora, o sensor SQUID, o sistema de termometria, o controle eletrônico e a cana de transporte da amostra.

Figura 4.7: Visualização do magnetômetro de SQUID. (1) Criostato e (2) sistema de controle.



4.5 Medidas de Transporte Elétrico e Magnetotransporte

Foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura na caracterização das amostras supercondutoras, tanto policristalinas quanto monocristalinas. As amostras policristalinas foram medidas no Laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores na UEPG (LSMS/UEPG) com variação de corrente de excitação e sem campo magnético aplicado. A amostra *Mono* foi medida com a aplicação de baixos campos magnéticos no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo no IF-UFRGS (LSM/UFRGS) e com variação da corrente de excitação no LSMS/UEPG.

Tanto nas medidas realizadas na UEPG quanto na UFRGS os dados de resistividade são medidos em unidades arbitrárias que, logo após, são transformados em unidades convencionais. O processo de conversão é feito relacionando-se a resistividade medida em temperatura ambiente com o sinal relativo medido em unidades arbitrárias à mesma temperatura. O cálculo da resistividade é feito a partir da relação entre o valor de resistência elétrica da amostra medida (V/i) e dos parâmetros geométricos da mesma, por meio da equação (4.1):

$$\rho = \frac{V}{i} \frac{A}{l} \quad (4.1)$$

onde V é a tensão absoluta medida diretamente na amostra sob aplicação da corrente i , A é a área da seção transversal da amostra e l o caminho elétrico medido entre os contatos de tensão. A área da seção transversal é calculada como o produto da espessura pela largura da amostra.

As dimensões das amostras policristalinas estão indicadas na tabela 4.1. A figura 4.8 mostra imagens do monocristal, a partir das quais foi possível uma medida de precisão da distância entre os contatos de tensão (painel (a)), da largura (painel (b)) e da espessura da amostra (painel (c)). Estas imagens foram obtidas através do FIB no LCN/UFRGS. A tabela 4.2 mostra os valores de A , l e da resistividade em temperatura ambiente, obtida a partir da equação (4.1), para as quatro amostras estudadas.

Tabela 4.1: Largura, espessura e comprimento das amostras policristalinas.

amostra	largura (cm)	altura (cm)	comprimento (cm)
P00	0,32	0,16	0,89
P24	0,47	0,20	0,89
P48	0,29	0,23	0,89

Figura 4.8: Imagens do monocristal de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com a identificação da (a) distância entre os contatos de tensão, (b) largura e (c) espessura.

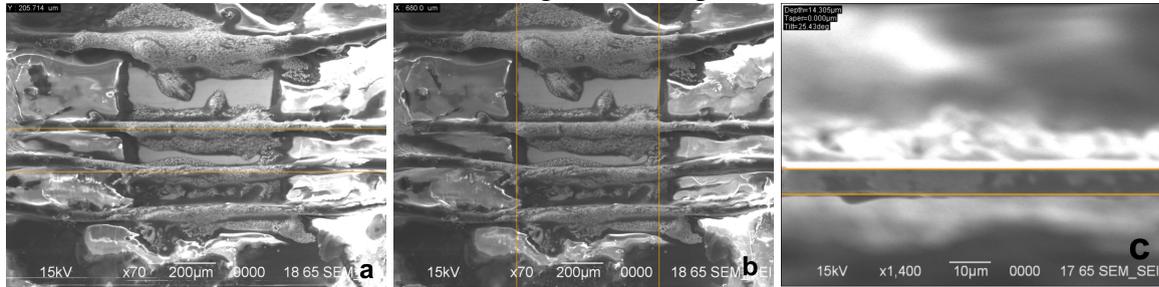


Tabela 4.2: Área da seção transversal (A), caminho elétrico (l) e resistividade em temperatura ambiente das amostra estudadas.

amostra	área (cm ²)	l (cm)	ρ (mΩcm)
Mono	$7,186 \cdot 10^{-5}$	0,0205	0,43
P00	0,0512	0,18	49,2
P24	0,0944	0,26	1,92
P48	0,0664	0,20	2,09

A resistividade apresentada pela amostra *Mono* está de acordo com dados apresentados na literatura para monocristais com maclas [93, 97]. As amostras *P24* e *P48* também mostram valores típicos de resistividade apresentados por amostras policristalinas de *YBCO* puras e dopadas [37, 80, 98]. Para a amostra *P00* o valor de resistividade é cerca de 25 vezes maior que o obtido para as amostras *P24* e *P48*. Este valor de resistividade não pode ser atribuído à maior

deficiência de oxigênio na amostra *P00* [47]; provavelmente é devido à presença de fase verde na mesma, conforme será discutido no capítulo 5.

Durante as medidas de (magneto)resistividade, a taxa de variação da temperatura não foi constante ao longo de toda a medida. Nas proximidades da transição normal-supercondutora as taxas foram menores que 5 K/h para abaixamento e 2 K/h para elevação da temperatura. Com isso é possível a medida de uma alta densidade de pontos, o que permite a obtenção da derivada numérica $\left(\frac{d\rho}{dT}\right)$ da resistividade.

4.5.1 Medidas na amostra monocristalina

As medidas de magnetoresistividade da amostra *Mono* foram realizadas no LSM/UFRGS com campos magnéticos aplicados de 0,10, 20, 35, 50, 75, 100, 500 Oe paralelamente à corrente ($H // i$) por meio de um processo *FC*, ou seja, o resfriamento da amostra foi feito com campo magnético aplicado. Para todos os valores de campo foram coletados dados experimentais de resistividade tanto no abaixamento quanto na elevação da temperatura. A corrente aplicada foi de $100 \mu A$, o que corresponde a uma densidade de corrente $j = 1,4 A/cm^2$.

Também foram feitas medidas com variação da corrente de excitação no LSMS/UEPG, sem a aplicação de campos magnéticos. Neste caso, as correntes aplicadas foram 5, 10 e 15 *mA*, correspondendo a densidades de correntes iguais a $j = 69, 64, 139, 28$ e $208, 91 A/cm^2$, respectivamente.

As medidas em campo magnético nulo ($i=100 \mu A$ e $5 mA$) foram realizadas desde a temperatura ambiente até a temperatura de resistência nula. Para as demais correntes, a medida se restringiu a faixa de temperaturas de aproximadamente 85-110 K (para evitarem-se problemas de ciclagem térmica).

4.5.2 Medidas nas amostras policristalinas

As medidas de resistividade das amostras policristalinas com diferentes oxigenações foram realizadas no LSMS/UEPG com correntes de excitação iguais a 5, 10 e 15 *mA*. As correspondentes densidades de corrente estão indicadas na tabela 4.3. Para a corrente de 5 *mA* as medidas foram feitas desde a temperatura ambiente até a temperatura de resistividade nula. Para os outros valores de correntes as medidas de resistividade foram feitas desde a temperatura

de resistividade nula até aproximadamente 120 K. Deste modo, as amostras são mantidas em temperaturas relativamente baixas, evitando-se assim, problemas devido a ciclagem térmica das mesmas.

Tabela 4.3: Densidades de corrente aplicadas nas amostras policristalinas em (Acm^{-2}).

amostra	$i = 5 mA$	$10 mA$	$15 mA$
P00	$j = 0,098$	0,195	*
P24	0,053	0,106	0,159
P48	0,075	0,151	0,226

4.6 O sistema de medidas em baixos campos magnéticos

As medidas de resistividade elétrica com aplicação de campos magnéticos foram feitas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF-UFRGS. Abaixo será descrita a técnica experimental utilizada, que foi dividida em duas partes: o sistema de criogenia e a eletrônica de medidas.

4.6.1 Criogenia

O sistema de criogenia consta de dois criostatos, um externo de inox para N_2 líquido e um interno de vidro para He líquido. Dentro do criostato interno está localizado um anticriostato em inox. Dentro do anticriostato fica a cana de medidas. Pode-se, então, utilizar um banho de He/N_2 . Em nosso trabalho utilizamos vácuo no anticriostato e N_2 no criostato interno. Com esta configuração conseguimos operar na faixa de temperatura de aproximadamente 70 a 300 K. Na parte inferior do anticriostato, encontra-se uma bobina que permite a geração de campos magnéticos de até 600 Oe. A bobina é feita de enrolamentos de fios de Cu , operando imersa em N_2 .

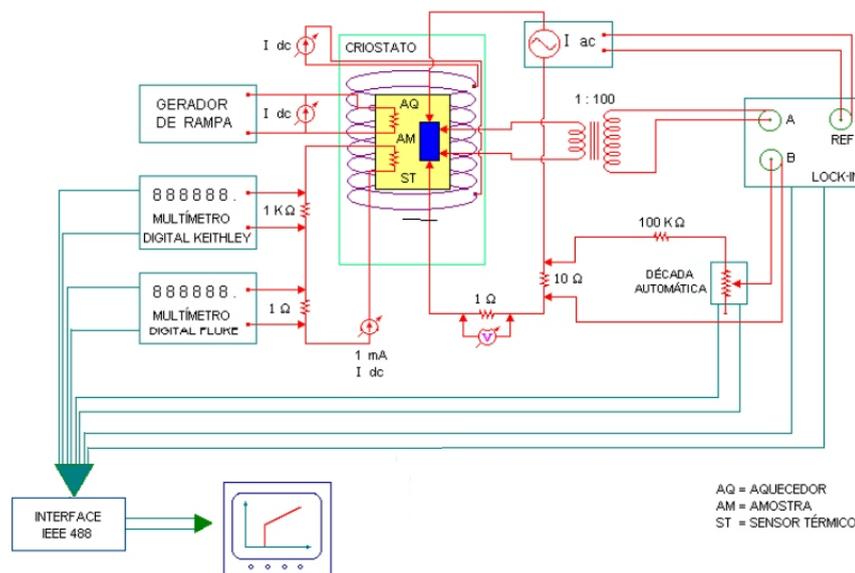
O porta-amostra é composto por duas placas de Cu fixadas por meio de parafusos. Acoplados ao porta-amostra estão um sensor térmico e um aquecedor. O sensor térmico se constitui numa resistência de platina Rosemount de 100Ω em 273 K (Pt 100), que está calibrada para o intervalo de 70 K até temperatura ambiente, com uma precisão relativa de 1 mK. O termômetro é fixado entre as duas placas do porta-amostra para um melhor acoplamento térmico. Os valores de tensão e corrente na Pt100 são lidos por multímetro digitais e transferidos

ao computador de aquisição de dados através de uma interface padrão GPIB. Com os dados de tensão e corrente, o programa de aquisição de dados calcula a temperatura da amostra, através da curva calibração do termômetro. O aquecedor é constituído de um enrolamento compensado de Ni-Cr 100 Ω/m que permite uma variação controlada da temperatura do porta-amostra mediante variação da corrente.

4.6.2 Eletrônica de Medida

As medidas de magnetocondutividade foram realizadas por meio de uma técnica de corrente *AC*. A figura 4.9 mostra o diagrama esquemático do circuito elétrico utilizado.

Figura 4.9: Diagrama esquemático que ilustra a montagem eletrônica utilizada nas medidas de resistividade com aplicação de campos magnéticos.



A tensão da amostra, depois de amplificada através de um transformador de baixo ruído, é lida na entrada *A* do *lock-in* modelo SR830 da Stanford Research Systems. Na entrada *B* do *lock-in* é colocado um sinal de tensão correspondente a uma impedância ajustável por meio de uma década indutiva automática da Electro Scientific Industries, Inc. Modelo 73. A utilização da década se faz necessária para que se possa operar com o método de detecção de nulo. A detecção é feita no *lock-in* operando no modo *A-B*.

O sinal de tensão na amostra (entrada *A*) varia proporcionalmente à resistência da amostra e, no instante em que este sinal se iguala ao sinal na entrada *B*, a resistência da amostra

é proporcional ao valor ajustado na década. A leitura dos dados é feita no instante em que os sinais A e B são iguais (técnica de nulo). A leitura do valor ajustado na década é feita com uma precisão de uma parte em 10^5 . A leitura dos sinais pelo *lock-in* é feita nas mesmas frequência e amplitude do sinal de referência (corrente), o que proporciona um ganho significativo na relação sinal/ruído.

No início da medida, o valor da década indutiva é ajustado de modo tal que a diferença entre os sinais lidos no *lock-in* seja nulo. Uma vez que a temperatura varia, o sinal de tensão da amostra também varia e, para que os sinais do canal A e B do *lock-in* se igualem, o valor da década deve ser alterado a cada ponto. O valor do passo de alteração para a década indutiva é informado manualmente ao sistema. O valor ajustado na década indutiva é lido pelo computador de aquisição de dados através de uma interface padrão GPIB.

Os arquivos de dados de saída possuem duas colunas, uma com a temperatura e outra com o valor ajustado na década que é proporcional à resistividade da amostra.

4.7 O sistema de medidas das amostras com variação de corrente

As medidas de resistividade elétrica sem aplicação de campos magnéticos e com variação de corrente foram feitas no Laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores na UEPG. Abaixo será descrita a técnica experimental utilizada, que foi dividida em duas partes: o sistema de criogenia e a eletrônica de medidas.

4.7.1 Criogenia

O sistema de criogenia utilizado no LSMS/UEPG consta de um criostato de vidro, usado como reservatório de N_2 líquido. No interior do criostato encontra-se a cana de medidas e, dentro da cana de medidas está o porta-amostra onde são fixados a amostra, o termômetro e o aquecedor. O porta-amostra, que consiste de duas placas de Cu fixadas por meio de parafusos, é envolto por uma câmara de Cu que serve para isolá-lo do contato direto com o N_2 líquido. Esta câmara é fechada e no interior da mesma é feito vácuo. O termômetro se constitui de uma resistência de platina Rosemount de 100Ω em 273 K , fixada entre as placas do porta-amostra. O termômetro está calibrado para funcionar na faixa de temperaturas entre 60 e 300 K , com

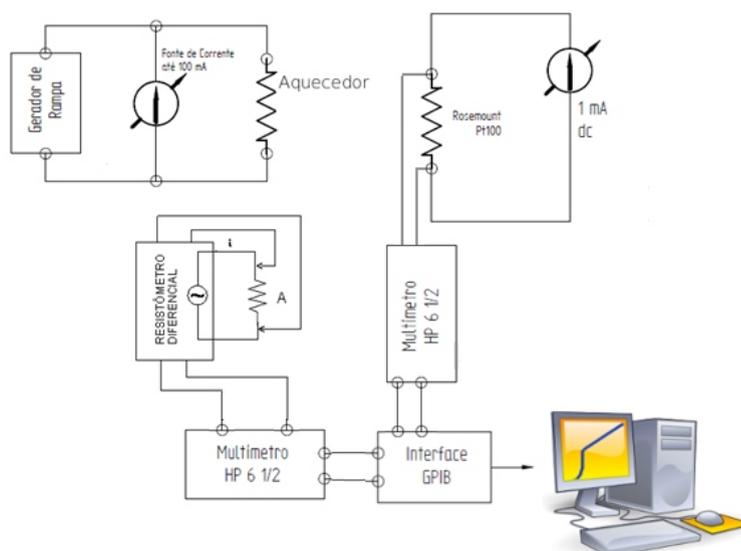
uma precisão relativa de 1 mK.

Para o controle de temperatura, é utilizado um aquecedor constituído por um enrolamento de *Ni-Cr*. O controle da taxa de variação de temperatura é monitorado por um gerador de rampa conectado ao enrolamento. Este procedimento possibilita variações de temperatura com taxa de até 1 K/h.

4.7.2 Eletrônica de Medidas

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas utilizando uma técnica de corrente *AC*. O sistema de medidas é formado por um resistômetro diferencial e uma cana de medidas inserida em um criostato. Com este sistema é possível uma amplificação do sinal de voltagem de até 10^7 vezes. Faz-se uma corrente passar pela amostra e mede-se a tensão. Uma vez que esta tensão é muito baixa, é necessária a amplificação deste sinal que é feita por meio da técnica de detecção síncrona de sinais com um amplificador *lock-in* de fase fixa. O sistema é capaz de subtrair um sinal de mesma frequência e fase, que é ajustado e fixo, do valor de tensão absoluto da amostra e, a partir daí, amplificar com um ganho alto, apenas as variações de tensão da amostra que surgem da variação da temperatura. Com esta técnica é possível a obtenção de uma melhoria significativa na relação sinal/ruído. O diagrama esquemático do circuito elétrico utilizado no procedimento descrito acima está mostrado na figura 4.10.

Figura 4.10: Montagem eletrônica utilizada nas medidas de resistividade no LSMS/UEPG.



Capítulo 5

Resultados das Amostras Policristalinas

Neste capítulo são estudados os efeitos do nível de oxigenação e da dopagem química na resistividade elétrica das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$, tanto na fase normal quanto na transição normal-supercondutora. Também são investigados os efeitos da intensidade da corrente de excitação na transição resistiva das amostras. Foram realizadas medidas de difração de raios X, espectroscopia Raman e magnetização FC , ZFC para a caracterização estrutural amostras $P00$, $P24$ e $P48$.

5.1 Caracterização

Com o intuito de caracterizar as amostras policristalinas, foram feitas medidas de difração de raios X, com refinamento Rietveld, para a determinação das estruturas cristalinas. Também foram feitas medidas de espectroscopia Raman, para a identificação de efeitos da dopagem e/ou oxigenação e medidas de magnetização FC , ZFC .

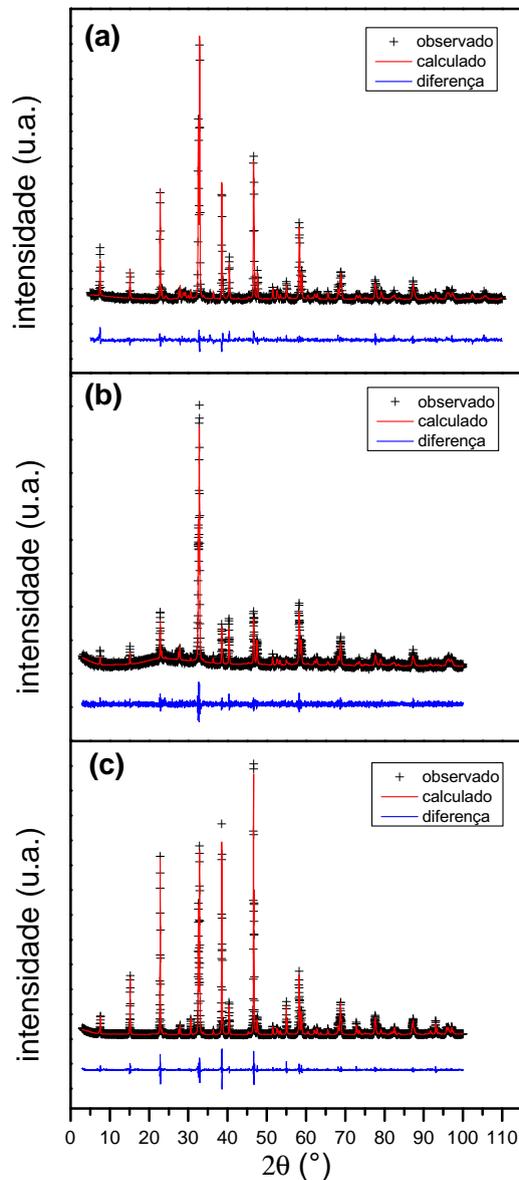
5.1.1 Difração de raios X

A figura 5.1 mostra os difratogramas das amostras $P00$ (a), $P24$ (b) e $P48$ (c) com os respectivos refinamentos Rietveld e também a diferença entre a intensidade observada e calculada. Para o refinamento da amostra $P00$ fez-se necessário a utilização de duas fases como modelo estrutural, uma delas é a fase ortorrômbica ($YBCO123$) e a outra, uma fase tetragonal, com estequiometria $Y_2Ba_1Cu_1O_5$ conhecida como fase $YBCO211$, ou ainda, fase verde. Como será discutido posteriormente, a fase $YBCO211$, observada na amostra sem oxigenação, também foi observada no espectro Raman da mesma amostra. Para as amostras $P24$ e $P48$ foi

utilizada apenas uma fase cristalina ortorrômbica como modelo estrutural.

Todas as três amostras apresentam a estrutura ortorrômbica com parâmetros de rede com valores próximos aos do *YBCO*, estes parâmetros estão mostrados na tabela 5.1. Estes resultados estão de acordo com o estudo realizado por Maeno et al. [63], conforme mostrado na figura 2.8. Neste trabalho, Maeno relata a transição estrutural ortorrômbica-tetragonal que ocorre para aproximadamente $x = 0,022$ (em nosso trabalho $x = 0,015$).

Figura 5.1: Difratogramas de raios X, com refinamento Rietveld, das amostras (a) *P00*, (b) *P24*, e (c) *P48*.



Na tabela 5.1 também são mostrados os parâmetros que indicam a qualidade do refinamento (R_{WP} , R_P , S e $R(F^2)$). Os índices R_{WP} e R_P estão relacionados com a diferença percentual entre as intensidades observada e calculada ponto a ponto, sendo que o primeiro é normalizado pelas intensidades observadas, devido à não uniformidade da mesma ao longo do difragrama. S é conhecido como "goodness of fit" e $R(F^2)$ é atribuído à estrutura cristalina proposta e a concordância dessa ao padrão de difração [95].

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com diferentes tempos de oxigenação.

amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	R_{WP}	R_P	S	$R(F^2)$
P00	3,816	3,881	11,676	10,8	8,3	1,38	12,7
P24	3,826	3,884	11,679	11,7	9,7	1,15	9,6
P48	3,821	3,885	11,680	7,2	5,5	2,03	5,8

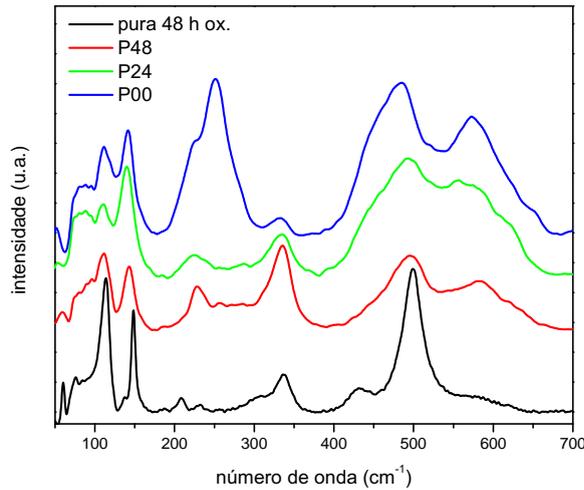
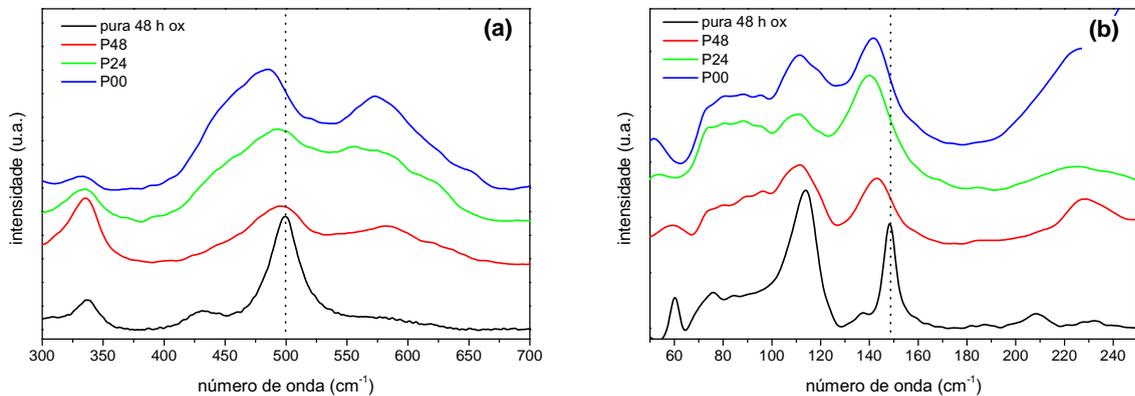
5.1.2 Espectroscopia Raman

A figura 5.2 mostra os espectros Raman das amostras $P00$, $P24$ e $P48$ juntamente com o espectro de uma policristalina de $YBCO$ também oxigenada durante 48 h. A medida realizada na amostra pura foi gentilmente cedida pelo MSc. João F. Monteiro. Pode-se observar tanto o efeito da dopagem quanto a diferença na oxigenação das policristalinas por meio de um deslocamento de algumas bandas. Todas as três amostras apresentam as 5 linhas referentes à fase $YBCO123$ em aproximadamente 110 cm^{-1} , 150 cm^{-1} , 330 cm^{-1} , 440 cm^{-1} e 500 cm^{-1} .

Na figura 5.3 podem ser vistos dois picos bastante intensos em torno de 250 e 568 cm^{-1} para a amostra $P00$. De acordo com a literatura, estes picos correspondem a fase $YBCO211$ [99]. Para esta mesma amostra, no difratograma de raios X, observa-se tanto a fase $YBCO123$ quanto uma pequena quantidade da fase $YBCO211$.

A figura 5.3a mostra o espectro Raman ampliado na faixa entre 300 cm^{-1} e 700 cm^{-1} . Pode ser visto o deslocamento da linha de 500 cm^{-1} para frequências mais baixas. Para a amostra $P48$, o centro da banda se encontra em 495 cm^{-1} e para as amostras $P24$ e $P00$, encontra-se em 492 e 484 cm^{-1} , respectivamente. Este efeito pode ser devido tanto à oxigenação quanto à dopagem pelo Fe .

O efeito da oxigenação sobre o deslocamento da banda de 500 cm^{-1} foi observado por Thomsen et al. [43, 68, 69]. Um estudo do deslocamento da banda devido à dopagem com Fe

Figura 5.2: Espectros Raman das amostras $P00$, $P24$, $P48$ e $YBCO$.Figura 5.3: Espectros Raman das amostras $P00$, $P24$, $P48$ E $YBCO$. Figura enfatizando a faixa de número de onda em torno de (a) 500 cm^{-1} e (b) 150 cm^{-1} .

foi realizado por Liarokapis et al. [40]. Os autores variaram a concentração de Fe de 2 a 15% e observaram o deslocamento da linha 500 cm^{-1} para valores de menores energias. Segundo Liarokapis et al. [40] esta banda está relacionada com a vibração do átomo de $O(4)$ ao longo do eixo c . Este átomo de O possui como primeiro vizinho um átomo de $Cu(1)$ que se situa ao longo das cadeias, que é o sítio preferível do dopante Fe para baixas concentrações.

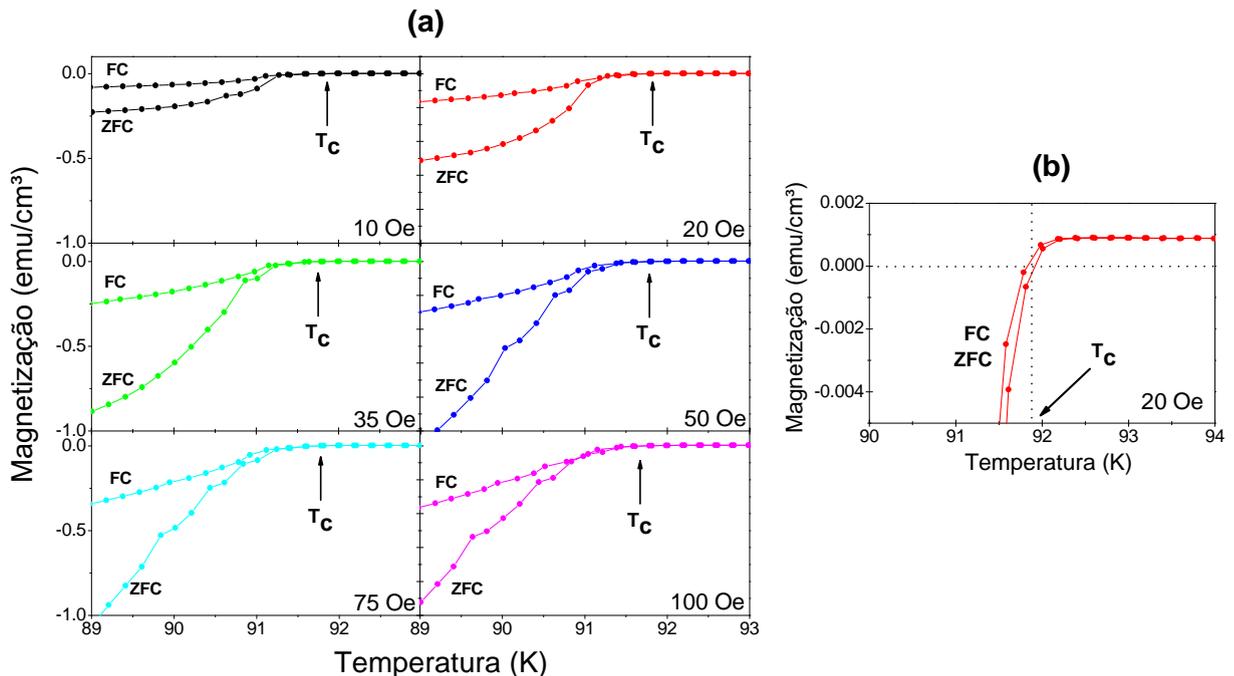
A figura 5.3b mostra o espectro Raman ampliado na faixa entre 60 cm^{-1} e 240 cm^{-1} . Pode-se observar, também, um deslocamento da linha em torno de 150 cm^{-1} para frequências mais baixas, em torno de 143 cm^{-1} para a amostra $P48$ e 140 cm^{-1} para as amostras $P24$ e

P00. Este modo de vibração, em $\sim 150\text{ cm}^{-1}$, está relacionado com a ligação *Ba-O*(4) [65] que possui como primeiros vizinhos os átomos de *Cu*(1). Ao inserir o *Fe* na estrutura, o mesmo ocupará a posição do *Cu*(1) e, possuindo maior valência que o *Cu*, alterará a distribuição de *O* em torno do sítio do *Cu*(1) [40, 67]. Com isso, a linha em 150 cm^{-1} sofre uma mudança de posição quando comparada com a amostra *YBCO*. Podemos então, concluir que a mudança na posição da linha em $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ está relacionada com a dopagem e com a oxigenação. A variação na frequência da linha em 150 cm^{-1} não é observada na substituição do *Cu* por *Ni* [40, 62].

5.1.3 Medidas de magnetização *FC/ZFC*

A figura 5.4 mostra a medida de magnetização em função da temperatura com os procedimentos *FC* e *ZFC* para a amostra *P00* com campos magnéticos iguais a 10, 20, 35, 50, 75, 100 Oe nas proximidades da transição normal-supercondutora.

Figura 5.4: (a) Magnetização *versus* temperatura da amostra *P00*. Os procedimentos *FC* e *ZFC* foram realizados com os campos indicados em cada quadro. (b) Esboço de como as T_C 's foram obtidas.



Claramente pode ser visto que a magnetização medida quando a amostra é resfriada na presença de campo magnético é diferente do caso sem campo, para temperaturas abaixo de T_C .

Isto se deve ao fato de que no procedimento *ZFC* ocorre o efeito de blindagem do campo, que é aplicado quando se atinge a temperatura mais baixa. Para o caso *FC*, ocorre o efeito Meissner e a magnetização é menor porque existem vórtices aprisionados. Os vórtices conduzem o fluxo na direção contrária a da magnetização da amostra supercondutora, por isso, as duas competem e o que se mede é a diferença. A partir das medidas de magnetização é possível determinar a temperatura de transição magnética (T_C), a partir da qual é possível verificar o sinal diamagnético. A tabela 5.2 indica os valores de T_C obtidos a partir das medidas *FC* e *ZFC*.

Tabela 5.2: Temperaturas críticas obtidas a partir das medidas de *FC* e *ZFC*.

Campo Magnético (Oe)	T_C (K)	Campo Magnético (Oe)	T_C (K)
10	91,87	50	91,80
20	91,83	75	91,77
35	91,82	100	91,70

Observa-se que, a medida que se aumenta o campo aplicado, ocorre uma diminuição da T_C , esta diminuição é pequena, uma vez que o campo mais alto aplicado é igual a 100 Oe. Ao contrário, a diferença entre as magnetizações *FC* e *ZFC*, que é chamada de "fração Meissner" aumenta à medida que se aumenta o campo aplicado.

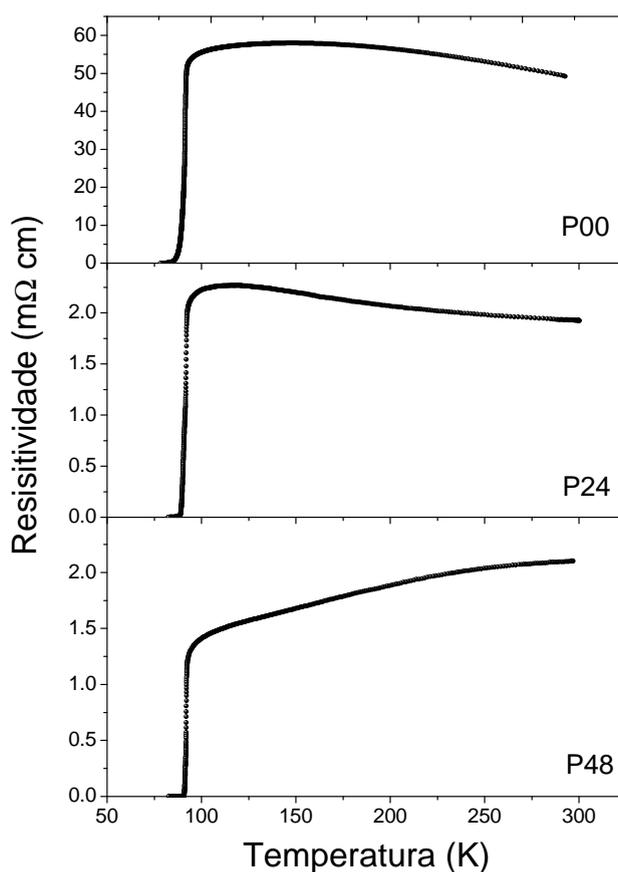
5.2 Efeitos da Oxigenação e da Dopagem nas Medidas de Resistividade Elétrica

Nesta seção serão analisados e discutidos os resultados das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2,985}Fe_{0,015}O_{7-\delta}$ com diferentes tempos de oxigenação. O objetivo deste estudo é o de evidenciar os efeitos dos diferentes graus de oxigenação e da dopagem com *Fe* nas amostras policristalinas na fase normal e também na transição resistiva. As medidas de resistividade elétrica aqui discutidas foram feitas com correntes de excitação de 5 mA, o que resultou em densidades de corrente iguais $0,098 \text{ Acm}^{-2}$ para a amostra *P00*, $0,053 \text{ Acm}^{-2}$ para a amostra *P24* e $0,075 \text{ Acm}^{-2}$ para a amostra *P48*. Foram feitas medidas tanto na diminuição da temperatura quanto na elevação.

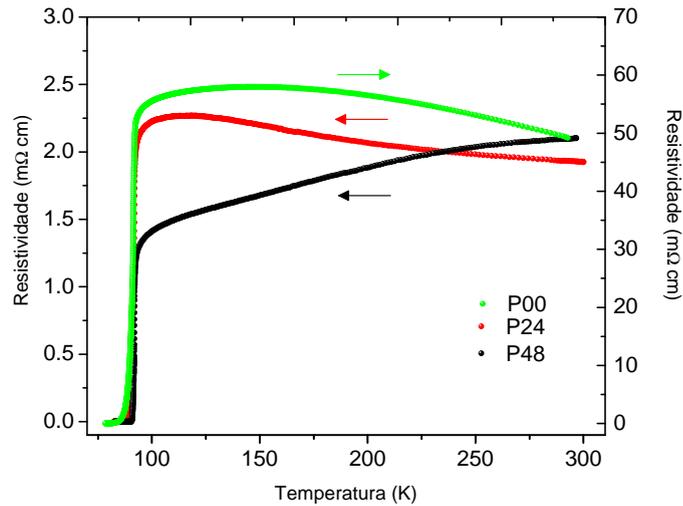
5.2.1 Comportamento na Fase Normal

As figuras 5.5 e 5.6 mostram medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras policristalinas estudadas.

Figura 5.5: Medidas de $\rho \times T$ para as amostras *P00*, *P24* e *P48*.



Observa-se que o comportamento da resistividade na fase normal é bastante diferente para as três amostras. As amostras *P00* e *P24* apresentam caráter semicondutor ($d\rho/dT < 0$) em uma ampla faixa de temperaturas. Para a amostra *P00* esta faixa vai de 300 a 145 K, enquanto que a amostra *P24* apresenta comportamento semicondutor em uma faixa maior de temperaturas, de 300 a 117 K. Ao contrário, a amostra *P48* apresenta caráter metálico em toda a faixa de temperaturas que vai desde ambiente até a transição, em torno de 92 K. Estas diferenças de comportamento denotam a existência de diferenças nas propriedades elétricas entre as amostras.

Figura 5.6: Medidas de $\rho \times T$, sobrepostas, das amostras $P00$, $P24$ e $P48$.

Conforme discutido no capítulo 2, tanto a dopagem quanto a oxigenação são fatores que influenciam nas propriedades elétricas das amostras de $YBCO$. De acordo com a figura 2.11 [70], para a concentração de $x = 0,015$ é de se esperar um comportamento linear da resistividade normal em relação à temperatura para amostras bem oxigenadas. Este fato é observado para a amostra $P48$, que possui a melhor oxigenação entre as 3 amostras policristalinas estudadas. Também, na figura 2.11 observa-se que o comportamento linear persiste até níveis de dopagem $x \sim 0,1$, muito superiores ao da amostra $P00$. Portanto, podemos supor que o caráter semiconductor apresentado pelas amostras $P00$ e $P24$ deva estar relacionado com o seu grau de oxigenação. Comparando os resultados das figuras 5.5 e 5.6 com os da figura 2.4, podemos estimar o grau de oxigenação das amostras $P24$ e $P48$ em $\delta \sim 6,76 - 6,78$. Também se observa que a $\rho(T)$ para amostra $P00$ é uma ordem de grandeza maior do que a apresentada pelas amostras $P24$ e $P48$. Este valor maior de resistividade pode estar relacionado ao efeito combinado da dopagem com Fe e da menor quantidade de O , pois ambos os fatores tendem a aumentar o valor da resistividade, como pode ser observado nas figuras 2.4 e 2.11.

Com o objetivo de se evidenciar os efeitos da dopagem de Fe no sistema $YBCO$, a figura 5.7 mostra medidas de $\rho(T) \times T$ para a amostra $P48$ e para uma amostra de $YBCO$ oxigenada, também durante 48 h, que chamaremos de $YBCO48$. Ambas as medidas foram realizadas com corrente igual a 5 mA. A medida de resistividade da amostra $YBCO48$ foi gentilmente cedida por Crislaine da Cruz. A figura mostra que a resistividade da amostra dopada

é cerca de 2,5 maior do que a da amostra pura. O aumento da resistividade devido à dopagem com Fe foi relatado por Tarascon et al. [70] e está mostrado na figura 2.11. Também pode ser observado que o comportamento linear do regime de "metal estranho" se verifica, para a amostra $YBCO48$, em toda a faixa de temperaturas para $T > T_C$. No caso da amostra $P48$ se observa uma mudança de inclinação em torno dos 250 K. A tabela 5.4 mostra os valores de resistividade em temperatura ambiente para as amostras $P00$, $P24$, $P48$ e $YBCO48$. Pelos dados tabelados se observa que a variação do grau de oxigenação nas amostras $P24$ e $P48$ não influenciou no valor apresentado para a $\rho(T)$ destas amostras.

Figura 5.7: Comparação entre medidas de resistividade em função da temperatura na fase normal das amostras $P48$ e $YBCO48$.

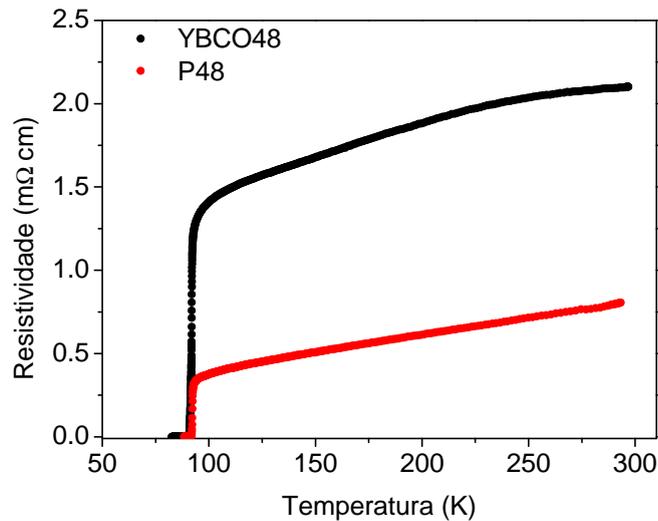


Tabela 5.3: Resistividade em temperatura ambiente para as quatro amostras policristalinas, $P00$, $P24$, $P48$ e $YBCO48$.

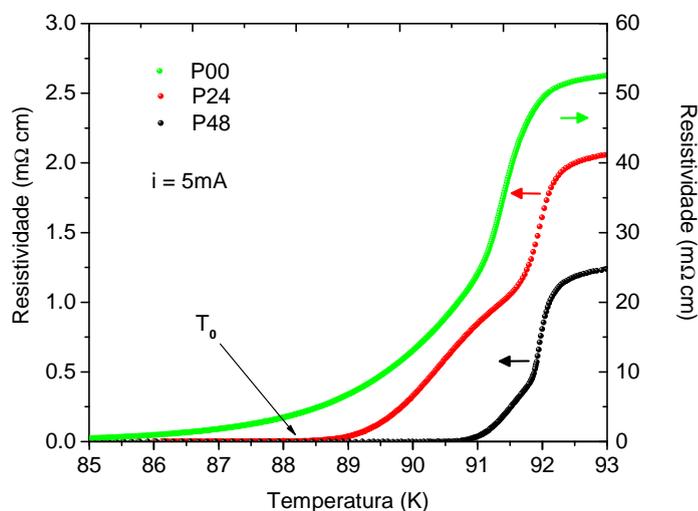
amostra	ρ (300 K) ($m\Omega cm$)
P00	49,2
P24	1,92
P48	2,09
YBCO48	0,81

5.2.2 A Transição Supercondutora

Na figura 5.8 está evidenciada a faixa de temperatura em que ocorre a transição resistiva para as três amostras policristalinas. A amostra $P48$ apresenta uma transição mais estreita que

as amostras $P24$ e $P00$. A largura da transição da amostra $P48$, do início da transição até o ponto de resistividade nula é de aproximadamente 2 K, enquanto que para as amostras $P24$ e $P00$ é de aproximadamente 4 e 10 K, respectivamente. Vê-se, portanto, que a largura da transição aumenta de maneira contínua da amostra mais oxigenada para a menos oxigenada. A temperatura para a qual as amostras $P00$, $P24$ e $P48$ apresentam resistividade nula (T_0) é 79,38 K, 87,93 K e 90,54 K, respectivamente.

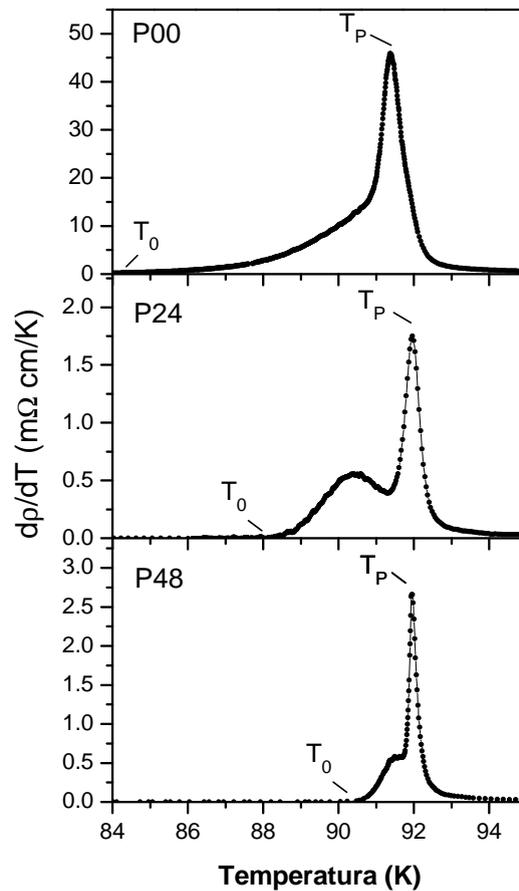
Figura 5.8: Medida de $\rho \times T$ nas proximidades da transição normal-supercondutora para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$. Está indicada a temperatura em que a resistividade chega à zero (T_0) para a amostra $P24$.



A figura 5.9 mostra as derivadas da resistividade em relação à temperatura ($d\rho/dT \times T$) para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$ nas proximidades de T_C . A largura da transição é bem visível na curva da derivada. A amostra $P00$ apresenta transição mais larga que as amostras $P24$ e $P48$, como verificado na figura 5.8. Pode-se observar que a forma da derivada, para as amostras $P24$ e $P48$, apresenta uma estrutura de dois picos e a derivada apresentada pela amostra $P00$ tem uma forma assimétrica. Estas características indicam que a transição resistiva ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, ocorre a transição de pareamento onde se estabelece o estado supercondutor no "bulk". Esta transição de fase é interpretada como sendo um fenômeno intragranular, ou seja, dentro dos grãos. A temperatura crítica da transição de pareamento (T_C) é aproximadamente igual à temperatura T_P , associada ao pico principal da derivada. As temperaturas T_P para as medidas mostradas na figura 5.9 são 91,39 K ($P00$), 91,96 K ($P24$) e 91,95 K ($P48$). Na

segunda etapa ocorre a transição de coerência, quando a supercondutividade se estabelece entre os grãos. A temperatura crítica da transição de coerência é o T_{C0} , que é aproximadamente igual à temperatura T_0 na qual a resistividade vai a zero.

Figura 5.9: $d\rho/dT \times T$ para as amostras P00, P24 e P48 nas proximidades da transição normal-supercondutora.



A figura 5.10(a) mostra medidas de resistividade das amostras P48 e YBCO48 nas proximidades da transição resistiva. Os dados foram normalizados pela resistividade a 94 K, para uma melhor visualização da região da transição normal-supercondutora. A figura 5.10(b) mostra as correspondentes $d\rho/dT \times T$. De acordo com a figura, se observa que a amostra dopada apresenta uma transição mais larga com uma T_C menor. Ambos os efeitos foram observados por Tarascon et al. [70] (fig. 2.11). O efeito do alargamento da transição devido à dopagem com Fe foi observado, também, por Lan et al. [71], conforme comentado na seção 2.3.4. As temperaturas T_P e T_0 da amostra pura são 92,31 e 91,48 K, respectivamente. A tabela 5.4 resume os dados de T_P , T_0 para as amostras P00, P24, P48 e YBCO48.

Figura 5.10: (a) Comparação entre medidas de resistividade, nas proximidades da transição, para as amostras *P48* e *YBCO48* e (b) correspondentes derivadas em função da temperatura. As resistividades foram normalizadas pela resistividade a 94 K.

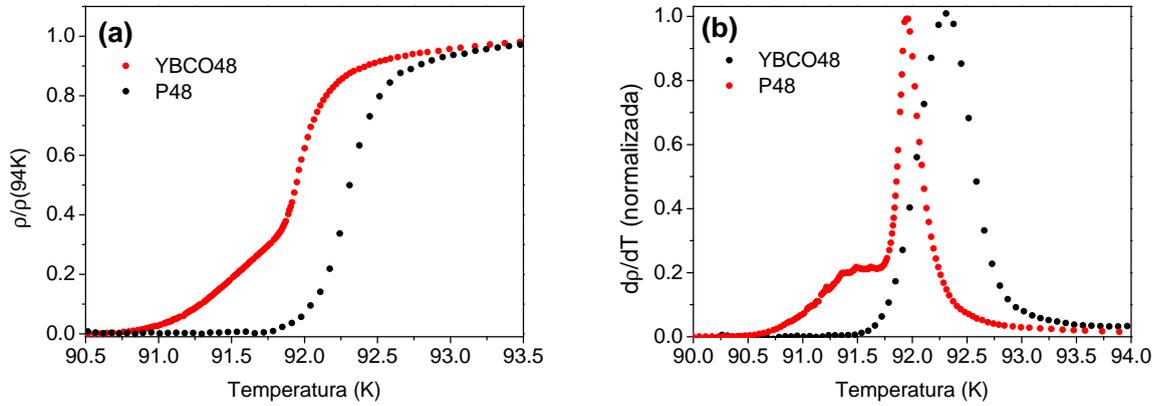


Tabela 5.4: Valores de T_P e T_0 determinados para as medidas mostradas nas figuras 5.9 e 5.10.

amostra	T_P (K)	T_0 (K)
P00	91,43	79,38
P24	91,97	87,93
P48	92	90,54
YBCO48	92,31	91,48

5.3 As Flutuações Termodinâmicas

Nesta seção será apresentada a análise e a discussão das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica das amostras policristalinas. O objetivo deste estudo é o de verificar possíveis efeitos da dopagem e da oxigenação nos regimes de flutuações na paracondutividade e na paracoerência. Como foram feitas medidas tanto na diminuição da temperatura quanto na elevação, foram determinados (quando possível) dois expoentes para cada medida.

5.3.1 O Método de Análise

A contribuição das flutuações à condutividade é obtida da experiência fazendo-se:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R, \quad (5.1)$$

onde σ é a condutividade medida ($1/\rho$) e $\sigma_R = 1/\rho_R$ é a condutividade regular. O método utilizado para a obtenção do termo regular da condutividade foi o da extrapolação do compor-

tamento linear de alta temperatura. Esta sistemática de obtenção de $\Delta\sigma$ produz uma incerteza muito pequena em temperaturas próximas ao T_C onde a diferença entre σ e σ_R é grande. Obviamente, com o aumento da temperatura, esta incerteza também aumenta. A extrapolação linear permite que se escreva:

$$\rho_R = \rho_0 + \frac{d\rho_R}{dT}T \quad (5.2)$$

onde ρ_0 e $d\rho_R/dT$ são constantes obtidas do ajuste. A figura 5.11 mostra as extrapolações das resistividades das três amostras policristalinas estudadas. Os parâmetros obtidos a partir da extrapolação se encontram na tabela 5.5.

Figura 5.11: Obtenção da resistividade regular das amostras policristalinas: (a) P00, (b) P24 e (c) P48.

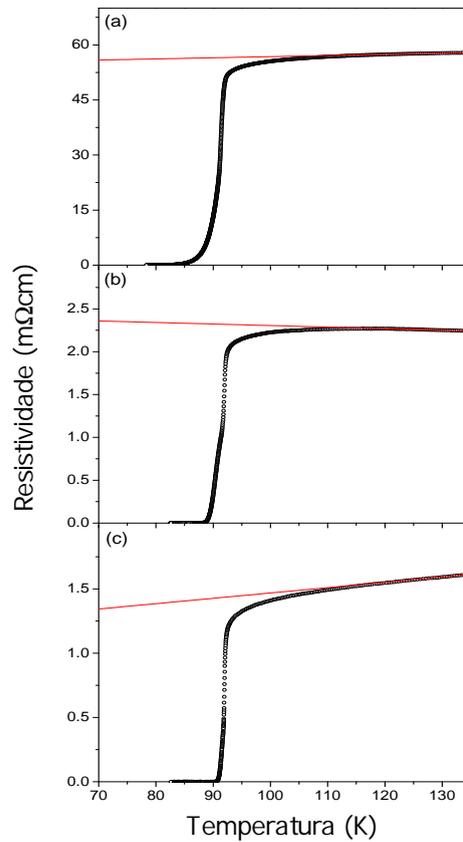


Tabela 5.5: Parâmetros obtidos do ajuste da resistividade regular das amostras P00, P24 e P48.

amostra	Temperatura (K)	ρ_0 (mΩcm)	$d\rho_R/dT$ (mΩcm.K ⁻¹)
P00	120-135	53,70	0,0311
P24	120-135	2,49	-0,0018
P48	120-220	1,05	0,0041

A análise foi feita de acordo com a suposição de que as flutuações da condutividade divergem segundo uma lei de potência do tipo:

$$\Delta\sigma = A\epsilon^{-\lambda}, \tag{5.3}$$

onde $\epsilon = (T - T_C)/T_C$ é a temperatura reduzida, λ é o expoente crítico e A uma constante. Ao invés de se utilizar diretamente a equação (5.3) para a análise dos resultados, o processo de análise se baseia na determinação da derivada logarítmica da condutividade em relação à temperatura. Definindo a grandeza χ_σ :

$$\chi_\sigma = -\frac{d}{dT} \ln \Delta\sigma = -\frac{1}{\Delta\sigma} \frac{d}{dT}(\Delta\sigma). \tag{5.4}$$

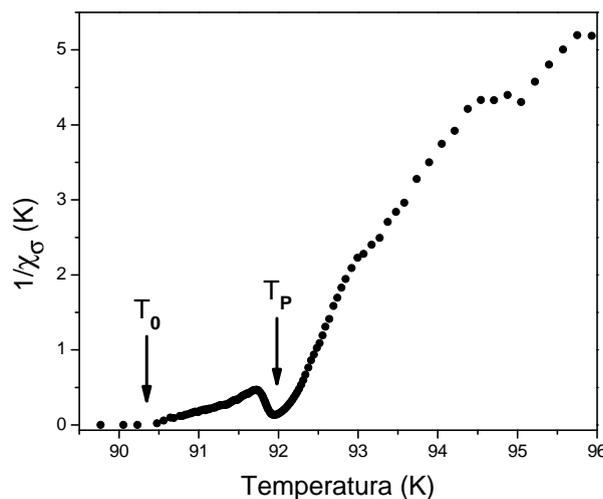
Substituindo-se a equação (5.3) na (5.4), obtém-se:

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda}(T - T_C). \tag{5.5}$$

Com isso, a identificação de um regime linear num gráfico de $1/\chi_\sigma$ x T permite a determinação simultânea do T_C e de λ . O T_C é obtido pela intersecção da reta com o eixo das abscissas ao passo que a inclinação da reta fornece o inverso do expoente crítico, λ^{-1} .

A figura 5.12 ilustra uma curva típica de $1/\chi_\sigma$ x T . Nesta mesma figura são indicadas as temperatura T_P e T_0 .

Figura 5.12: Esquema de uma curva típica de $1/\chi_\sigma$ x T para ilustração, também são indicadas as temperatura T_P e T_0 .



5.3.2 Flutuações na Fase Normal

Nesta seção será feita a análise e discussão dos regimes de flutuações na fase normal das amostras $P00$, $P24$ e $P48$. O objetivo deste estudo é o de verificar possíveis efeitos da dopagem e/ou da oxigenação na paracondutividade.

Os regimes Gaussianos

A figura 5.13 mostra uma curva representativa de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra $P00$ em temperaturas $T > T_P$. Como pode ser observado, foi possível a identificação sistemática de quatro regimes de flutuações, cujos expoentes são indicados pelos índices λ_1 , λ_2 , λ_3 e λ_4 . As amostras $P24$ e $P48$ mostraram comportamento semelhante, com a diferença de que suas medidas apresentaram mais ruído experimental. Com isso, não foi possível a determinação dos expoentes de temperaturas mais altas, correspondentes aos regimes λ_3 e λ_4 observados para a amostra $P00$. Os dados obtidos dos ajustes lineares para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$ são mostrados na tabela 5.6.

Figura 5.13: Gráfico representativo do inverso da derivada logarítmica como função da temperatura para a amostra $P00$. As retas correspondem a ajustes da equação (5.5).

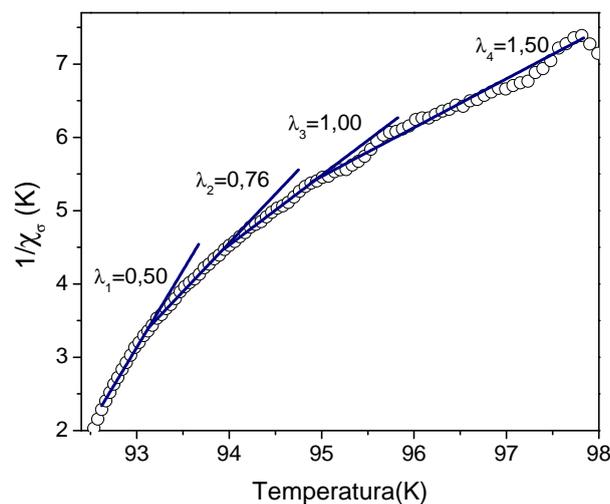


Tabela 5.6: Expoentes obtidos através dos ajustes lineares para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$.

expoente	$P00$	$P24$	$P48$	médias
λ_1	$0,51 \pm 0,01$	$0,48 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,03$
λ_2	$0,76 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,03$	$0,71 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,06$
λ_3	$0,98 \pm 0,03$	*	*	$0,98 \pm 0,03$
λ_4	$1,52 \pm 0,02$	*	*	$1,52 \pm 0,02$

De acordo com a teoria de Aslamazov-Larkin (AL) [73] (eq. 3.1, 3.2 e 3.3), os expoentes da paracondutividade são dados por:

$$\lambda = 2 - \frac{d}{2}, \quad (5.6)$$

onde d é a dimensão do espaço no qual ocorrem as flutuações. Assim, um expoente $\lambda = 0,50$ corresponde a um regime de flutuações tridimensionais (3D). Expoentes com valores $\lambda = 1$ e $\lambda = 1,50$ correspondem, respectivamente, a regimes de flutuações bidimensionais (2D) e unidimensionais (1D). Deste modo, os regimes observados λ_1 , λ_2 e λ_3 correspondem, respectivamente a flutuações Gaussianas 3D, 2D e 1D.

Para o expoente $\lambda_2 = 0,78 \pm 0,02$ não se obtém uma dimensão inteira. Pode-se reconciliar este resultado com a teoria Gaussiana supondo-se de que as flutuações ocorrem num espaço com topologia fractal. De acordo com a eq. (3.6) [75], o expoente, neste caso, pode ser escrito como:

$$\lambda = 2 - \frac{\bar{d}}{2}, \quad (5.7)$$

onde \bar{d} é a dimensão fractal. Para o expoente Gaussiano $\lambda_2 = 0,78$ obtém-se uma dimensão $\bar{d} = 2,44$. O expoente λ_2 corresponde, portanto, a um regime de *crossover* entre as geometrias 2D e 3D. Neste caso a fractalidade pode resultar do fraco acoplamento entre os planos supercondutores.

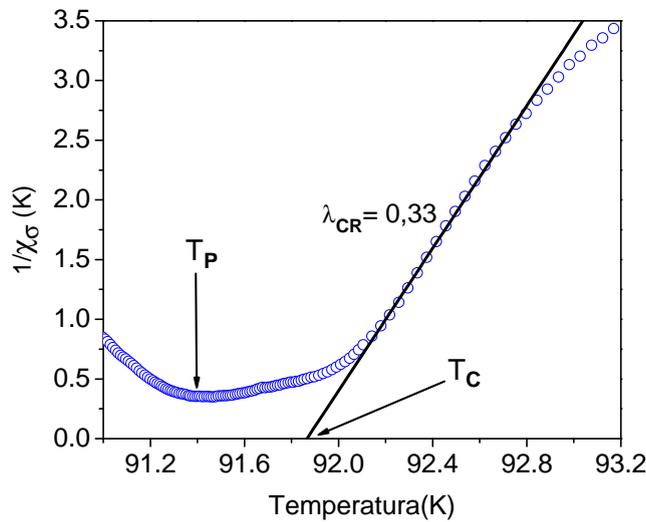
Regimes de flutuações Gaussianas com expoentes semelhantes foram observados em amostras policristalinas e monocristalinas de *HTSC* [5, 100].

Não foram observadas mudanças nos regimes de flutuações Gaussianas devido ao nível de oxigenação das amostras. Também, se comparados os expoentes aqui obtidos com expoentes obtidos em amostras policristalinas de *YBCO* [5], observamos que a dopagem com *Fe* utilizada neste trabalho não influenciou os regimes Gaussianos da paracondutividade.

O regime crítico

Em temperaturas logo acima de T_P é observado o regime genuinamente crítico. A figura 5.14 mostra uma curva representativa de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra $P00$ nas imediações de T_C , onde se observa o regime de flutuações genuinamente críticas. Este regime foi identificado de maneira semelhante nas amostras $P00$, $P24$ e $P48$.

Figura 5.14: Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ com a identificação do regime crítico da amostra $P00$. A reta corresponde ao ajuste da equação (5.5)



Os valores dos expoentes obtidos para os regimes críticos foram $\lambda_{CR} = 0,33 \pm 0,01$, $\lambda_{CR} = 0,28 \pm 0,01$ e $\lambda_{CR} = 0,33 \pm 0,01$ para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$, respectivamente. O valor médio $\lambda_{CR} \sim 0,31$ obtido considerando todas as amostras, corresponde ao previsto por Lobb [79] para a região onde prevalecem as flutuações supercondutoras genuinamente críticas. Este valor indica que as propriedades termodinâmicas do sistema $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ na região crítica são compatíveis com o modelo 3D-XY, o que significa que o parâmetro de ordem GL complexo possui duas componentes. O regime genuinamente crítico tem sido sistematicamente observado em amostras de *HTSC* [5, 83, 101, 102].

A tabela 5.7 mostra os valores de T_C e T_P . O T_C corresponde ao valor extrapolado do regime linear ajustado, como mostrado na figura 5.14, e T_P é a temperatura em que se encontra o máximo da derivada da resistividade.

A comparação dos resultados aqui obtidos nas amostras $P00$, $P24$ e $P48$ com resulta-

dos publicados para o $YBCO$ [5, 100] indica que tanto o nível de oxigenação quanto a dopagem com Fe não alteraram o comportamento observado para o regime genuinamente crítico.

Tabela 5.7: Valores médios do T_C , T_P e λ_{CR} .

amostra	T_C (K)	T_P (K)	λ_{CR}
$P00$	$91,88 \pm 0,01$	$91,39 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
$P24$	$92,10 \pm 0,03$	$91,97 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
$P48$	$92,11 \pm 0,04$	$91,98 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$

5.3.3 Flutuações na Aproximação da Resistência Nula

Nesta seção será feita a análise e a discussão dos regimes de flutuações para temperaturas $T < T_C$ das amostras policristalinas $P00$, $P24$ e $P48$. O objetivo deste estudo é verificar possíveis efeitos da dopagem e/ou oxigenação na paracoerência. A análise dos dados foi feita de acordo com a suposição de que as flutuações, na transição de fase paracoerente-coerente, diverjam segundo uma lei de potência do tipo:

$$\Delta\sigma \approx \left(\frac{T - T_{C0}}{T_{C0}} \right)^{-s}, \quad (5.8)$$

onde s é o expoente crítico e T_{C0} a temperatura crítica. O processo de análise dos regimes de flutuações foi feito, como no caso da paracondutividade, a partir da determinação da derivada logarítmica da condutividade em relação à temperatura. Neste caso a equação (5.5) fica dada por:

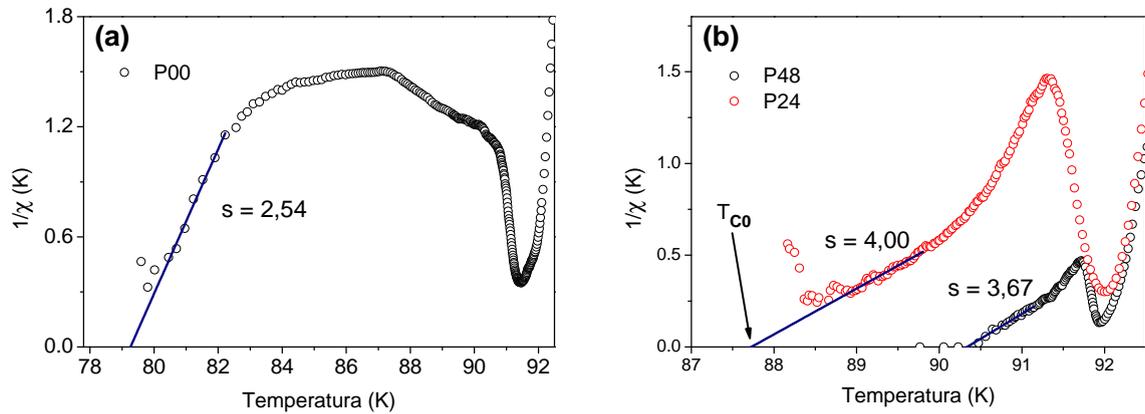
$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{s}(T - T_{C0}). \quad (5.9)$$

Com isso, a identificação de um regime linear em um gráfico de $1/\chi$ x T permite a determinação simultânea de T_{C0} e de s . A temperatura crítica da transição de coerência (T_{C0}) é obtida pela intersecção da reta com o eixo das abscissas ao passo que a inclinação da reta fornece o inverso do expoente crítico, s^{-1} .

A figura 5.15 mostra as curvas de $1/\chi$ como função da temperatura para as amostras $P00$ (painel a), $P24$ e $P48$ (painel b) entre T_C e T_{C0} . A figura realça o caráter em duas etapas da transição. Pode-se observar que o efeito de oxigenação nas amostras $P24$ e $P48$, é o de aumentar a intensidade do pico observado logo abaixo do T_C e diminuir o valor de T_{C0} . No entanto, o valor do T_C permanece inalterado. Este efeito é semelhante ao observado com a aplicação

de baixos campos magnéticos [37]. No caso de campos magnéticos aplicados, a diminuição do T_{C0} está relacionada ao fato de o campo destruir os pares de Cooper. No caso da oxigenação, o efeito é semelhante, pois a diminuição do conteúdo do O ocasiona uma diminuição do número de portadores de carga (lacunas), enfraquecendo o estado supercondutor. Na figura pode-se observar a identificação, em cada amostra, de um regime linear na aproximação da resistência nula. Os valores médios obtidos para o expoente crítico são $s = 2,5 \pm 0,1$ para a amostra $P00$, $s = 4,2 \pm 0,2$ para a $P24$ e $s = 3,7 \pm 0,1$ para a $P48$.

Figura 5.15: Gráfico de $1/\chi \times T$ na aproximação de resistividade nula para as amostras (a) $P00$, (b) $P24$ e $P48$. A reta corresponde ao ajuste da equação (5.9).



Expoente semelhante ao obtido para a amostra $P00$ foi observado em cerâmicas de $YBCO$ [5, 90] e também em supercondutores granulares constituídos por pequenas partículas metálicas embebidas numa matriz isolante [90]. Este valor está em acordo com um estudo feito por meio do método de Monte Carlo [91] baseado no Hamiltoniano da equação (3.8). De acordo com os autores, a fenomenologia crítica do modelo baseado na equação (3.8) é descrita pelos expoentes $\nu \simeq 1,3$ e $z \simeq 3,1$. Uma vez que $s = \nu(z + 2 - d)$, obtém-se o valor $\sim 2,7$ para o expoente crítico.

O expoente $\bar{s} \approx 4,0$, obtido para as amostras $P24$ e $P48$, foi observado em policristais puros e dopados de $YBCO$ [5, 37] com baixos campos magnéticos aplicados e em campo aplicado nulo. Este valor pode ser entendido dentro da abordagem de Wengel e Young [91] se o expoente dinâmico sofrer um *crossover* para $z \sim 4$, que é o valor esperado para a dinâmica crítica do tipo vidro de *spin* [103].

Verifica-se, portanto, que o grau de oxigenação afeta fortemente a paracoerência. Para

o caso das amostras $P24$ e $P48$, parece haver um pequeno aumento no valor do expoente com a diminuição do nível de oxigenação. Este resultado, no entanto, não é conclusivo. Para a amostra com baixo nível de oxigenação ($P00$), o efeito é extremo, com a alteração do formato da curva e grande mudança no valor observado para o expoente.

Comparando o resultado da amostra $P48$ com resultados obtidos em amostras policristalinas de $YBCO$, com oxigenação próxima da ótima [5], pode-se concluir que o nível de dopagem com Fe utilizado neste estudo não provocou mudanças em relação ao valor do expoente observado para as flutuações na aproximação da resistência nula. Também não se observam mudanças na forma apresentada pela curva entre T_C e T_{C0} .

5.4 Efeitos da Corrente de Excitação nas Medidas de Resistividade Elétrica

Nesta seção serão analisados e discutidos os resultados das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ com diferentes tempos de oxigenação e com diferentes correntes de excitação. As correntes de excitação utilizadas foram 5 mA, 10 mA e 15 mA, o que resultou em densidades de correntes de 0,098, 0,195 e 0,293 A/cm² para a amostra $P00$, 0,053, 0,106 e 0,159 A/cm² para a amostra $P24$ e 0,075, 0,151 e 0,226 A/cm² para a amostra $P48$. O objetivo deste estudo é o de evidenciar efeitos da corrente de medida na fase normal e também na transição resistiva.

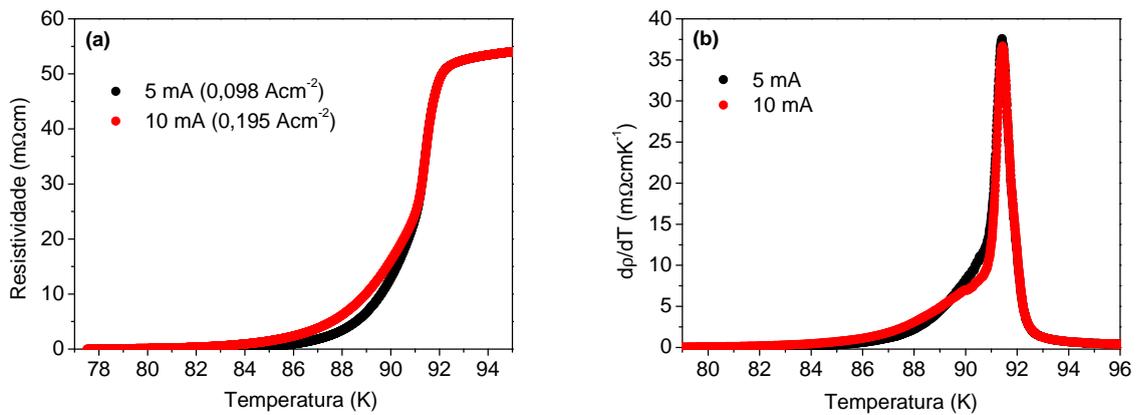
5.4.1 A Transição Supercondutora

As figuras 5.16, 5.17 e 5.18 mostram medidas de resistividade elétrica e suas derivadas em função da temperatura, com diferentes correntes de excitação, para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$, respectivamente.

Para a $P00$ foram realizadas medidas somente com as correntes de 5 e 10 mA devido à limitação do equipamento que opera na faixa de 300 a 77 K. Uma vez que esta amostra possui transição bastante larga, ao se aumentar a corrente elétrica, a mesma torna-se mais larga ainda. Nas figuras 5.16(a) e (b) pode-se observar que a largura da transição é afetada quando se aumenta a corrente aplicada, fazendo com que a temperatura em que o material apresenta resistividade nula tenda para valores menores. Ao contrário, o T_P não é afetado pelos aumentos

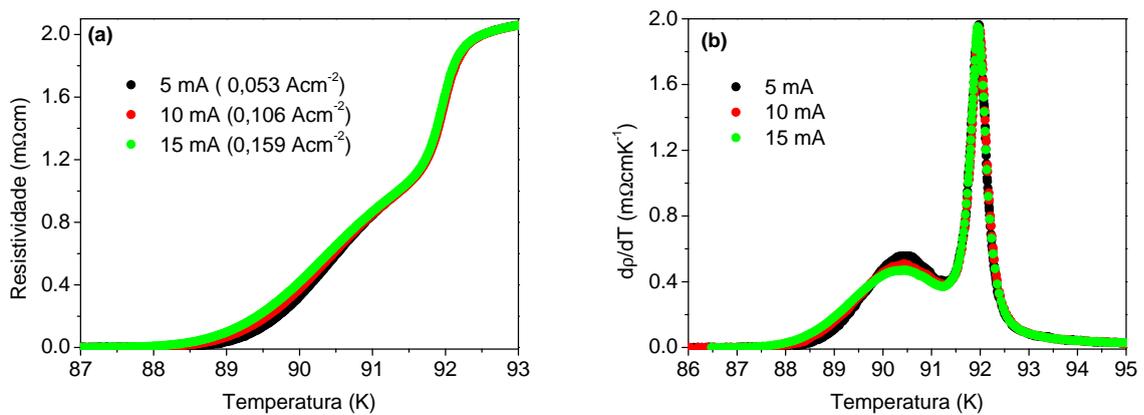
da corrente elétrica, como pode ser observado no painel (b). Observa-se, também, que a intensidade de corrente modifica a forma da curva para temperaturas abaixo do T_P . A assimetria existente em $d\rho/dT$, para correntes de 5 mA, passa a ter a forma de um pequeno segundo pico. Na medida com corrente igual a 5 mA o T_0 é igual a 79,27 K, para corrente de 10 mA o T_0 é igual a 77,37 K.

Figura 5.16: (a) medidas de $\rho \times T$ e (b) $d\rho/dT \times T$ para a amostra P00, com correntes de 5 e 10 mA.



A amostra P24 apresenta uma transição mais estreita que a P00, de modo que foi possível o uso de três correntes (5, 10 e 15 mA). A figura 5.17(a) mostra as curvas de resistividades *versus* temperatura nas proximidades de T_C e o painel (b) as curvas de $d\rho/dT \times T$ correspondentes, para a amostra P24.

Figura 5.17: (a) medidas de $\rho \times T$ e (b) $d\rho/dT \times T$ para a amostra P24, com correntes de 5,10 e 15 mA.

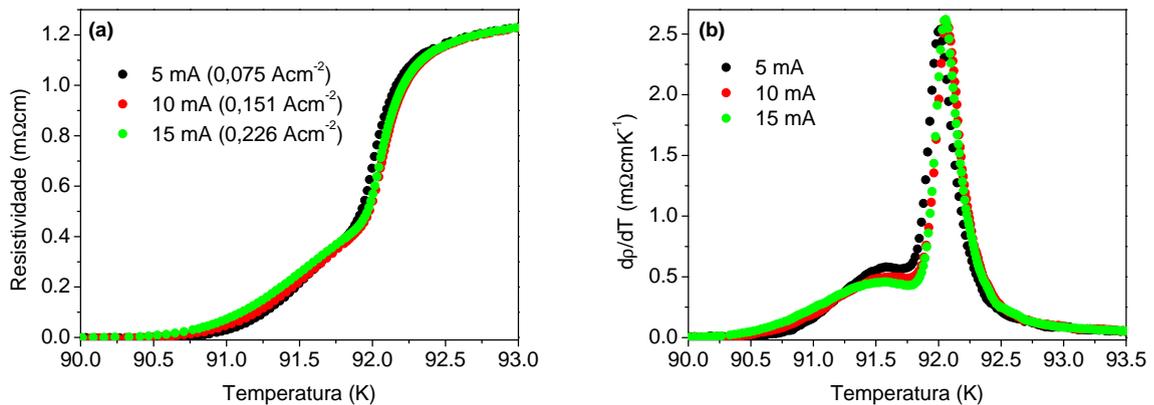


O efeito do aumento da intensidade de corrente é semelhante ao observado para a

amostra *P00*. Observa-se que o aumento da corrente modifica a forma da curva abaixo de T_C . Pode-se observar, na figura 5.17(b), que com o aumento da corrente, acontece uma diminuição sistemática da altura do pico secundário em $d\rho/dT$. Na medida com corrente aplicada igual a 5 mA o T_0 é igual a 87,93 K, para correntes iguais a 10 mA e 15 mA, as temperaturas de chegada à resistência nula são iguais a 87,50 K e 87,04 K, respectivamente. Aqui também se observa que o T_P não é afetado pela mudança da corrente de medida.

A figura 5.18 mostra as curvas de resistividade e suas derivadas *versus* temperatura da amostra *P48*. Foram aplicadas três correntes (5, 10 e 15 mA).

Figura 5.18: (a) medidas de $\rho \times T$ e (b) $d\rho/dT \times T$ para a amostra *P48*, com correntes de 5, 10 e 15 mA.



Observam-se os mesmos efeitos discutidos para as amostras *P00* e *P24*. É interessante notar que o efeito do aumento da intensidade da corrente sobre as curvas de $\rho \times T$ e $d\rho/dT$ é semelhante ao efeito da aplicação de baixos campos magnéticos, como esperado [37]. Para as correntes de 5, 10 e 15 mA, as temperaturas de resistência nula são, respectivamente, 90,54 K, 90,26 K e 89,75 K.

A observação dos painéis 5.16(a), 5.17(a) e 5.18(a) mostra que a variação da intensidade de corrente não afeta as curvas de resistividade na fase normal.

A tabela 5.8 mostra as larguras das transições, a temperatura do máximo da derivada (T_P) e T_0 , para cada corrente utilizada nas três amostras estudadas.

Tabela 5.8: Larguras das transições, T_P e T_0 determinados para as medidas mostradas nas figuras 5.16, 5.17 e 5.18. A largura da transição foi calculada como a diferença entre T_P e T_0 .

amostra	corrente (mA)	dens. de cor. (Acm^{-2})	Largura (K)	T_P	T_0
<i>P00</i>	5	0,098	12,05	91,43	79,38
	10	0,195	13,62	91,41	77,79
<i>P24</i>	5	0,053	4,04	91,97	87,93
	10	0,106	4,48	91,98	87,50
	15	0,159	4,91	91,95	87,04
<i>P48</i>	5	0,075	1,46	92	90,54
	10	0,151	1,80	92,06	90,26
	15	0,226	2,30	92,05	89,75

A partir dos dados mostrados na tabela 5.8 pode-se notar que o alargamento da transição, devido ao aumento da corrente, é mais pronunciado na amostra *P00*. Este fato evidencia que um menor nível oxigenação faz com que esta amostra apresente um caráter mais granular, sendo, portanto, mais susceptível aos efeitos do auto-campo.

5.4.2 As Flutuações Termodinâmicas

Nesta seção será apresentada a análise e a discussão das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica das amostras *P00*, *P24* e *P48*. O objetivo desta análise é verificar possíveis efeitos da corrente de excitação nos regimes de flutuações na paracondutividade e na paracoerência. Foram feitas medidas tanto na diminuição da temperatura quanto na elevação.

Flutuações na Fase Normal

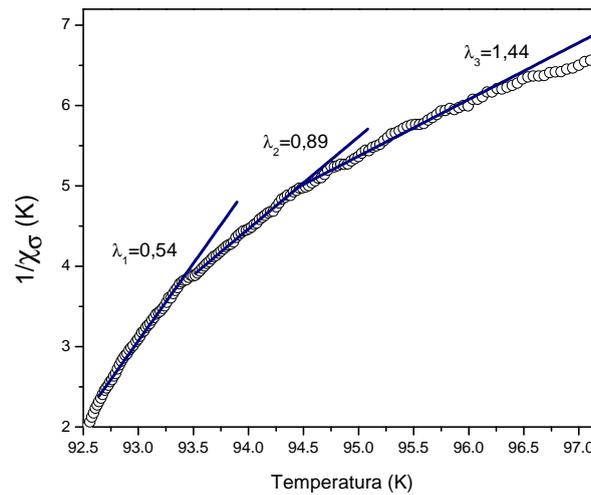
Nesta seção será feita a análise e discussão dos regimes de flutuações na fase normal das amostras *P00*, *P24* e *P48*. O objetivo deste estudo é verificar possíveis efeitos da corrente de excitação nos regimes de flutuações na paracondutividade. O método aqui utilizado, na análise das flutuações, é o mesmo descrito na seção 5.3.1.

Os Regimes Gaussianos

As figuras 5.19, 5.20 e 5.21 mostram resultados representativos de $1/\chi_\sigma \times T$, na região normal, para as amostras policristalinas *P00*, *P24* e *P48*. Foi possível a identificação sistemática de quatro regimes de flutuações, cujos expoentes estão indicados pelos índices λ_1 , λ_2 , λ_3 e λ_4 .

A figura 5.19 mostra os regimes de flutuações observados para a amostra *P00* com uma corrente de medida de 10 mA. Os resultados obtidos para as correntes de 5 mA (figura 5.14) e 15 mA são semelhantes. Para a corrente de 10 mA são observados os expoentes $\lambda_1 = 0,54$, $\lambda_2 = 0,89$ e $\lambda_3 = 1,44$. Os valores médios dos expoentes obtidos para as três correntes de medidas estão mostrados na tabela 5.9.

Figura 5.19: Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra *P00* com $i = 10$ mA.



A figura 5.20 mostra os regimes de flutuações observados para a amostra *P24* com uma corrente de medida de 15 mA. Os resultados obtidos para as correntes de 5 mA e 10 mA são semelhantes. Para a corrente de 15 mA são observados os expoentes $\lambda_1 = 0,50$, $\lambda_2 = 0,71$, $\lambda_3 = 0,98$ e $\lambda_4 = 1,48$. Os valores médios dos expoentes obtidos para as três correntes de medidas estão mostrados na tabela 5.9.

A figura 5.21 mostra os regimes de flutuações observados para a amostra *P48* com uma corrente de medida de 15 mA. Os resultados obtidos para as correntes de 5 mA e 10 mA são semelhantes. Para a corrente de 15 mA são observados os expoentes $\lambda_1 = 0,47$, $\lambda_2 = 0,69$ e $\lambda_3 = 1,00$. Os valores médios dos expoentes obtidos para as três correntes de medidas estão mostrados na tabela 5.9.

Figura 5.20: Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra *P24* com $i = 15$ mA.

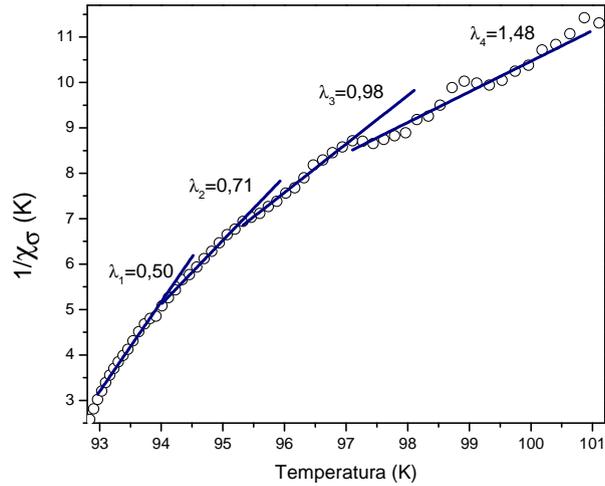


Figura 5.21: Gráfico representativo de $1/\chi_\sigma \times T$ para a amostra *P48* com $i = 15$ mA.

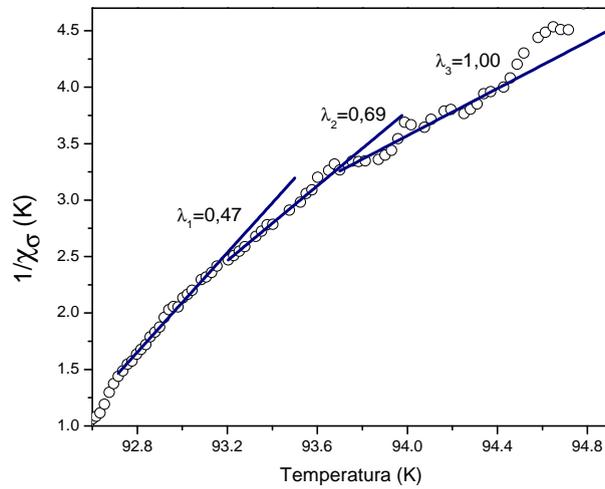


Tabela 5.9: Valores médios dos expoentes Gaussianos obtidos a partir dos ajustes da equação (5.5) para as amostras *P00*, *P24* e *P48* e correntes de 5, 10 e 15 mA.

expoente	<i>P00</i>	<i>P24</i>	<i>P48</i>
λ_1	$0,52 \pm 0,02$	$0,49 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,03$
λ_2	$0,81 \pm 0,05$	$0,77 \pm 0,05$	$0,71 \pm 0,02$
λ_3	$1,00 \pm 0,05$	$0,98 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,02$
λ_4	$1,48 \pm 0,04$	$1,48 \pm 0,01$	*

Os quatro regimes de flutuações observados, correspondem aos valores $\lambda_1 = 0,49 \pm 0,04$, $\lambda_2 = 0,80 \pm 0,02$, $\lambda_3 = 1,00 \pm 0,02$ e $\lambda_4 = 1,48 \pm 0,04$.

De acordo com a interpretação dos expoentes, já realizada na seção 5.3.2, verifica-se que os expoentes λ_4 , λ_3 , λ_1 correspondem a regimes de flutuações Gaussianas 1D, 2D e 3D, respectivamente. O expoente λ_2 corresponde a uma dimensão espectral $\bar{d} = 2,4$. Este valor é semelhante ao obtido anteriormente e corresponde a um regime de *crossover* entre as geometrias 2D e 3D.

De acordo com os resultados obtidos pode-se concluir que a intensidade da corrente de excitação, dentro dos limites estudados, não afetou os regimes de flutuações Gaussianas de nenhuma das três amostras policristalinas.

O Regime crítico

A figura 5.22 mostra o regime de lei de potência correspondente ao expoente λ_{CR} para a amostra P00 com uma corrente de 10 mA. O mesmo comportamento foi observado para todas as amostras em todas as correntes de medidas.

A tabela 5.10 mostra os resultados das análises para as demais amostras policristalinas.

Figura 5.22: Expansão representativa da região crítica, mostrando o expoente genuinamente crítico para a amostra policristalina P00 com corrente de 10 mA.

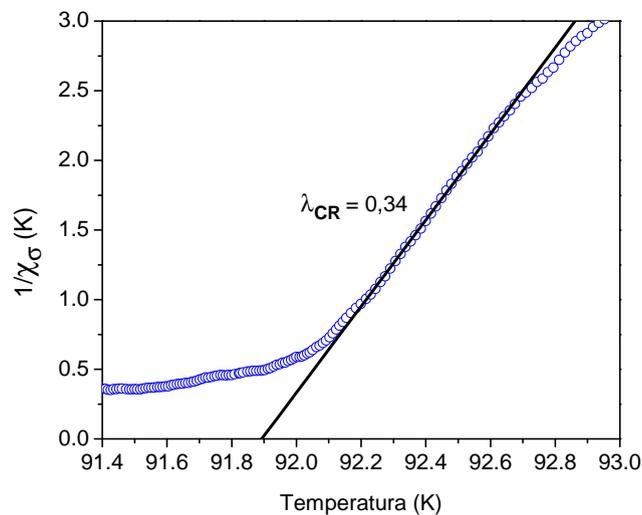


Tabela 5.10: Valores médios de T_C , T_P e λ_{CR} para as amostras policristalinas $P00$, $P24$ e $P48$.

amostra	corrente	T_C (K)	T_P (K)	λ_{CR}
$P00$	5 mA	$91,88 \pm 0,01$	$91,39 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$
	10 mA	$91,88 \pm 0,01$	$91,43 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,01$
$P24$	5 mA	$92,10 \pm 0,03$	$91,97 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
	10 mA	$92,13 \pm 0,02$	$91,97 \pm 0,01$	$0,28 \pm 0,01$
	15 mA	$92,09 \pm 0,02$	$91,95 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$
$P48$	5 mA	$92,11 \pm 0,04$	$91,98 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,01$
	10 mA	$92,18 \pm 0,02$	$92,05 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,01$
	15 mA	$92,19 \pm 0,02$	$92,04 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$

A temperatura do máximo da derivada (T_P) e o T_C obtidos a partir da extrapolação do regime linear correspondente ao expoente λ_{CR} apresentam valores bem próximos e não são afetados pela variação da intensidade de corrente elétrica. A partir da tabela podemos calcular um valor médio $0,32 \pm 0,03$ para o expoente genuinamente crítico, para todas as medidas em todas as três amostras. A largura do intervalo crítico também não é influenciado pelo aumento da intensidade de corrente.

O expoente em torno de 0,33, já discutido anteriormente, corresponde ao expoente previsto por Lobb [79] para a região onde prevalecem as flutuações supercondutoras genuinamente críticas.

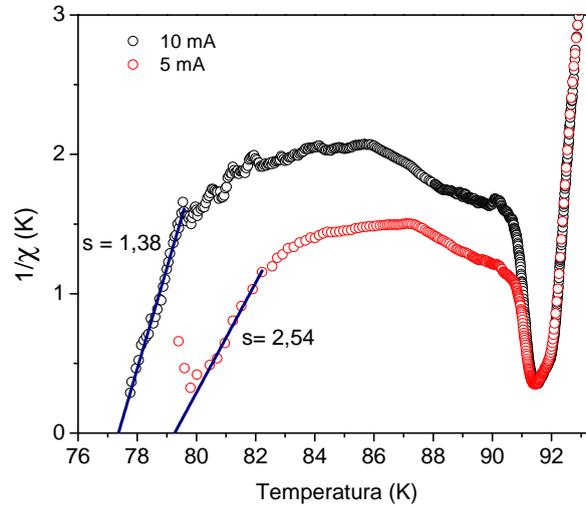
5.4.3 Flutuações na Aproximação da Resistência Nula

Nesta seção será feita a análise e discussão dos regimes de flutuações para temperaturas $T < T_C$ para as amostras $P00$, $P24$ e $P48$. O objetivo deste estudo é verificar efeitos da corrente de excitação nos regimes de flutuações na paracoerência. O método aqui utilizado é o mesmo descrito na seção 5.3.2.

A figura 5.23 mostra curvas representativas de $1/\chi \times T$ entre T_C e T_{C0} para a amostra $P00$ com correntes de 5 mA e 10 mA. Na figura foi identificado, para cada corrente, um regime linear na aproximação da resistência nula. Os valores dos expoentes para as medidas mostradas na figura são $s = 1,38$ e $s = 2,54$ para as correntes de 10 mA e 5 mA, respectivamente. Pode-se observar que o regime de aproximação à resistência nula da amostra $P00$ é fortemente afetado pelo aumento da corrente de medida. Verifica-se que o expoente obtido para 5 mA tem o valor significativamente diminuído de 2,54 para 1,38 quando são aplicados 10 mA. Observa-se

também uma mudança significativa na forma da curva.

Figura 5.23: Regime de aproximação ao estado de resistência nula para a amostra policristalina *P00* para as correntes de 5 mA e 10 mA.



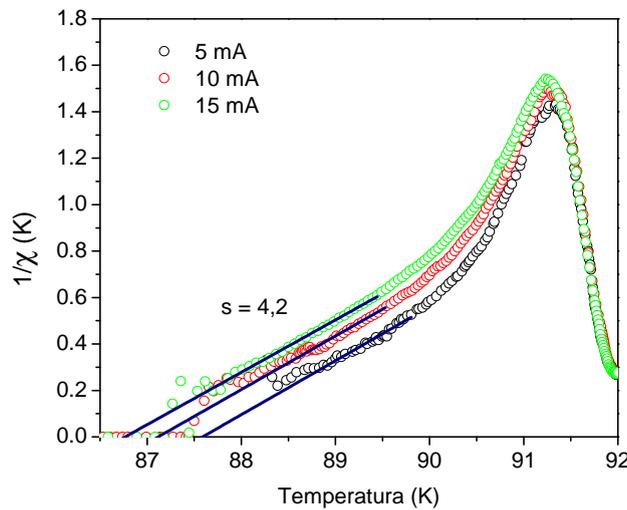
O expoente $\sim 2,5$ obtido para 5 mA já foi interpretado na seção 5.3.2. O expoente com pequeno valor $s \sim 1,4$ ($i = 10$ mA), segundo nosso conhecimento, não foi observado antes. Este valor é muito semelhante ao expoente previsto pela teoria de campo médio para um regime de flutuações 1D. Usando os valores de campo médio $\nu = 0,5$ e $z = 2$ na equação $s = \nu(z + 2 - d)$, reproduzimos aproximadamente o valor obtido, considerando $d = 1$. O expoente de campo médio, 0,5, já foi observado na região de temperaturas $T < T_C$ [102] com campos magnéticos aplicados. Neste caso o expoente foi relacionado como um regime Gaussiano 3D correspondente a uma transição do tipo vidro de vórtices.

As medidas de resistividade nas proximidades de T_{C0} são difíceis de realizar, pois o sinal de tensão da amostra já muito pequeno. Portanto, o comportamento apresentado pela amostra *P00* com corrente de 10 mA precisa ser confirmado com mais medidas e também outras amostras, antes de podermos concluir, com segurança, a existência deste pequeno expoente.

A figura 5.24 mostra curvas representativas de $1/\chi \times T$ abaixo de T_C para a amostra *P24* com correntes de 5, 10 e 15 mA. Na figura foi identificado, para cada corrente, um regime linear na aproximação da resistência nula. Os valores dos expoentes para as medidas mostradas na figura são $s = 4,30$ (5mA) $s = 4,34$ (10 mA) e $s = 4,44$ (15 mA). O valor cotado na figura corresponde ao valor médio obtido para todas as amostras e para todas as medidas. Pode-

-se notar que o efeito do aumento da corrente é o de aumentar a largura da transição, com a diminuição do valor de T_{C0} , mas com a manutenção do expoente. Os valores médios dos expoentes obtidos para cada corrente estão mostrados na tabela 5.11. Pode-se calcular o valor médio para todos os regimes de flutuações na paracoerência da amostra *P24*. Este expoente é o mesmo obtido e discutido na seção 5.3.2.

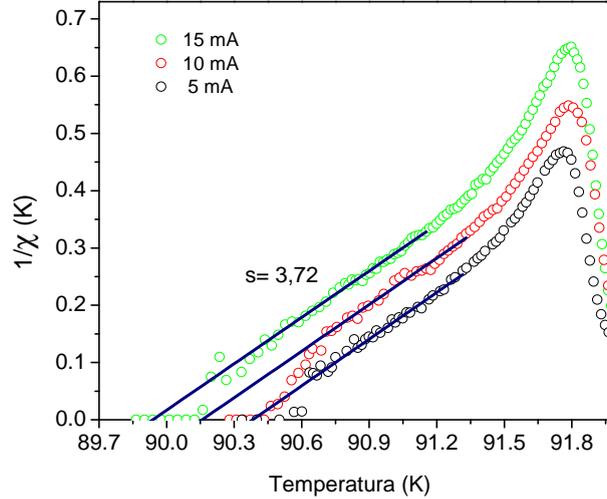
Figura 5.24: Regime de aproximação ao estado de resistência nula para a amostra policristalina *P24*.



A figura 5.25 mostra curvas representativas de $1/\chi \times T$ abaixo de T_C para a amostra *P48* com correntes de 5, 10 e 15 mA. Na figura foi identificado, para cada corrente, um regime linear na aproximação da resistência nula. Os valores dos expoentes para as medidas mostradas na figura são $s = 3,67$ (5mA) $s = 3,69$ (10 mA) e $s = 3,70$ (15 mA). O valor cotado na figura corresponde ao valor médio obtido para todas as amostras e para todas as medidas. Pode-se observar que o regime de aproximação à resistência nula da amostra *P48* sofre um efeito parecido, devido à corrente, com o observado para a amostra *P24*. É interessante notar que o efeito produzido pela corrente, observado nas amostras *P24* e *P48*, é muito semelhante ao produzido pela oxigenação e também pela aplicação de baixos campos magnéticos [37]. Os valores médios dos expoentes obtidos para cada corrente estão mostrados na tabela 5.11. Pode-se calcular o valor médio $\bar{s} = 3,72 \pm 0,06$ para todos os regimes de flutuações na paracoerência da amostra *P48*. Este expoente é o mesmo obtido e discutido na seção 5.3.2.

Pode-se calcular um expoente com valor médio $\sim 4,0$ para todos os regimes de flu-

Figura 5.25: Regime de aproximação ao estado de resistência nula para a amostra policristalina P48.



tuações na aproximação da resistência nula das amostras *P24*, e *P48*. Este valor obtido para o expoente, conforme discutido na seção 5.3.2, sugere que a classe de universalidade da transição de coerência é mesma de um modelo 3D-XY onde a desordem não trivial é relevante. A tabela 5.11 mostra os resultados para T_0 obtidos a partir das curvas de $d\rho/dT$ e os valores de T_{C0} obtidos através da extrapolação do regime linear ajustado pela equação (5.9). Na tabela pode-se observar a diminuição sistemática do T_0 e T_{C0} com o aumento da corrente aplicada. Também pode-se observar que os expoentes apresentados pelas amostras *P24* e *P48* se mantêm inalterados com a variação da corrente.

 Tabela 5.11: Valores médios de T_0 obtidos a partir da derivada da resistividade. Valores médios de T_{C0} e do expoente crítico obtidos dos regimes lineares.

amostra	corrente	j (Acm^{-2})	T_0 (K)	T_{C0} (K)	\bar{s}
<i>P00</i>	5 mA	0,098	$79,35 \pm 0,09$	$79,26 \pm 0,02$	$2,49 \pm 0,06$
	10 mA	0,195	$77,37 \pm 0,01$	$77,27 \pm 0,10$	$1,42 \pm 0,04$
<i>P24</i>	5 mA	0,053	$87,8 \pm 0,01$	$87,66 \pm 0,07$	$4,15 \pm 0,15$
	10 mA	0,106	$87,37 \pm 0,10$	$87,26 \pm 0,15$	$4,10 \pm 0,25$
	15 mA	0,159	$86,59 \pm 0,22$	$86,82 \pm 0,03$	$4,34 \pm 0,11$
<i>P48</i>	5 mA	0,075	$90,46 \pm 0,07$	$90,35 \pm 0,02$	$3,71 \pm 0,04$
	10 mA	0,151	$90,19 \pm 0,06$	$90,15 \pm 0,01$	$3,67 \pm 0,03$
	15 mA	0,226	$89,8 \pm 0,06$	$89,91 \pm 0,06$	$3,79 \pm 0,09$

Capítulo 6

Resultados da Amostra Monocristalina

Neste capítulo são discutidos os efeitos da dopagem química na resistividade elétrica de uma amostra monocristalina de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$, tanto na fase normal quanto na transição normal-supercondutora. Também são investigados os efeitos da intensidade de corrente e da aplicação de baixos campos magnéticos na transição resistiva da amostra. Realizou-se medidas de difração de raios X para a caracterização estrutural da amostra.

6.1 Caracterização Estrutural

6.1.1 Difração de raios X

A amostra *Mono* teve sua estrutura cristalina analisada por meio de difração de raios X. Utilizado a Lei de Bragg, combinada com a equação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (6.1)$$

obtemos para o parâmetro de rede c :

$$c = \frac{l\lambda}{2\text{sen}(\theta)}. \quad (6.2)$$

A figura 6.1 mostra o difratograma da amostra *Mono*. Uma vez que o monocristal foi orientado ao longo do eixo c , pode-se observar apenas a presença dos picos relacionados aos planos $[0\ 0\ l]$, onde $l = 1, 2, 3, \dots$. Para esta família de planos os outros índices de Miller (h e k) são iguais a zero. Isto mostra que a superfície do monocristal está orientada paralelamente ao plano ab . Cada pico de difração é um pico duplo, isto se deve à radiação utilizada, uma vez que se usou um alvo de Cu com nenhum filtro, tem-se tanto a radiação $K_{\alpha 1}$ quanto a $K_{\alpha 2}$. Na tabela

6.1, tem-se um resumo das posições angulares com respectivos parâmetros de rede c , para as duas linhas do Cu .

O valor médio do parâmetro de rede c , obtido através dos dados da tabela 6.1, é igual a $11,71 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Este valor está de acordo com o parâmetro de rede obtido por Liu et al. [65] em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. De acordo com um estudo realizado por Maeno et al. [63] que produziu uma série de amostras com diferentes concentrações de Fe , para a $x = 0,015$, que corresponde à concentração da amostra *Mono*, o valor do parâmetro de rede c é bem próximo do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Figura 6.1: Difratoograma de raios X da amostra *Mono*.

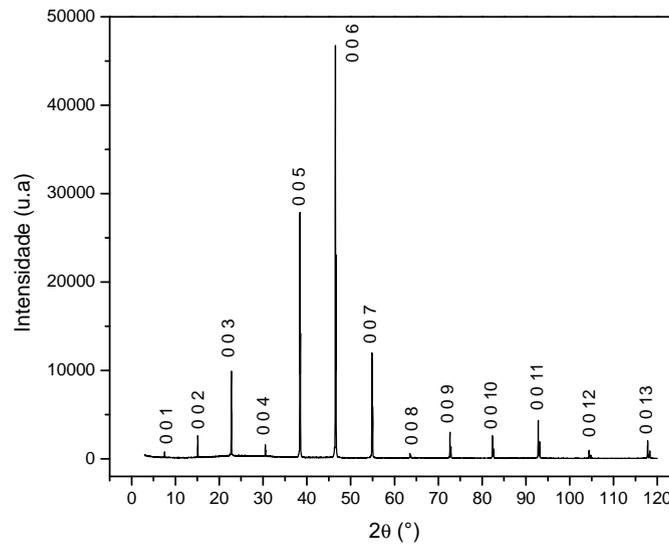


Tabela 6.1: Parâmetros obtidos a partir do difratograma de raios X da amostra *Mono* para determinação do parâmetro de rede c .

$K_{\alpha 1}$					$K_{\alpha 2}$				
$2\theta^\circ$	θ°	$d(\text{Å})$	h k l	$c(\text{Å})$	$2\theta^\circ$	θ°	$d(\text{Å})$	h k l	$c(\text{Å})$
7,54	3,77	11,72	0 0 1	11,72	7,54	3,77	11,74	0 0 1	11,74
15,11	7,56	5,86	0 0 2	11,72	15,11	7,56	5,87	0 0 2	11,75
22,76	11,38	3,90	0 0 3	11,71	22,81	11,41	3,91	0 0 3	11,72
30,52	15,26	2,93	0 0 4	11,71	30,60	15,30	2,93	0 0 4	11,71
38,42	19,21	2,34	0 0 5	11,71	38,52	19,26	2,34	0 0 5	11,71
46,52	23,26	1,95	0 0 6	11,70	46,64	23,32	1,95	0 0 6	11,70
54,87	27,44	1,67	0 0 7	11,70	55,01	27,51	1,67	0 0 7	11,70
63,54	31,77	1,46	0 0 8	11,70	63,72	31,86	1,46	0 0 8	11,70
72,66	36,33	1,30	0 0 9	11,70	72,87	36,44	1,30	0 0 9	11,70
82,34	41,17	1,17	0 0 10	11,70	82,60	41,30	1,17	0 0 10	11,70
92,81	46,41	1,06	0 0 11	11,70	93,11	46,56	1,06	0 0 11	11,70
104,42	52,21	0,97	0 0 12	11,70	104,79	52,40	0,97	0 0 12	11,70
117,79	58,90	0,90	0 0 13	11,70	118,27	59,14	0,90	0 0 13	11,69

6.2 Resultados das Medidas de Resistividade Elétrica - Efeito da Dopagem e da Corrente de Excitação

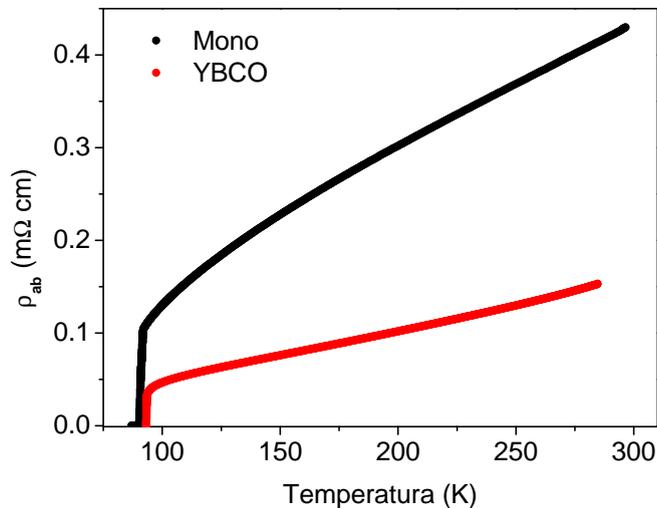
Nesta seção são mostrados e discutidos os resultados das medidas de resistividade elétrica com diferentes correntes de excitação na amostra *Mono*. As correntes foram aplicadas paralelamente ao plano ab com intensidades de 5, 10 e 15 mA, que correspondem às densidades 69,64, 139,28 e 208,91 A/cm², respectivamente. São analisados os efeitos de corrente e da dopagem química tanto na fase normal quanto na transição resistiva da amostra monocristalina.

6.2.1 Comportamento na fase normal

A figura 6.2 mostra medidas de resistividade no plano ab realizadas desde a temperatura ambiente até a temperatura de resistividade nula (300-90 K) para o *Mono* e também para uma amostra monocristalina pura de *YBCO*. A medida da amostra monocristalina pura, que está sendo utilizada para efeitos de comparação, foi publicada na literatura [6]. Para ambas as amostras, a resistividade apresenta comportamento metálico ($d\rho/dT > 0$) em toda a faixa de temperatura de medida. Observa-se que a resistividade, à temperatura ambiente, apresentada

pela amostra *Mono* ($0,43 \text{ m}\Omega\text{cm}$) é maior do que a apresentada pela amostra pura ($0,15 \text{ m}\Omega\text{cm}$). Este fato está, provavelmente, relacionado com a dopagem pelo *Fe*.

Figura 6.2: Medidas de resistividade *versus* temperatura das amostras *Mono* e *YBCO*.



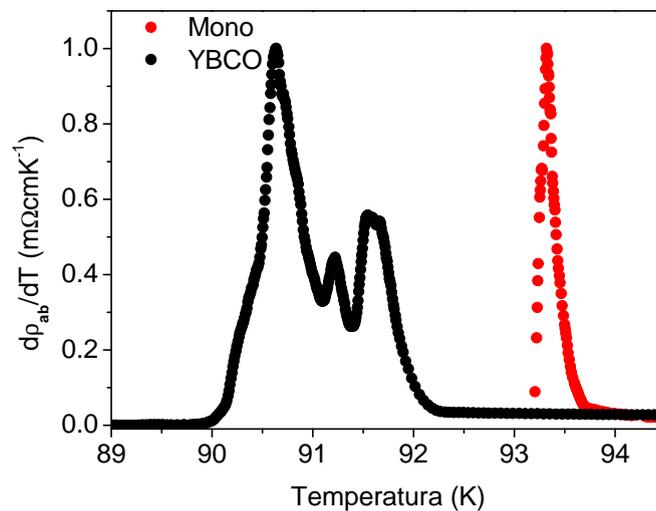
De acordo com a figura 2.11, observa-se que a dopagem com *Fe* tem o efeito de aumentar o valor da resistividade na fase normal [70]. Também foi observado que a corrente não exerce efeito na fase normal. Este resultado pode ser verificado na figura 6.4, onde a resistividade medida com diferentes correntes apresenta o mesmo valor para temperaturas acima de 92 K .

6.2.2 A Transição Supercondutora

A figura 6.3 mostra as curvas da derivada da resistividade em função da temperatura, nas proximidades da transição resistiva, para as amostras *Mono* e *YBCO*. Pode-se observar que a curva correspondente ao *YBCO* apresenta apenas um pico, ao passo que a curva da *Mono* possui vários picos. Este comportamento é típico de sistemas não homogêneos e já foi observado em outras amostras de *HTSC* policristalinas, texturizadas e monocristalinas [104, 105, 106]. A origem deste comportamento pode ser atribuída a efeitos de inhomogeneidades devido à presença de regiões da amostra com diferentes concentrações de *Fe* e/ou *O*. Estas inhomogeneidades podem levar a uma separação de fases eletrônica [4] com temperaturas críticas levemente diferentes, e que se manifestam como múltiplos picos observados na curva da derivada da resistividade. A amostra *YBCO* possui T_P em torno de $93,33 \text{ K}$, ao passo que

o primeiro pico da amostra *Mono* está localizado em 91,56 K, quase dois kelvins abaixo. Este fato foi observado e divulgado na literatura, onde a dopagem com *Fe* diminui o T_C [61]. O aumento da largura da transição pela dopagem com *Fe*, aqui observado, foi também relatado [71]. A largura da transição apresentada pela amostra *YBCO* é menor do que 1 K, enquanto que na amostra *Mono* é de aproximadamente 2 K.

Figura 6.3: Derivadas da resistividade do plano *ab* em relação à temperatura para as amostras *Mono* e *YBCO*, evidenciando a região da transição normal-supercondutora.

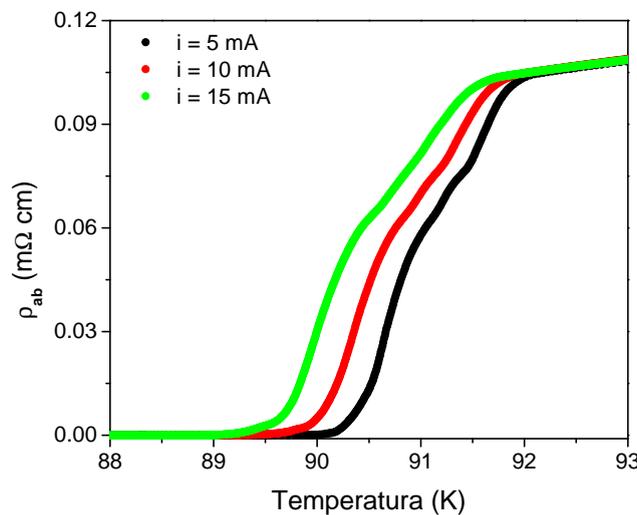


A figura 6.4 mostra curvas de $\rho_{ab}(T) \times T$ nas proximidades da transição resistiva para diferentes correntes: 5, 10 e 15 mA, respectivamente. Pode-se observar um deslocamento das curvas para temperaturas menores. Este deslocamento foi atribuído à existência de gradiente térmico entre a amostra e o termômetro. Esta suposição se baseia no fato de que o T_C , sendo relacionado à transição de *bulk*, não deveria sofrer os deslocamentos observados. Uma vez que os efeitos da corrente podem ser comparados, devido ao auto-campo, com os efeitos de campo magnético aplicado, podemos fazer uma estimativa do campo produzido pela corrente de 15 mA na superfície da amostra. Pode-se fazer uma estimativa clássica supondo a amostra (que tem espessura de 10 μm), como um fio de raio igual a 5 μm . Neste caso, o campo magnético produzido na superfície da amostra, devido à passagem da corrente é igual a aproximadamente 6 Oe. De acordo com resultados obtidos para uma amostra monocristalina de YBCO, com campo aplicado paralelamente à corrente [97], um campo desta magnitude não deveria ser a causa dos deslocamentos observados na figura 6.4, de aproximadamente 0,3 K. Os dados da

referência [97] indicam que um campo de aproximadamente 5 T é necessário para produzir uma diminuição de aproximadamente 0,6 K no T_C , quando comparado ao T_C obtido com a aplicação de campos baixos, da ordem de 10 Oe. Não foi feito nenhum tipo de ajuste nas curvas, uma vez que o efeito de aquecimento não foi estudado e, portanto, o processo como ocorre este deslocamento de temperatura não é conhecido. No entanto, os resultados obtidos, desconsiderando o efeito de gradiente térmico, mostram aspectos interessantes e que estão discutidos a seguir.

A partir da figura 6.4 podemos concluir que a intensidade de corrente não afeta a resistividade na fase normal. No entanto, pode-se observar que a corrente tem efeitos na transição supercondutora que podem ser mais bem observados na figura 6.5.

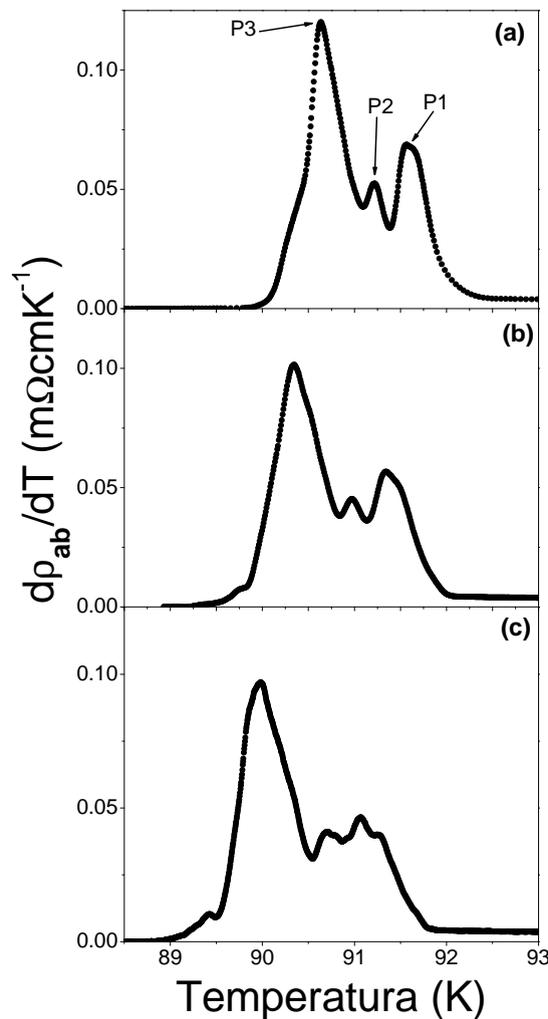
Figura 6.4: Medidas de resistividade no plano ab versus temperatura do *Mono* com correntes de 5, 10 e 15 mA.



A figura 6.5 mostra as derivadas $d\rho_{ab}(T)/dT \times T$ correspondentes às curvas de resistividade da figura 6.4. Pode-se observar que as curvas da derivada apresentam uma estrutura com múltiplos picos e que esta estrutura se modifica com a variação da intensidade de corrente. Verifica-se que com o aumento da corrente a altura dos picos diminui sistematicamente. Nota-se, também, a modificação da estrutura do pico $P1$ para a corrente de 15 mA. A alteração de estruturas semelhantes de múltiplos picos já foi observada com a aplicação de campos magnéticos [105] e de pressões hidrostáticas [106]. Este resultado pode ser interpretado como sendo devido a diferentes respostas, frente à variação da intensidade da corrente, de regiões da

amostra com distintos teores de O e/ou Fe , os quais conferem à amostra uma distribuição de temperaturas críticas.

Figura 6.5: Derivada da resistividade do plano ab versus temperatura do *Mono*, nas proximidades da transição, com correntes aplicadas de (a) 5 mA, (b) 10 mA e (c) 15 mA.



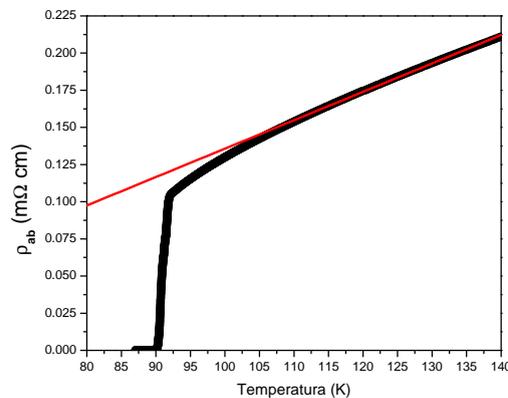
6.2.3 As Flutuações Termodinâmicas na Fase Normal

Nesta seção são apresentadas a análise e a discussão das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica do plano ab da amostra monocristalina. O objetivo deste estudo é verificar possíveis efeitos da dopagem e da corrente de medida nos regimes de flutuações na paracondutividade. Foram feitas medidas tanto na diminuição da temperatura quanto na elevação. Deste modo foram determinados (quando possível) dois expoentes para cada medida.

O método aqui empregado na análise das flutuações foi o mesmo utilizado para as amostras policristalinas, discutido no capítulo 5.

A figura 6.6 mostra a extrapolação linear da resistividade normal do plano ab que foi utilizada na determinação das flutuações na condutividade do *Mono*. O intervalo utilizado compreende a faixa de 110-140 K, com parâmetros: $\rho_0 = -0,055 \text{ m}\Omega\text{cm}$ e $d\rho_{ab}/dT = 0,0019 \text{ m}\Omega\text{cmK}^{-1}$.

Figura 6.6: Extrapolação do comportamento linear de alta temperatura para a resistividade do plano ab para o *Mono*.



O Regime Super-Crítico

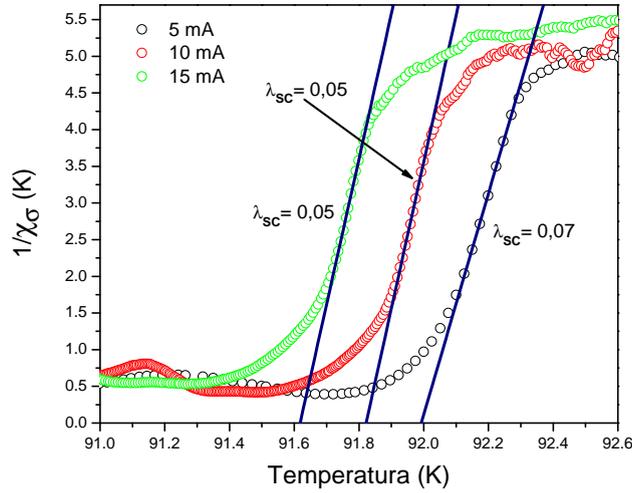
A figura 6.7 mostra curvas representativas de $1/\chi \times T$ para a amostra *Mono*, nas proximidades da transição, para as três correntes de medida.

Só foi possível a observação sistemática de um único regime de flutuações, cujo expoente está indicado na figura pelo índice λ_{SC} . Os valores médios obtidos para os expoentes foram $0,08 \pm 0,02$ para corrente de 5 mA, $0,05 \pm 0,01$ para corrente de 10 mA e $0,05 \pm 0,01$ para 15 mA. A Tabela 6.2 resume os valores médios dos expoentes obtidos para cada corrente, assim como os valores médios das temperaturas de transição e da largura dos intervalos críticos.

Pode-se notar, a partir dos dados tabelados, que o valor do expoente $\lambda_{CR} = 0,06 \pm 0,02$ não é afetado pela variação da intensidade de corrente. No entanto, os dados indicam uma diminuição do intervalo crítico em função do aumento da corrente de 5 para 10 mA.

Regime semelhante já foi observado em diversos sistemas monocristalinos e policristalinos de *HTSC* [6, 83, 101, 107]. A origem deste pequeno expoente, que é relacionado

Figura 6.7: Gráfico representativo de $1/\chi \times T$ evidenciando o regime super-crítico de flutuações para o *Mono* para as diferentes correntes de medida. As retas correspondem ao ajuste da equação (6.5).



ao regime super-crítico de flutuações, ainda não é clara. Conforme discutido no capítulo 3, alguns autores [6, 83] sugerem que este regime seja precursor de uma transição fracamente de primeira ordem, para a qual o expoente efetivo seria $\lambda = 0$. Segundo nosso conhecimento, esta é a primeira observação de um expoente para regime super-crítico com valor tão pequeno. Os expoentes relatados na literatura têm, em geral, valores em torno de 0,1-0,2 [6, 83, 101, 107]. Este pequeno valor deve, então, estar relacionado à dopagem do *Fe* no sistema *YBCO*. Uma hipótese para explicar o efeito observado seria a de que o caráter magnético do *Fe* estivesse influenciando nas correlações *AF* dinâmicas e de curto alcance que, segundo Ferreira et al. [85], poderiam induzir uma transição de fase de primeira ordem.

Tabela 6.2: Valores médios para λ_{SC} , T_C e intervalo crítico para as diferentes correntes aplicadas.

corrente	λ_{SC}	T_C (K)	Int. Temp. médio	Δ (K)
5 mA	$0,08 \pm 0,02$	91 ± 1	92,13-92,33	0,20
10 mA	$0,05 \pm 0,01$	$91,82 \pm 0,01$	91,92-92,02	0,10
15 mA	$0,05 \pm 0,01$	$91,61 \pm 0,01$	91,70-91,82	0,12
médias	$0,06 \pm 0,02$	*	*	0,14

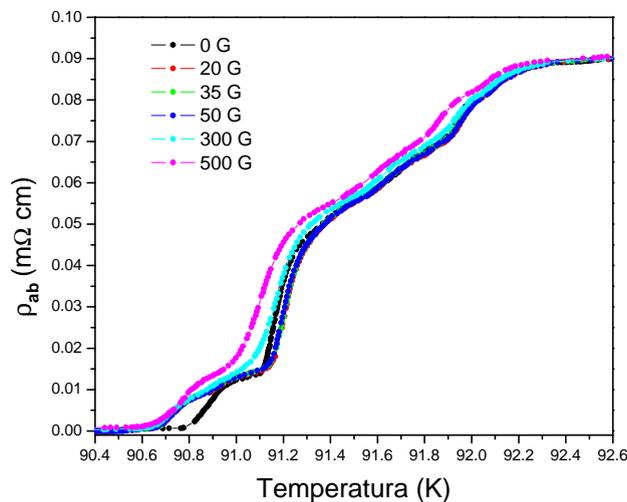
6.3 Resultados das Medidas de Resistividade Elétrica - Efeitos de Campo Magnético

Nesta seção são analisados e discutidos os resultados das medidas de resistividade elétrica no plano ab , na transição supercondutora, com aplicação de baixos campos magnéticos paralelamente à corrente. A corrente aplicada foi igual a $100 \mu\text{A}$, o que corresponde a uma densidade de corrente de $1,39 \text{ A/cm}^2$.

6.3.1 A Transição Supercondutora

A figura 6.8 mostra medidas representativas de $\rho_{ab}(T) \times T$ para a amostra *Mono* com campos aplicados de 0, 20, 35, 50, 300 e 500 Oe nas proximidades da transição resistiva. Pode-se observar que a aplicação dos campos não afeta a fase normal. No entanto, o campo ocasiona um alargamento da transição resistiva. Em relação à medida realizada a campo nulo, todas as outras apresentam uma transição um pouco mais larga e também mais arredondada. Este efeito pode ser observado na tabela 6.3, que mostra que os valores de T_0 diminuem à medida que se aumenta a intensidade do campo.

Figura 6.8: Medidas da resistividade no plano ab versus temperatura para o *Mono*, nas proximidades da transição, com campos magnéticos aplicados.



A figura 6.9 mostra as curvas de $d\rho_{ab}/dT \times T$, nas proximidades da transição para os vários campos magnéticos aplicados. Pode-se observar que ocorre uma diminuição do pico

mais intenso à medida que se aumenta a intensidade do campo magnético aplicado. Além disso, a estrutura de múltiplos picos sofre mudanças interessantes com a aplicação dos baixos campos. Pode-se observar que o pico $P1$ sofre pequenos deslocamentos para temperaturas mais baixas. O pico $P2$, com a aplicação de 20 Oe, sofre um pequeno deslocamento para temperaturas mais altas. Para campos maiores o $P2$ começa sofrer deslocamentos para temperaturas menores. O pico $P3$ sofre deslocamentos contínuos para temperaturas mais baixas, mostrando tendência de ser destruído pelo campo. O pico $P4$ mostra um comportamento notável. Com a aplicação de 20 Oe o $P4$ sofre um deslocamento significativo para temperaturas maiores, ficando estável até 50 Oe. A partir de 300 Oe se observam deslocamentos pequenos para temperaturas menores. O pico $P5$ mostra deslocamentos sistemáticos para mais baixas temperaturas. Além disso pode-se observar o surgimento de novos picos ao lado do $P5$ e entre o $P2$ e o $P3$ no campo de 20 Oe. A observação de deslocamentos de alguns picos para temperaturas mais altas com a aplicação de baixos campos é um fato muito interessante. Em geral, o efeito do campo é o de causar uma diminuição na temperatura e na intensidade, causando um arredondamento dos picos observados na curva da derivada da resistividade, como observado por Dias em seu trabalho de doutoramento, numa amostra texturizada de $YBCO$ [105].

A tabela 6.3 mostra os valores de T_0 para os diferentes campos aplicados, obtidos por meio das curvas de derivadas, para as medidas mostradas na figura 6.9. Como pode ser visto, o T_0 diminui à medida que se aumenta a intensidade do campo. A tabela 6.4 mostra as posições dos picos indicados na figura 6.9 para os diversos campos aplicados.

Tabela 6.3: Valores de T_0 para os diferentes campos aplicados na amostra *Mono*.

Campo Magnético (Oe)	T_0 (K)	Campo Magnético (Oe)	T_0 (K)
0	$90,56 \pm 0,07$	50	$90,33 \pm 0,03$
20	$90,49 \pm 0,05$	300	$90,27 \pm 0,01$
35	$90,44 \pm 0,10$	500	$89,99 \pm 0,01$

Figura 6.9: Derivada da magnetoresistividade do plano ab em função da temperatura para a amostra *Mono*. Os campos magnéticos estão indicados em cada quadro.

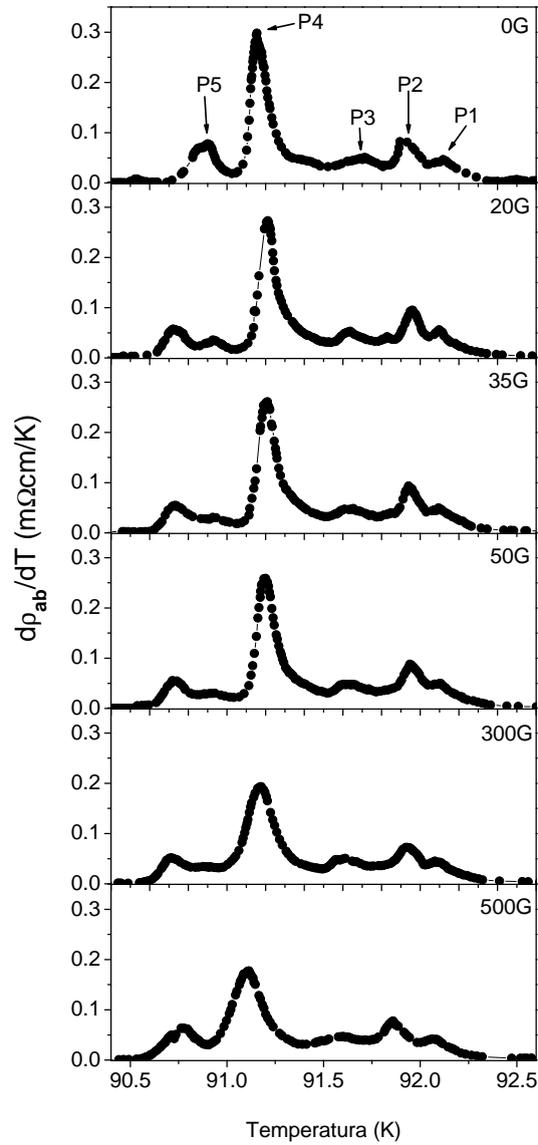


Tabela 6.4: Temperaturas dos picos da derivada para cada campo aplicado.

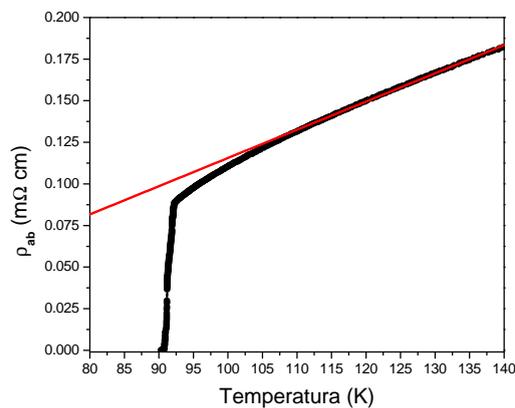
campo (Oe)	T_{P1} (K)	T_{P2} (K)	T_{P3} (K)	T_{P4} (K)	T_{P5} (K)
0	92,11	91,93	91,71	91,16	90,91
20	92,09	91,95	91,63	91,21	90,72
35	92,09	91,94	91,63	91,21	90,73
50	92,10	91,95	91,62	91,20	90,72
300	92,09	91,93	91,59	91,17	90,71
500	92,07	91,86	91,59	91,11	90,70

6.3.2 Nas Flutuações Termodinâmicas na Fase Normal

Nesta seção são apresentadas a análise e a discussão dos regimes de flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica do plano *ab* da amostra monocristalina. O objetivo deste estudo é verificar possíveis efeitos da aplicação de baixos campos magnéticos nos regimes de flutuações na paracondutividade. Foram feitas medidas tanto na diminuição da temperatura quanto na elevação. Deste modo foram determinados (quando possível) dois expoentes para cada medida. O método aqui empregado na análise das flutuações foi o mesmo utilizado para as amostras policristalinas, discutido no capítulo 5.

A figura 6.10 mostra a extrapolação linear da resistividade normal no plano *ab* que foi utilizada na determinação das flutuações na condutividade do *Mono*. O intervalo utilizado para extrapolação compreende a faixa de 110-140 K, com parâmetros: $\rho_0 = -0,0540 \text{ m}\Omega\text{cm}$ e $d\rho_{ab}/dT = 0,0017 \text{ m}\Omega\text{cmK}^{-1}$. A medida foi feita em campo aplicado nulo.

Figura 6.10: Extrapolação linear utilizada na determinação das flutuações na condutividade do plano *ab* da amostra *Mono*, com campos magnéticos aplicados.

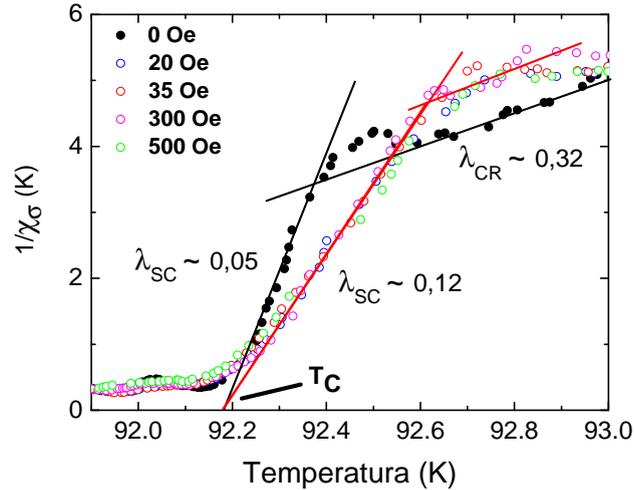


Os Regimes Crítico e Super-Crítico

A figura 6.11 mostra curvas representativas de $1/\chi \times T$ para a amostra *Mono*, nas proximidades da transição resistiva, para os campos magnéticos de 0, 20, 35, 300 e 500 Oe.

Foi possível a observação sistemática de dois regimes de flutuações, cujos expoentes estão indicados na figura pelos índices λ_{CR} e λ_{SC} . Em temperaturas mais afastadas de T_C foi observado um regime de flutuações com expoente $\lambda_{CR} = 0,32 \pm 0,02$. Nas proximidades imediatas de T_C foi observado um segundo regime com expoente $\lambda_{SC} \sim 0,05$ em campo aplicado

Figura 6.11: Resultados representativos de $1/\chi \times T$ para a amostra *Mono* obtidos com diferentes campos magnéticos aplicados. As retas correspondem ao ajuste da equação (6.5).



nulo e $\sim 0,12$ com campos magnéticos aplicados.

O expoente $\sim 0,32$ corresponde ao regime genuinamente crítico, que foi observado também para as amostras policristalinas e discutido na seção 5.3.2. A figura mostra que este regime é mais robusto em campo aplicado nulo. Com a aplicação do campo o intervalo crítico diminui, estabilizando-se a partir de 35 Oe, como pode ser verificado na tabela 6.5. Apesar do intervalo de temperaturas observado para este regime ser pequeno, o regime aparece sistematicamente em todas as medidas, como pode ser observado na figura. Também pode ser observado, nos dados apresentados na tabela 6.5 e na figura 6.11, que o expoente se mantém estável para todos os campos magnéticos aplicados.

O segundo regime de flutuações corresponde ao regime super-crítico que foi observado também no estudo das correntes. Este regime apresenta valores diferentes para campo aplicado zero e diferente de zero, como se observa na figura 6.11. O valor observado para o expoente $\lambda_{SC} = 0,05$, em campo aplicado nulo, confirma o valor obtido no estudo das correntes. Com a aplicação do campo magnético, o valor do expoente aumenta para $\sim 0,12$, que é um valor semelhante ao usualmente apresentado na literatura [6, 83, 101, 107]. A figura mostra, também, que o regime é robusto até a aplicação de 500 Oe, não sofrendo alteração no valor observado. A tabela 6.6 mostra que existe uma diferença expressiva na largura do regime crítico com e sem a aplicação dos campos magnéticos. Com a aplicação de campo o intervalo crítico aumenta,

juntamente com o aumento no valor do expoente. É interessante notar que estudos da magnetocondutividade de monocristais de *YBCO* puros e dopados indicam que o regime super-crítico é bastante sensível a aplicação de campos magnéticos [83, 100]. Costa et al. [100] aplicaram baixos campos magnéticos paralelamente aos planos e paralelamente à corrente e observaram que o expoente com valor $\sim 0,17$ se mantém estável até campos de 40 Oe, quando evolui para um valor maior, $\sim 0,22$. O expoente $\sim 0,22$, por sua vez é verificado até campos da ordem de 100 Oe. Resultado semelhante foi observado por Vieira et al. [83] na análise dos efeitos de impurezas divalentes de *Ca*, *Sr* e *Zn* nas flutuações do *YBCO*. Pode-se, então, concluir que a dopagem com *Fe*, além de propiciar a ocorrência de um expoente super-crítico com valor menor do que o usual, contribui também para a estabilização deste regime.

Tabela 6.5: Valores médios para λ_{CR} , T_{CR} (temperatura crítica relacionada ao regime de flutuações genuinamente crítico), intervalos de temperatura onde o regime é observado e largura do intervalo genuinamente crítico.

Campo (Oe)	λ_{CR}	T_{CR} (K)	Int. Temp. médio	Δ (K)
0	$0,33 \pm 0,01$	$91,22 \pm 0,05$	92,548-93,294	0,75
20	$0,33 \pm 0,01$	$91,12 \pm 0,02$	92,505-92,986	0,48
35	$0,32 \pm 0,01$	$91,12 \pm 0,02$	92,701-92,874	0,17
50	$0,30 \pm 0,01$	$91,20 \pm 0,07$	92,647-92,852	0,21
300	$0,35 \pm 0,01$	$91,04 \pm 0,02$	92,689-92,970	0,28
500	$0,28 \pm 0,01$	$91,3 \pm 0,01$	92,546-92,701	0,24
médias	$0,32 \pm 0,02$	$91,17 \pm 0,08$	92,606-92,946	0,34

Tabela 6.6: Valores médios para λ_{SC} , T_{SC} (temperatura crítica relacionada ao regime de flutuações super-crítico), intervalos de temperatura onde o regime é observado e tamanho do intervalo super-crítico. O cálculo das médias não leva em conta os valores de campo nulo.

Campo (Oe)	λ_{SC}	T_{SC} (K)	Int. Temp. médio	Δ (K)
0	$0,05 \pm 0,01$	$92,20 \pm 0,01$	92,260-92,365	0,11
20	$0,14 \pm 0,01$	$92,09 \pm 0,06$	92,370-92,731	0,36
35	$0,13 \pm 0,02$	$92,15 \pm 0,01$	92,322-92,770	0,45
50	$0,10 \pm 0,01$	$92,17 \pm 0,02$	92,352-92,674	0,32
300	$0,12 \pm 0,03$	$92,14 \pm 0,03$	92,380-92,717	0,34
500	$0,10 \pm 0,02$	$92,17 \pm 0,03$	92,275-92,544	0,27
médias	$0,12 \pm 0,02$	$92,14 \pm 0,04$	92,340-92,681	0,35

Comparando os dados das tabelas 6.5 e 6.6, pode-se observar que o valor obtido para o T_{SC} , obtido por meio da extrapolação do regime super-crítico coincide, aproximadamente com

o valor do primeiro pico da derivada, T_{P1} . Por outro lado, o valor do T_{CR} obtido por meio da extrapolação do regime genuinamente crítico coincide, aproximadamente com a temperatura do pico 4, T_{P4} .

Conclusão

Amostras policristalinas:

Os difratogramas de raios X, juntamente com o refinamento Rietveld revelaram estruturas ortorrômbicas com uma pequena diminuição dos parâmetros de rede em relação ao $YBa_2Cu_3O_7$, cujos valores estão de acordo com a literatura. A amostra $P00$ apresentou uma pequena quantidade ($\sim 10\%$) de fase verde.

As amostras apresentaram deslocamentos de algumas bandas, observadas por espectroscopia Raman, bem específicas quando comparadas com uma amostra pura. O deslocamento da banda em $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ está relacionado tanto com a dopagem com Fe quanto com a oxigenação. O deslocamento da linha em $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ está relacionado com a dopagem com Fe , que, por possuir valência diferente do Cu , altera a distribuição local de O .

Nas medidas de FC/ZFC observou-se que à medida que se aumenta o campo aplicado, ocorre uma diminuição do T_C magnético. Esta diminuição é pequena, uma vez que o campo aplicado mais alto é igual a 100 Oe (relativamente baixo).

As resistividades normais ($T > T_C$) se apresentaram de forma bastante distintas. As amostras $P00$ e $P24$ tiveram caráter semicondutor em uma ampla faixa de temperaturas, ao contrário da amostra $P48$, que apresentou caráter metálico em toda a fase normal. Conclui-se que o caráter semicondutor está associado com a deficiência na oxigenação. Observa-se que não há efeito do aumento da corrente na resistividade normal.

As curvas de $d\rho/dT$ apresentam uma estrutura assimétrica o que caracteriza uma transição normal-supercondutora em duas etapas. Tanto o Fe quanto a deficiência na oxigenação provocam um alargamento do segundo pico da derivada, levando o T_{CO} para valores mais baixos. O aumento da densidade de corrente elétrica não afeta o T_P , porém, o T_O é fortemente influenciado. A amostra $P00$ se mostrou mais granular que as $P24$ e $P48$, de modo que a sua transição foi a mais alargada pelo aumento da intensidade da corrente elétrica.

Para $T > T_C$, observam-se os expoentes Gaussianos $\lambda_4 \sim 1,5$, $\lambda_3 \sim 1,0$, $\lambda_2 \sim 0,75$ e $\lambda_1 \sim 0,5$ que indicam que as flutuações se desenvolvem num espaço cujas dimensões são 1D, 2D, 2,5 (fractal) e 3D, respectivamente. Para temperaturas mais próximas de T_C , observa-se o expoente $\lambda_{CR} \sim 0,33$ correspondente a um regime de flutuações genuinamente críticas compatíveis com o modelo 3D-XY. Conclui-se que a quantidade do dopante utilizada, o grau de oxigenação e o aumento da densidade de corrente não afetaram a maneira como ocorre a transição normal-supercondutora, uma vez que foram observados, para todos os casos, os mesmos expoentes geralmente relatados para a transição resistiva de amostras puras de *YBCO*.

No regime de aproximação ao estado de resistência nula, conclui-se que as amostras policristalinas com diferentes oxigenações foram afetadas de forma distinta pelo aumento da intensidade de corrente elétrica. Para a amostra *P00*, observa-se o expoente $s \sim 2,49$ (5mA) que diminui para $\sim 1,42$ quando é dobrada densidade de corrente. Para as demais amostras *P24* e *P48*, o aumento da densidade de corrente praticamente não afetou o processo de divergência da condutividade, de modo que expoentes com valores bem próximos foram observados, $\sim 4,2$ e $\sim 3,72$, respectivamente. Conclui-se, então, que a dopagem não influenciou os expoentes da paracoerência. Os valores obtidos para os expoentes sugerem que a classe de universalidade da transição de coerência é a mesma de um modelo 3D-XY onde a desordem não trivial é relevante.

Amostra monocristalina:

O monocristal de $YBa_2Cu_{2,985}Fe_{0,015}O_{7-\delta}$ apresentou parâmetro de rede c igual a $11,71 \pm 0,01$ Å, que está de acordo com resultados publicados para monocristais puros de *YBCO*. Com esta técnica não foi possível a obtenção dos demais parâmetros de rede (a e b) para a verificação da variação dos mesmos em relação ao *YBCO*.

O monocristal dopado com *Fe* apresentou comportamento metálico, semelhante à amostra pura. A resistividade ao longo de plano ab é maior que a resistividade apresentada por amostras puras. Este resultado é devido à dopagem com *Fe*, conforme dados apresentados na literatura.

O T_C também é afetado pela dopagem, uma vez que a largura da transição tem em torno de 2 K, ao contrário da amostra pura que apresenta transição de aproximadamente 0,5 K.

Não foram observados efeitos do aumento da densidade de corrente e da aplicação de campos magnéticos na fase normal, uma vez que para $T > T_C$ as medidas com diferentes

correntes e diferentes campos magnéticos apresentam os mesmos valores de resistividade.

As curvas de $d\rho/dT \times T$ apresentam uma estrutura de muitos picos, que sugere a existência de uma distribuição T_C 's na amostra. Este comportamento pode ser atribuído a uma múltipla e sutil separação de fases relacionada a efeitos de inhomogeneidades devido à presença de regiões da amostra com diferentes concentrações de *O* e/ou *Fe*.

Nas medidas realizadas com variação de corrente, observa-se somente o regime de flutuações super-críticas, com expoente $\sim 0,05$. Segundo nosso conhecimento, este é o primeiro relato de um expoente com valor tão pequeno para o regime super-crítico. Este pequeno valor pode estar relacionado à dopagem com *Fe*, cujo caráter magnético poderia influenciar nas correlações AF relacionadas ao pseudogap e que poderiam induzir uma transição de fase de primeira ordem.

O mesmo expoente $\sim 0,05$ foi confirmado nas medidas com campo nulo. Quando aumentada a intensidade do campo magnético aplicado, este expoente assume o valor de aproximadamente 0,12. Conclui-se que a dopagem com o *Fe* estabiliza o regime caracterizado pelo expoente 0,12, uma vez que o aumento do campo não afeta o mesmo. Para as medidas com campo (incluindo a medida com campo nulo) também foi observado um regime de flutuações genuinamente críticas 3D-XY, caracterizado pelo expoente $\sim 0,32$.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Nesta seção são apresentadas algumas sugestão para trabalhos futuros.

1. Medir e analisar os efeitos da dopagem no monocristal de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$ para outras configurações de campo aplicado *versus* corrente;
2. Uma vez que produziram-se amostras policristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$, poder-se-iam produzir amostras com uma concentração maior de Fe acompanhadas de um estudo das flutuações termodinâmicas;
3. Neste trabalho, estudou-se a transição normal-supercondutora em amostras policristalinas e monocristalinas, uma próxima etapa poderia ser a produção de amostras texturizadas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$;
4. Estudo das irreversibilidades magnéticas, uma vez que, inserindo-se um elemento magnético como dopante, o mesmo pode afetar de forma interessante as propriedades magnéticas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$;
5. Estudo das propriedades mecânicas de amostras policristalinas, texturizadas e monocristalinas de $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$.

Referências Bibliográficas

- [1] BEDNORZ, J.; MULLER, K. Possible high-Tc superconductivity in the $Ba - La - Cu - O$ system. **Z. Phys. B-Condens. Mat.**, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.
- [2] ALLOUL, H.; BOBROFF, J.; GABAY, M.; HIRSCHFELD, P. J. Defects in correlated metals and superconductors. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, p.45–108, 2009.
- [3] JORGENSEN, J. D.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A. P.; NOWICKI, L. J.; CRABTREE, G. W.; CLAUS, H.; KNOW W. K. Structural properties of oxygen-deficiente $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 4, p. 1863–1877, 1990.
- [4] DAGOTTO, E. Complexity in strongly correlated electronic systems. **Science**, v. 309, n. 5732, p. 257–262, 2005.
- [5] PUREUR, P.; MENEGOTTO COSTA, R.; RODRIGUES, P.; SCHAF, J.; KUNZLER, J. V. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 17, p. 11420–11425, 1993.
- [6] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSSE, S.; BEHNIA, K. Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Sol. State Comm.**, v. 113, n. 1, p.23–27, 1999.
- [7] GAVALER, J. R. Superconductivity in $Nb - Ge$ films above 22 K. **Ap. Phys. Lett.**, v. 23, n. 8, p. 480–482, 1973.
- [8] BEDNORZ, G. J.; MULLER, K. A.; TAKASHIGE M.; Superconductivity in Alkaline Earth-Substituted La_2CuO_{4-y} . **Science**, v. 236, n. 4797, p. 73–75, 1987.
- [9] CHU, C. W.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q. Evidence for Superconducting above 40 K in the $La - Ba - Cu - O$ Compound System. **Phys. Rev. L**, v. 58, n. 4, 405–407, 1987.
- [10] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase $Y - Ba - Cu - O$ Compound System at Ambient Pressure. **Phys. Rev. L**, v. 58, n. 9, 908–910, 1987.
- [11] MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.; ASANO, T. A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 27, n. 8, p. L209–L210, 1988.

- [12] SHENG, Z. Z.; HERMANN, A. M. Bulk superconductivity at 120 K in the $Tl-Ca/Ba-Cu-O$ system. **Nature**, v. 332, p. 138–139, 1988.
- [13] HERMANN, A. M.; SHENG, Z. Z.; VIER, D. C.; SCHULTZ, S.; OSEROFF, S. B. Magnetization of the 120-K $Tl-Ca-Ba-Cu-O$ superconductor. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 16, p. 9742–9744, 1988.
- [14] PUTILIN, S. N.; ANTIPOV, E. V.; CHMAISSEM, O.; MAREZIO, M. Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$. **Nature**, v. 362, p. 226–228, 1993.
- [15] SINGH, D. J. Electronic structure of $HgBa_2CuO_4$. **Physica C: Superconductivity**, v. 212, n. 1-2, p. 228–232, 1993.
- [16] CHU, C. W.; GAO, L.; CHEN, F.; HUANG, Z. J.; MENG, R. L.; XUE, Y. Y. Superconductivity above 150 K in $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ at high pressures. **Nature**, v. 365, p. 323–325, 1993.
- [17] MOURACHKINE, A. **Room-temperature superconductivity**. Cambridge International Science Publishing, Cambridge, 2004.
- [18] FOSSHEIN, K.; SUDBO, A. **Superconductivity - Physics and Applications**. John Wiley & Sons, Chichester, 2004.
- [19] TAKAGI, H.; BATLOGG, B.; KAO, H. L.; KWO, J.; CAVA, R. J.; KRAJEWSKI, J. J.; PECK, W. F. Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. **Phys. Rev. Lett.**, v. 69, n. 20, p. 2975–2978, 1992.
- [20] ANDO, Y.; KOMIYA, S.; SEGAWA, K.; ONO, S.; KURITA, Y. Electronic phase diagram of high- T_c cuprate superconductors from a mapping of the in-plane resistivity curvature. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 26, p. 267001, 2004.
- [21] DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. **Rev. Mod. Phys.**, v. 63, n. 3, p. 763–840, 1994.
- [22] VARMA, C. M.; LITTLEWOOD, P. B.; SCHMITT-RINK, S.; ABRAHAMS, E.; RUCKENSTEIN, A. E. Phenomenology of the normal state of $Cu-O$ high-temperature superconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 63, n. 18, p. 1996–1999, 1989.
- [23] BATLOGG, B.; HWANG, H. Y.; TAKAGI, H.; CAVA, R. J.; KAO, H. L.; KWO, J. Normal state phase diagram of $(La, Sr)_2CuO_4$ from charge and spin dynamics. **Physica C: Superconductivity**, v. 235–240, Part 1, p. 130–133, 1994.
- [24] VARMA, C. M. Theory of the pseudogap state of the cuprates. **Phys. Rev. B**, v. 73, n. 15, p. 155113, 2006.
- [25] CASTRO, H.; DEUTSCHER, G. Anomalous Fermi liquid behavior of overdoped high- T_c superconductors. **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 17, p. 174511, 2004.
- [26] MANSK, D. **Theory of unconventional superconductors: cooper-pairing mediated by spin excitations**. Springer, Impresso na Alemanha, 2004.

- [27] CHAKRAVARTY, S.; LAUGHLIN, R. B.; MORR, D. K.; NAYAK, C. Hidden order in the cuprates. **Phys. Rev. B**, v. 63, n. 9, p. 094503, 2001.
- [28] BATLOGG, B. H.; TAKAGI, H.; KAO, H. L.; KWO, J. **Electronic properties of high- T_C superconductors, the normal and the superconducting state**. Springer-Verlag, Berlin/Vienna/New York, 1992.
- [29] FRIEDMANN, T. A. et al. Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 42, 6217-6221, 1990.
- [30] Medida de resistividade de uma amostra policristalina de $YBCO$, gentilmente cedida por Crislaine da Cruz, obtida no LSMS/UEPG. Resultado não publicado.
- [31] KUWABARA, M. Preparation of High- T_C Superconducting $Y-Ba-Cu-O$ Ceramics and Their Grain Morphologies. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 26, p. L1821-L1823, 1987.
- [32] BATLOGG, B. Physical properties of high- T_C superconductors. **Phys. Today**, v. 44, n. 6, p. 44-50, 1991.
- [33] STANLEY, H. E. **Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena**. Wotton-under-Edge: Clarendon Press, Oxford, 1971.
- [34] PANDE, C. S.; SINGH A. K.; TOTH, L.; GUBSER, D. U.; WOLF, S. Domainlike defects observed in the high-temperature superconductor $Y-Ba-Cu-O$. **Phys. Rev. B**, v. 36, n. 10, p. 5669-5671, 1987.
- [35] DAGOTTO, E.; BURGY, J.; MOREO, A. Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials: lessons for the cuprates?. **Solid State Commun.**, v. 126, n. 1-2, p. 9-22, 2003.
- [36] LANG, K. M.; MADHAVAN, V.; HOFFMAN, J. E.; HUDSON, E. W.; EISAKI, H.; UCHIDA, S.; DAVIS, J. C. Imaging the granular structure of high- T_C superconductivity in underdoped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. **Nature**, v. 415, p. 412-416, 2002.
- [37] COSTA, R. M.; FERREIRA, L. M.; VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Coherence transition in granular $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_{2.95}Zn_{0.05}O_{7-\delta}$, and $YBa_{1.75}Sr_{0.25}Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Eur. Phys. J. B**, v. 58, p. 107-113, 2007.
- [38] HIKITA, M.; SUZUKI, M. Magnetoresistance and thermodynamic fluctuations in single-crystal $YBa_2Cu_3O_y$. **Phys. Rev. B**, v. 39, n. 7, p. 4756-4759, 1989.
- [39] DEUTSCHER, G.; MÜLLER, K. A. Origin of superconductive glassy state and extrinsic critical currents in high- T_C oxides. **Phys. Rev. Lett.**, v. 59, n. 15, p. 1745-1747, 1987.
- [40] LIAROKAPIS, E.; WILLE, L. T.; LEVENTOURI, T.; MARTINEZ, L.; LU, H. HADJIEV, V.; ILIEV, M. A raman study of the structural properties of $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_y$. **Physica C**, v. 170, p. 419-426, 1990.

- [41] BEYERS, R.; LIM, G.; ENGLER, E. M.; SAVOY, R. J.; SHAW, T. M. et al. Crystallography and microstructure of $Y1Ba2Cu3O_{9-x}$, a perovskite based superconducting oxide. **Appl. Phys. Lett.**, v. 50, p. 1918–1920, 1987.
- [42] TARASCON, J. M.; McKINNON, W. R.; GREENE, L. H.; HULL, G. W.; VOGEL, E. M. Oxygen and rare-earth doping of the 90-K superconducting perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 36, n. 1, p. 226–234, 1987.
- [43] GASPAROV, L. V.; EMEL'CHENKO, G. A.; KULAKOVSKII, V. D.; MISOCHKO, O. V.; TIMOFEEV, V. B.; RASHBA, E. I. Phonon-mode characterization of orthorhombic and tetragonal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals by Raman spectroscopy. **J. Opt. Soc. Am. B**, v. 6, n. 3, p. 440–447, 1989.
- [44] BOLZAN, A. A.; MILLAR, G. J.; BHARGAVA, A.; MACKINNON, I. D. R.; FREDERICKS, P. M. A spectroscopic comparison of $YBCO$ superconductors synthesised by solid-state and co-precipitation methods. **Mat. Lett.**, v. 28, p. 27–32, 1996.
- [45] CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High- T_C Materials**. World Scientific, Impresso na Singapura, 1992.
- [46] CLAUS, H.; BRAUN, M.; ERB, A.; RÖHBERG, K.; RUNTSCH, B.; WÜHL, H.; BRÄUCHLE, G.; SCHWEIB, P.; MÜLLER-VOGT, G.; LÖHNEYSSEN, H. V. The “90 K” plateau of oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. **Phys. C**, v. 198, p. 42–46, 1992.
- [47] CAVA, R. J.; BATLOGG, B.; CHEN, C. H.; RIETMAN, E. A.; ZAHURAK, S. M.; WERDER, D. Single-phase 60-K bulk superconductor in annealed $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ ($0.3 < \delta < 0.4$) with correlated oxygen vacancies in the $Cu - O$ chains. **Phys. Rev. B**, v. 36, n. 10, p. 5719–5722, 1987.
- [48] ITO, T.; TAKENAKA, K.; UCHIDA, S. Systematic deviation from T -linear behavior in the in-plane resistivity of $YBa_2Cu_3O_{7-y}$: Evidence for dominant spin scattering. **Phys. Rev. L**, v. 70, n. 25, 3995–3998, 1993.
- [49] RULLIER-ALBENQUE, F.; ALLOUL, H.; RIKKEN, G. High-field studies of superconducting fluctuations in high- T_C cuprates: Evidence for a small gap distinct from the large pseudogap. **Phys. Rev. B**, v. 84, n. 1, p. 014522, 2011.
- [50] HOR, P. H.; MENG, R. L.; WANG, Y. Q.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; BECHTOLD, J.; FORSTER, K.; CHU, C. W. Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system $A Ba_2Cu_3O_{6+x}$ with $A=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er$ and Lu . **Phys. Rev. Lett.**, v. 58, n. 18, p. 1891–1894, 2004.
- [51] FISK, Z.; THOMPSON, J. D.; ZIRNGIEBL, E.; SMITH, J. L.; CHEONG, S. W. Superconductivity of rare earth-barium-copper oxides. **Solid State Comm.**, v. 62, n. 11, p. 743–744, 1987.
- [52] NEUMEIER, J.J.; MAPLE, M.B. Superconducting critical temperature and electrical resistivity of the system $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{6.95}$ ($0 \leq x \leq 1$). **Physica C**, v. 191, n. 1-2, p. 158–166, 1992.

- [53] RADOUSKY, H. B. A review of the superconducting and normal state properties of $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$. **J. Mat. Res.**, v. 7, p. 1917–1955, 1992.
- [54] PRASANNA, T. R. S.; O'HANDLEY, R. C.; KALONGJI, G.; PAPAETHYMIU, G. C. Fe - Gd magnetic interactions in $GdBa_2Cu_{2.7}Fe_{0.3}O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 6, p. 3374–3379, 1993.
- [55] BAGGIO-SAITOVITCH, E.; AZEVEDO, I. S.; SCORZELLI, R. B.; SAITOVITCH, H.; CUNHA, S. F. ^{57}Fe Mössbauer study of the superconductor $YBa_2(Fe_xCu_{1-x})_3O_y$. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 13, p. 7967–7970, 1988.
- [56] FELNER, I.; BROSH, B. Effects of Fe and Zn substitution upon superconductivity in $YBa_2Cu_4O_8$. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 13, p. 10364, 1991.
- [57] BAGGIO-SAITOVITCH, E.; AZEVEDO, I. S.; SCORZELLI, R. B.; MICKLITZ, H. Dynamical information for Fe -doped $YBa_2Cu_3O_7$ superconducting oxides obtained from high-temperature Mössbauer studies. **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 4, p. 2103–2108, 1990.
- [58] SIMOPOULOS, A.; NIARCHOS, D. Mössbauer studies of the high- T_C superconductor $YBa_2(^{57}Fe_xCu_{1-x})_3O_{7-\delta}$ ($x = 0.033$). **Phys. Rev. B**, v. 38, n. 13, p. 8931–8935, 1988.
- [59] MOODENGAUGH, A. R.; YANG, C. Y.; ZHU, Y.; SABATINI, R. L.; FISCHER, D. A.; XU, Y.; SUENAGA, M. Properties of reduced the reoxidized $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 44, n. 13, p. 6991–6998, 1991.
- [60] RUDOWICZ, C.; YU, Y.-L. Crystal field and superposition model analysis for high-spin Fe^{2+} and Fe^{4+} ions in $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 4, p. 535–543, 1991.
- [61] YANG, C. Y.; MOODENBAUGH, A. R.; WANG, Y. L.; XU, Y.; HEALD, S. M.; WELCH, D. O.; SUENAGA, M. X-ray absorption near-edge studies of substitution for Cu in $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ ($M = Fe, Co, Ni, Zn$). **Phys. Rev. B**, v. 42, n. 4, p. 2231–2241, 1990.
- [62] HANGYO, M.; NAKASHIMA, S.; NISHIUCHI, M.; NII, K.; MITSUISHI, A. Effect of metal substitution on Raman spectra of $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$ ($M = Fe, Co, Ni$). **Solid State Comm.**, v. 67, n. 12, p. 1171–1174, 1988.
- [63] MAENO, Y.; KATO, M.; AOKI, Y.; FUJITA, T. Superconductivity in impurity-induced tetragonal $YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_3O_{7-\delta}$. **Jap. J. Appl. Phys.**, v. 26, n. 12, p. L1982–L1984, 1987.
- [64] YANG, I.; WEE, Y. J.; KIM, S. J.; NAHM, K.; KIM, C. K.; HAN, M.; YANG, W. C.; OH, S. J. Comparison of $YBa_2Cu_{3-x}Zn_xO_7$ and $Er_{1-y}Pr_yBa_2Cu_3O_7$ systems: Raman and XPS studies. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 10, p. 7570–7575, 1993.
- [65] LIU, R.; THOMSEN, C.; KRESS, W.; CARDONA, M.; GEBENHEIMER, B.; de WETTE, F. W.; PRADE, J.; KULKARNI, A. D.; SCHRÖDER, U. Frequencies, eigenvectors, and single-crystal selection rules of $k = 0$ phonons in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: Theory and experiment. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 13, p. 7971–7974, 1988.

- [66] TAKESHITA, T.; HIROSE, K.; LEE, S. Raman spectroscopy on nonstoichiometric Gd_{123} thin films. **Phys. C**, v. 463–465, p. 96–99, 2007.
- [67] COOPER, S. L.; KLEIN, M. V.; PAZOL, B. G.; RICE, J. P.; GINSBERG, D. M. Raman scattering from superconducting gap excitations in single-crystal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 10, p. 5920–5923, 1988.
- [68] THOMSEN, C.; LIU, R.; BAUER, M.; WITTLIN, A.; GENZEL, L.; CARDONA, M.; SCHÖNHERR, E.; BAUHOFFER, W.; KÖNIG, W. Systematic Raman and infrared studies of the superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ as a function of oxygen concentration ($0 \leq x \leq 1$). **Solid State Comm.**, v. 65, n. 1, p. 55–58, 1988.
- [69] BURNS, G.; DACOL, F. H.; FEILD, C.; HOLTZBERG, F. Raman modes of $YBa_2Cu_3O_x$ with variable oxygen content. **Physica C**, v. 181, p. 37–44, 1991.
- [70] TARASCON, J. M.; BARBOUX, P.; MICELI, P. F.; GREENE, L. H.; HULL, G. W.; EIBSCHUTZ, M.; SUNSHINE, S. A. Structural and physical properties of the metal (M) substituted $YBa_2Cu_{3-x}M_xO_{7-y}$ perovskite. **Phys. Rev. B**, v. 37, n. 13, p. 7458–7469, 1988.
- [71] LAN, M. D.; LIU, J. Z.; JIA, Y. X.; ZHANG, L.; NAGATA, Y.; KLAVINS, P.; SHELTON, R. N. Resistivity and upper critical field of $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y}$ single crystals. **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 1, p. 457–4622, 1993.
- [72] COSTA, R. M. **Flutuações na Condutividade Elétrica do $YBaCuO$ na Presença de Campo Magnético**. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.
- [73] ASLAMAZOV, L.; LARKIN, A. Effect of fluctuations on properties of a superconductor above critical temperature. **Sov. Phys. Solid State**, USSR, v. 10, n. 4, p. 875–&, 1968.
- [74] THOMPSON, T. Microwave, flux flow, and fluctuation resistance of dirty type-II superconductors. **Phys. Rev. B**, v. 1, n. 1, p. 327–333, 1970.
- [75] CHAR, K.; KAPITULNIK, A. Fluctuation conductivity inhomogeneous superconductors. **Zeitschrift für Physik B**, v. 72, n. 2, p. 7470–7480, Aug. 1988.
- [76] HOHENBERG, P.; HALPERIN, B. Theory of dynamic critical phenomena. **Rev. Mod. Phys.**, v. 49, n. 3, p. 435–479, 1977.
- [77] 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**, v. 43, n. 1, p. 130–159, 1991.
- [78] MA, S. K. **Modern Theory of Critical Phenomena**. New York: Perseus Books, 1976.
- [79] LOBB, C. Critical fluctuations in high- T_C superconductors. **Phys. Rev. B**, v. 36, n. 7, p. 3930–3932, 1987.

- [80] JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; ANDRADE, A. V. C.; RODRIGUES, P.; CRUZ, G. K.; LOPES, C. S.; SANTOS, M.; SOUSA, W. T. B. Analysis of fluctuation conductivity of polycrystalline $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Bras. J. Phys.**, v. 39, n. 4, p. 667–672, 2009.
- [81] AZAMBUJA, P.; RODRIGUES, P.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M. Conductivity fluctuations of polycrystalline Ag-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Bras. J. Phys.**, v. 40, n. 2, p. 195–200, 2010.
- [82] JURELO, A. R.; RODRIGUES, P.; COSTA, R. M. Fluctuation-induced conductivity of polycrystalline $Er_{1-x}Tb_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Mod. Phys. Lett. B**, v. 23, n. 11, p. 1–9, 2009.
- [83] VIEIRA, V. N.; DIAS, F. T.; PUREUR, P.; SCHAF, J. Effects of divalent impurities on the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_7$ single crystals. **Physica B**, v. 404, p. 3109–3112, 2009.
- [84] HALPERIN, B. I.; LUBENSKY, T. C.; MA, SHANG-SHENG, M. First-order phase transitions in superconductors and smectic-*A* liquid crystals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 32, n. 6, p. 292–295, 1974.
- [85] FERREIRA, A. S.; CONTINENTINO, M. A.; MARINO, E. C. Quantum effects on the competition between antiferromagnetism and superconductivity in heavy-fermion systems. **Sol. State Comm.**, v. 130, p. 321–325, 2004.
- [86] HINKOV, V.; BOURGES, P.; PAILHÈS, S.; SIDIS, Y.; IVANOV, A.; FROST, C. D.; PERRING, T. G.; LIN, C. T.; CHEN, D. P.; KEIMER, B. Spin dynamics in the pseudogap state of a high-temperature superconductor. **Nature**, v. 3, p. 780–785, 2007.
- [87] PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos do sistema supercondutor** ($Y - Er$) $Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2010.
- [88] EBNER, C.; STROUD, D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: Spin-glass behavior. **Phys. Rev. B**, v. 31, n. 1, p. 165–171, 1985.
- [89] KAWAMURA, H.; LI, M. S. Chiral Glass: A New Equilibrium Phase of Ceramic High- T_C Superconductors. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 66, n. 7, p. 2110–2122, 1997.
- [90] PEYRAL, P.; LEBEAU, C.; ROSENBLATT, J.; RABOUTOU, A.; PERRIN, C.; PENA, O.; SERGENT, M. Scaling in superconducting ceramics. **J. Less Common Met.**, v. 151, p. 49–54, 1989.
- [91] WENGEL, C.; YOUNG, A. P. Common universality class for the three-dimensional vortex glass and chiral glass. **Phys. Rev. B**, v. 56, n. 10, p. 5918–5924, 1997.
- [92] JORGENSEN, J. D. et al. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. **Phys. Rev. B**, v. 36, n. 7, p. 1987.

- [93] JURELO, A. R. **Efeitos de Flutuações Térmicas em Supercondutores de Alta Temperatura Crítica**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- [94] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Addison-Wesley, Impresso nos Estados Unidos da América, 1978.
- [95] LARSON, A.; DREELE, R. V. General structure analysis system (gsas). **Los Alamos National Laboratory Report**, v. 86, 1994.
- [96] TOBY, B. Expgui, a graphical user interface for gsas. **J. Appl. Crystallogr.**, v. 34, n. Part 2, p. 210–213, APR 1 2001.
- [97] COSTA, R. M. **Flutuações na Magnetocondutividade de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- [98] COSTA, R. M.; JURELO, A. R.; RIEGEL, I. C.; PIMENTEL, J. L. Fluctuation of the magnetoconductivity in polycrystalline $Y_{0.95}Tb_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Int. J. Mod. Phys. B**, v. 23, n. 25, p. 5017–5025, 2009.
- [99] KIRBY, P. B.; HARRISON, M. R.; FREEMAN, W. G.; SAMUEL, I.; HAINES, M. J. Phonon characterization of $YBa_2(Cu_{1-x}Al_x)_3O_{7-\delta}$ by Raman spectroscopy. **Phys. Rev. B**, v. 36, n. 16, p. 8315–8319, 1987.
- [100] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSI, S.; BEHNIA, K. Fluctuation magnetoconductivity in $YBa_2Cu_3O_7$: Gaussian, three-dimensional XY , beyond three-dimensional XY , and lowest-Landau-level scaling. **Phys. Rev. B**, v. 64, n. 21, p. 214513, 2001.
- [101] SOUSA, W. T. B.; PINHEIRO, L. B. L. G.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; RODRIGUES, P.; CRUZ, G. K.; DIAS, F. T. Critical and gaussian conductivity fluctuations in granular $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **J. Supercond. Nov. Mag.**, v. 23, n. 7, p. 1307-1312, 2010.
- [102] ROA-ROJAS, J.; MENEGOTTO COSTA, R.; PUREUR, P.; PRIETO, P. Pairing transition, coherence transition, and the irreversibility line in granular $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 61, n. 18, p. 12457–12462, 2000.
- [103] ZIPPELIUS, A. Critical dynamics of spin-glasses. **Phys. Rev. B**, v. 29, n. 5, p. 2717–2723, 1984.
- [104] RODRIGUES Jr., P. **Irreversibilidades magnéticas e flutuações na condutividade elétrica do $YBa_2Cu_3O_{7-\sigma}$** . Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- [105] DIAS, F. T. **Efeito de Meissner paramagnético e magnetocondutividade em supercondutores de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ texturizado**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

- [106] JAECKEL, S. T. **Estudo dos efeitos de pressão hidrostáticas nas propriedades elétricas do supercondutor $YBACUO$** . Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2011.
- [107] LOPES, C. S.; PINHEIRO, L. B. L. G.; DOS SANTOS, M.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M.; RODRIGUES, P.; CHINELATTO, A. L. Analysis of the fluctuation conductivity of granular $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Mod. Phys. Lett. B**, v. 24, n. 24, p. 2465–2475, 2010.