

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

CRISTIANO SANTOS LOPES

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE
FENÔMENOS CRÍTICOS NOS SISTEMAS SUPERCONDUTORES**
 $(Er, Gd)_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

**PONTA GROSSA
2010**

CRISTIANO SANTOS LOPES

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE
FENÔMENOS CRÍTICOS NOS SISTEMAS SUPERCONDUTORES**
 $(Er, Gd)_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

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.

Orientador: Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo

**PONTA GROSSA
2010**

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

L864p Lopes, Cristiano Santos
 Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos nos
 sistemas supercondutores (Er, Gd)_{1-x} $Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Cristiano
 Santos Lopes. Ponta Grossa, 2010.
 103f.
 Dissertação (Mestrado em Ciências – Área de Concentração : Física),
 Universidade Estadual de Ponta Grossa.
 Orientador: Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo

 1. *High – T_c* Supercondutor. 2. Amostras Policristalina. 3. Gadolínio.
 4. Praseodímio. 5. Érbio. 6. Fenômenos Críticos 7. Flutuações Críticas
 I. Jurelo, Alcione Roberto. II. T.

CDD: 537.623

DEDICATÓRIA

TERMO DE APROVAÇÃO

CRISTIANO SANTOS LOPES

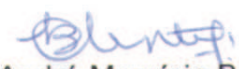
**"PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE FENÔMENOS CRÍTICOS NO
SUPERCONDUTOR $(\text{Er, Gd})_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ "**

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.

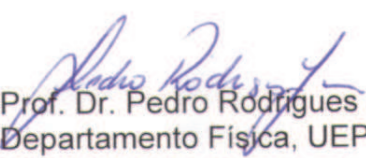
Orientador:



Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo
Departamento Física, UEPG/ PR



Prof. Dr. André Maurício Brinatti
Departamento Física, UEPG/ PR



Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior
Departamento Física, UEPG/ PR

Ponta Grossa, 19 de novembro de 2010

DEDICATÓRIA

*Para meu pai, que desde pequeno
me incentivou a dar valor a lei-
tura e a todos os tipos de conheci-
mento...*

AGRADECIMENTOS

Ao meu mentor Professor Dr. Alcione Roberto Jurelo, pela fé em mim, por sua compreensão, pelo seu incentivo e que sob qualquer análise foi totalmente crucial à realização deste trabalho.

Aos Professores do Grupo de Supercondutividade, Dr. Pedro Rodrigues Jr., e Dra. Rosângela Menegotto Costa, por suas contribuições ao trabalho e às medidas de transporte, e ao aprendizado meu e dos alunos do grupo.

Aos Professores membros da Banca de Qualificação, Dr. Francisco Carlos Serbena, e Dr. Antônio Marcos Batista, pelas enormes contribuições, sugestões e correções da primeira versão deste trabalho.

Ao Professor Dr. André Victor, pela contribuição ao aprendizado e interpretação das difrações de Raios-X.

Ao Professor Dr. Luiz Antônio Bastos Bernardes, pela contribuição com a linguagem científica, e correções deste trabalho.

Ao Professor Dr. Adilson Luiz Chinellato, pela contribuição na realização e interpretação das medidas com o MEV.

Ao colega de mestrado, agora mestre Lincoln, pelo enorme auxílio e discussões, e por muitas figuras que engrandeceram este trabalho.

Aos outros colegas de mestrado e do grupo de supercondutividade, em especial ao Yuri, pela sua amizade e por estar sempre pronto a socorrer todos nós no laboratório.

A Josecler do DEFIS, sempre muita prestativa.

As minhas três famílias: meus pais, Jêsse e Cleide, por tudo; minha tia Ana Maria e prima Estela Regina, pelo apoio incondicional em momentos difíceis, e à minha esposa Fabiana, pelo amor e carinho da nossa nova família.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram estudados os efeitos das flutuações térmicas na condutividade elétrica de amostras policristalinas com base nos supercondutores $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A quantidade de Pr considerada foi $x = 0,00, 0,05$ e $0,10$. As amostras foram preparadas pela técnica padrão de reação de estado sólido e caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e medidas de transporte eletrônico. As amostras são homogêneas e granulares. Para a obtenção dos expoentes críticos, os dados foram analisados em termos da derivada da resistividade em função da temperatura e da derivada logarítmica da resistividade em função da temperatura. Essa análise permitiu identificar regimes em lei de potência na paracondutividade durante a transição normal-supercondutora.

Para a amostra de $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, os resultados mostraram que a transição ocorre em dois estágios: transição de pareamento e transição de coerência. Contudo, os resultados obtidos através da análise dos expoentes críticos mostraram o desdobramento em dois picos da transição de pareamento, indicando uma possível separação de fase. Na aproximação do estado de resistência nula, os resultados mostraram um comportamento em lei de potência que corresponde à transição de fase paracoerente-coerente, típica de sistemas granulares.

Para a amostra de $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, foi observado que a temperatura crítica diminuiu e que a largura da transição aumentou com o acréscimo da dopagem de Pr . Medidas sistemáticas na condutividade são apresentadas e é dada atenção especial em temperaturas ligeiramente acima da temperatura crítica, região na qual regimes Gaussianos e críticos são observados. Abaixo da temperatura crítica, na aproximação ao estado de resistência nula, os resultados mostram claramente regimes em lei de potência consistentes com a transição de fase paracoerente-coerente.

Palavras-chaves: $High - T_C$ Supercondutor; Amostras Policristalina; Gadolínio; Praseodímio; Érbio; Fenômenos Críticos; Flutuações Críticas.

Abstract

In this work we report on conductivity fluctuation measurements in polycrystalline samples of the $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor. Pr contents are $x = 0.00, 0.05$ and 0.10 . Samples were prepared by the standard solid-state reaction technique and characterized by SEM, X-ray diffraction and electrical transport experiments. The samples were granular and homogeneous. The results were analyzed in terms of the temperature derivative of the resistivity and of the logarithmic temperature derivative of the conductivity, what allowed identifying power-law divergences of the conductivity.

For $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples, the results show that the transition proceeds in two stages: pairing and coherence transition. Also, our results, from the critical exponent analysis, show a two-peak splitting at pairing transition, indicating possibly a phase separation. On approaching the zero resistance state, our results show a power-law behavior that corresponds to a phase transition from paracoherent to a coherent state of the granular array.

For $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ samples, it was observed that the critical temperature decreases and that the transition width increases with increasing Pr doping. Systematic measurements of fluctuation conductivity are reported and special attention is taken above the critical temperature, where Gaussian and critical regimes are observed. Below the critical temperature, on approaching the zero resistance state, our results show a power-law behavior consistent with a phase transition from a paracoherent to a coherent state of the granular array.

Key-words: *High* – T_C Superconductor; Polycrystalline Samples; Gadolinium; Praseodymium; Erbium; Critical Phenomena; Fluctuation Effects.

Sumário

Resumo	iii
Abstract	iv
Introdução	12
1 O Sistema Supercondutor $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	14
1.1 Introdução	14
1.2 A Descoberta dos Óxidos Supercondutores	15
1.3 Estrutura Cristalina e Anisotropia	17
1.4 Temperatura Crítica T_C	19
1.5 Parâmetros do Estado Supercondutor	21
1.5.1 Campo Magnético Crítico	21
1.5.2 Profundidade de Penetração	23
1.5.3 Comprimento de Coerência	24

1.5.4	Densidade de Corrente Crítica	25
1.6	Modelo de Transferência de Carga	26
1.7	Calor Específico	27
1.8	Transição Resistiva	28
1.9	Efeitos da dopagem no Sistema <i>REBCO</i>	31
2	Flutuações Termodinâmicas na Condutividade Elétrica	34
2.1	Introdução	34
2.2	A Teoria de Ginzburg-Landau	35
2.2.1	Variação Espacial na Teoria de Ginzburg-Landau	38
2.3	Flutuações na Condutividade Elétrica na Fase Normal ($T > T_C$)	40
2.3.1	A Contribuição de Aslamazov e Larkin	41
2.3.2	A Contribuição de Maki-Thompson	42
2.3.3	A Contribuição de Lawrence-Doniach	42
2.3.4	Sistemas Inomogêneos	44
2.4	Flutuações Críticas	44
2.5	Flutuações na Condutividade Elétrica em $T < T_C$	46
3	Procedimento Experimental e Caracterização das Amostras	48
3.1	Medidas de Transporte Eletrônico	48

3.1.1	Contatos Elétricos	48
3.1.2	Resistômetro Diferencial	49
3.1.3	Sistema Criogênico	51
3.1.4	Procedimento de Medida	53
4	Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica em Amostras Policristalinas de <i>Er_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ}</i>	56
4.1	Introdução	56
4.2	Método de Análise das Flutuações	57
4.2.1	Flutuações na Fase Normal	57
4.2.2	Determinação da Condutividade Regular	57
4.2.3	Análise da Contribuição das Flutuações à Condutividade	58
4.3	Transição Resistiva em Campo Nulo	59
4.4	Flutuações Críticas e Gaussianas	63
4.5	Desdobramento da Transição de Pareamento em Outros Sistemas Supercondutores	72
5	Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica em Amostras Policristalinas de <i>Gd_{1-x}Pr_xBa₂Cu₃O_{7-δ}</i>	77
5.1	Introdução	77
5.2	Transição Resistiva em Campo Nulo	78

5.3	Flutuações Críticas e Gaussianas	81
5.4	Outros Sistemas Supercondutores em que não se Observa o Desdobramento da Transição de Pareamento	88
	Conclusões	92
	Sugestões para Trabalhos Futuros	93

Lista de Figuras

1.1	Estrutura de uma (a) <i>perovskita</i> ABO_3 , (b) $(La, Ba)_2CuO_4$ e (c) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [9].	17
1.2	Derivada da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. T_P é o máximo principal da derivada.	20
1.3	Temperatura crítica em função da concentração de oxigênio para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [12]. Dados de Cava <i>et al</i> (círculos)[13] e de Jorgensen <i>et al</i> (triângulos) [14].	20
1.4	Magnetização em função do campo magnético aplicado externamente para supercondutores do tipo (a) I e (b) II [15].	22
1.5	Diagrama de fases do campo magnético em função da temperatura para supercondutores do Tipo (a) I e (b) II [15].	23
1.6	(a) Esquema da estrutura do $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ e (b) Modelo em camadas [18].	26
1.7	Estrutura ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [12].	27
1.8	Calor específico do alumínio em função da temperatura. A curva com quadrados representa a previsão da teoria de Bardeen, Cooper, e Schrieffer (BCS) [1, 20, 21].	29

1.9	(a) Resistividade e b) derivada da resistividade $d\rho/dT$ em função da temperatura para uma amostra policristalina de YBCO [25].	31
2.1	Energia livre em função de Ψ , para temperaturas acima e abaixo de T_C	37
2.2	Esquematização dos vários regimes de flutuações no sistema supercondutor. (a) Regime 1D ($\lambda_1 = 1, 5$) mostrando uma estrutura de percolação no plano ab . (b) Regime 2D ($\lambda_2 = 1, 0$) sugerindo um regime homogêneo no plano ab e uma estrutura de percolação na direção c . (c) Regime 3D ($\lambda_3 = 0, 5$) mostrando que uma gota supercondutora típica adquire uma forma aproximada a do volume compreendido por um elipsóide de revolução achatado com o semi-eixo menor paralelo à direção c [47].	43
2.3	Transição resistiva em função da temperatura. Neste gráfico são mostradas as fases coerente e paracoerente [47].	47
3.1	Disposição dos contatos elétricos de tinta prata em uma amostra supercondutora típica. Os contatos a e d destinam-se à aplicação de corrente elétrica, enquanto que os contatos b e c , às medidas de tensão [62].	49
3.2	Esquema de funcionamento do resistômetro diferencial utilizado nas medidas de transporte eletrônico.	50
3.3	Vista parcial da cana de medidas [62].	51

3.4	Principais componentes do criostato e da cana de medidas: 1) contato i+; 2) contato i-; 3) contato v+; 4) contato v-; 5) termômetro de platina; 6) placa de cobre; 7) nitrogênio líquido; 8) dewar; 9) espaço evacuado; 10) cápsula de proteção; 11) parafusos de latão; 12) anel de índio; 13) válvula para bomba de vácuo; 14) aquecedor; 15) conector LPT; 16) amostra; 17) entrada de nitrogênio; 18) esquadria de suporte; 19) tampo de compensado; 20) base de apoio de nylon; 21) placa de cobre recoberta com papel e 22) pinos para soldagem dos fios [62].	52
3.5	Esquema experimental para medida de resistividade elétrica em função da temperatura [63].	55
4.1	Extrapolação do comportamento linear da resistividade elétrica em altas temperaturas para a amostra $Er_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	58
4.2	(a) Resistividade em função da temperatura e (b) derivada da resistividade em função da temperatura nas proximidades da temperatura crítica para amostras policristalinas com base em $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,00$ e $x = 0,05$). As temperaturas críticas T_{P1} e T_{P2} correspondem, aproximadamente as transições de pareamento intragrão. A densidade de corrente utilizada nesta medida foi de aproximadamente 60 mA/cm^2	60
4.3	(a) Resistividade em função da temperatura e (b) derivada da resistividade em função da temperatura nas proximidades da temperatura crítica para amostras policristalinas com base em $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,00$ e $x = 0,10$). As temperaturas críticas T_{P1} e T_{P2} correspondem, aproximadamente as transições de pareamento intragrão. A densidade de corrente utilizada nesta medida foi de aproximadamente 60 mA/cm^2	61

4.4	As Figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na Figura (a) é mostrado $d\rho/dT$ em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6). O quadro inserido em (b) mostra uma visão expandida do regime assintótico correspondente a transição de coerência.	65
4.5	As figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Er_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura (a) é mostrado $d\rho/dT$ em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6). O quadro inserido em (b) mostra uma visão expandida do regime assintótico correspondente a transição de coerência.	68
4.6	Inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra $Er_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	70
4.7	Inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra $Er_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. As densidades de corrente são $J = 60 \text{ mA/cm}^2$ e $J = 600 \text{ mA/cm}^2$	71
4.8	Resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Y_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, em que χ_σ^{-1} é o inverso da derivada logarítmica da condutividade. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6) [66].	73
4.9	As figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Y_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura (a) é mostrado $d\rho/dT$ em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6) [67].	74

4.10	As figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Ho_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura (a) é mostrado $d\rho/dT$ em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6) [73].	75
4.11	(a) Resistividade em função da temperatura e (b) derivada da resistividade em função da temperatura, nas proximidades da temperatura crítica, para a amostra policristalina com base em $Ho_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [83].	76
5.1	Resistividade elétrica em função da temperatura para amostras com base em $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,00$, $x = 0,05$ e $x = 0,10$	79
5.2	Derivada da resistividade em função da temperatura para amostras de $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com (a) $x = 0,05$ e (b) $x = 0,10$	80
5.3	Resultados representativos da transição resistiva para a amostra $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A transição supercondutora é mostrada como (a) $d\rho/dT$ em função da temperatura e (b) inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. Os regimes Gaussiano (λ_G) e críticos (λ_{cr}) são mostrados. No painel inserido em (a) é mostrado uma visão ampliada de $d\rho/dT$ em função de T (nas vizinhanças de T_P) enquanto que dentro do painel (b) é mostrado χ_σ^{-1} em função de T no intervalo de temperaturas entre T_{C0} e T_P	83
5.4	Estrutura de duplo pico observada no máximo de $d\rho/dT$ para uma amostra policristalina com base em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [74].	84
5.5	Estrutura de duplo pico observada no máximo de $d\rho/dT$ para uma amostra policristalina com base em $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ [74].	85
5.6	χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra policristalina com base em $Gd_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	86

5.7	χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para a amostra policristalina com base em $Gd_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	88
5.8	Resultados representativos da transição resistiva para a amostra com base em $Tm_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A transição supercondutora é mostrada como (a) resistividade em função da temperatura, (b) $d\rho/dT$ em função da temperatura e (c) inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_{σ}^{-1} em função de T [84].	90
5.9	(a) Resistividade elétrica em função da temperatura, (b) derivada da resistividade em função da temperatura e (c) χ_{σ}^{-1} em função da temperatura para a amostra texturizada com base em $Y_{0,90}Ce_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A densidade de corrente elétrica foi aplicada paralelamente ao plano ab [67].	91

Lista de Tabelas

4.1	Transições de Pareamento para as diferentes amostras.	63
4.2	Valores de temperaturas de desdobramento, para outras amostras estudadas. . .	72
5.1	Valores de Δ e T_{C0} para as diferentes concentrações de Pr.	78

Introdução

Os supercondutores de alta temperatura crítica, em especial, os pertencentes ao sistema $REBaCuO$ (RE é uma terra rara), têm sido amplamente estudados desde a sua descoberta. Estes supercondutores têm se mostrados de grande utilidade no que diz respeito ao estudo dos fenômenos críticos. No entanto, apesar dos diversos estudos, ainda existem muitas dúvidas do porquê de algumas terras raras (tais como: Pr, Ce, Tb e Pm) não poderem ser substituídas no referido sistema sem a destruição da supercondutividade.

A passagem do estado normal para o estado supercondutor é caracterizado por uma transição de fase contínua ou de segunda ordem. Este tipo de transição é dominado por flutuações termodinâmicas do parâmetro de ordem. Nos high- T_c , devido à uma combinação de diversos fatores, existe uma ampla faixa de temperatura onde é possível observar os efeitos das flutuações termodinâmicas em propriedades de equilíbrio, como na propriedade de transporte eletrônico.

Este trabalho é dedicado ao estudo da transição resistiva dos materiais com base em $(Er, Gd)_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com ênfase nos efeitos provocados pelas flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica. O referido estudo está assim dividido:

No Capítulo 1 é apresentado um breve histórico dos supercondutores mais importantes de alta temperatura e suas respectivas propriedades. Em seguida, são abordados os aspectos gerais do fenômeno da supercondutividade, e também as propriedades estruturais e eletrônicas para a classe de materiais estudados neste trabalho.

No Capítulo 2 é apresentado uma revisão da teoria de flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica, partindo-se da teoria de Ginzburg-Landau. São revisados também modelos

relacionados às flutuações na fase normal e supercondutora.

No Capítulo 3 descreve-se o procedimento experimental empregado na preparação das amostras policristalinas com base em $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, bem como as técnicas experimentais utilizadas na sua caracterização e a utilizada para obtenção das medidas de transporte eletrônico.

Nos Capítulos 4 e 5 são apresentados os resultados e as interpretações físicas relativas ao estudo das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica para as amostras dopadas com Praseodímio.

Por fim, são apresentados resumidamente as conclusões obtidas.

Capítulo 1

O Sistema Supercondutor



1.1 Introdução

Neste capítulo são introduzidos os aspectos mais interessantes e importantes do fenômeno da supercondutividade, em particular, para os materiais com base em óxido de cobre, os conhecidos como "1-2-3". O fenômeno da supercondutividade, que foi considerado um dos maiores mistérios científicos do século XX, só começou a ser compreendido em 1957 com o advento da teoria BCS [1]. E tal compreensão foi possível, graças à produção de uma enorme quantidade de fatos experimentais e de estudos teóricos que se seguiram desde a descoberta da supercondutividade por Kamerlingh Onnes em 1911.

Este capítulo começa com a descoberta experimental deste intrigante fenômeno, fazendo uma abordagem histórica dos principais óxidos supercondutores. A seguir, serão analisados algumas características estruturais apresentadas pelo sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE = Terra Rara), além de outros aspectos relacionados a sua natureza, tais como: a temperatura crítica T_C , alguns parâmetros do estado supercondutor, o modelo de transferência de carga, o calor específico e sua transição resistiva. Os modelos teóricos propostos para explicar o fenômeno

da supercondutividade (como a teoria BCS [1]) , bem como as aplicações práticas (linhas de transmissão e outros dispositivos supercondutores [2]) e os aspectos de engenharia destes novos materiais, serão omitidos.

1.2 A Descoberta dos Óxidos Supercondutores

O primeiro óxido supercondutor, a perovskita dopada com base em $SrTiO_{3-\delta}$, foi descoberto em 1964 [3]. Outros óxidos supercondutores foram descobertos a seguir, dentre os quais podemos citar o NbO e o TiO. Estes materiais possuem temperaturas críticas (T_C 's) entre 0,7 a 2 K. Nos anos seguintes, foram obtidos outros materiais supercondutores: K_xWO_3 , K_xMoO_3 e K_xReO_3 . Suas temperaturas críticas estão entre 4 e 6 K. Nos anos 70 foram descobertos os $LiTi_2O_4$ e $Ba(PbBi)O_3$, ambos com 13 K. Apesar destes materiais possuírem uma baixa densidade de portadores de carga, eles serviram como ponto de partida para os estudos em direção a outros óxidos perovskitas [4].

Em 1986, dois cientistas da IBM de Zurique, J. George Bednorz e K. Alex Müller [5], descobriram supercondutividade nos compostos com base em $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO$. Com esta importante descoberta, em que foi observada temperaturas críticas da ordem de 30 K, mais altas do que os valores previamente observados, foi inaugurada uma nova era dos materiais supercondutores e da supercondutividade.

A próxima importante descoberta ocorreu quando um grupo de Houston (EUA), liderado pelo cientista P. W. Chu [6], mostrou que pressões externas sobre o sistema $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO$ poderia aumentar o T_C substancialmente, indo dos 30 K em pressão ambiente para acima de 40 K em pressões da ordem de 13 kbar. O efeito da aplicação de altas pressões é equivalente ao encontrado em substituir alguns dos íons por outros menores. Por exemplo, a substituição do íon de Ba por um menor, como o Sr, leva a um T_C de 38 K.

Partindo deste princípio e procurando outros materiais cerâmicos que tivessem o mesmo comportamento, o grupo de Chu chegou aos óxidos do Y , Ba e Cu , isto é, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com um T_C de aproximadamente 93 K . Dez dias após o feito, a comunidade científica foi alertada, e na segunda edição de março/1987 da *Physical Review Letters*, foi publicado o artigo com a descoberta. Estava inaugurada a era dos supercondutores com temperaturas acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido, isto é, 77 K . [7]

A descoberta dos supercondutores cerâmicos, impulsionou o incremento da temperatura crítica, e no intervalo entre 1989-1990, aproximadamente 15 novos artigos surgiam a cada dia. Toda essa nova classe de supercondutores que surgiram a partir do $LaBaCuO$, foram classificados como supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC - High Temperature Superconductors), ou ainda, como óxidos supercondutores. Nesses materiais, os planos CuO_2 desempenham um papel chave para a existência da supercondutividade [7].

Após a descoberta do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO), foi intensificada a busca por compostos que estivessem intimamente relacionados a este material. Chu e seus colegas fizeram uma contribuição importante quando eles mostraram que a terra rara Ítrio não é um componente essencial do novo supercondutor [8]. Quando o Ítrio era substituído por outros íons de terras raras, tais como o Lantânio (La), Neodímio (Nd), Samário (Sm), Európio (Eu), Gadolínio (Gd), Hólmio (Ho), Érbio (Er) e Lutécio (Lu), toda uma nova gama de supercondutores era encontrada, e que apresentam a mesma estrutura cristalina do YBCO (isoestrutural). O fato dos compostos com base em Gadolínio também serem supercondutores foi especialmente interessante, porque a presença deste elemento normalmente destrói a supercondutividade, uma vez que ele é fortemente magnético.

1.3 Estrutura Cristalina e Anisotropia

A estrutura de um HTSC é aproximadamente uma estrutura semelhante a de uma *perovskita* [9]. A cela unitária da *perovskita* é constituída de dois átomos metálicos (A e B) e três átomos de oxigênio (O), tendo como fórmula estequiométrica ABO_3 . A estrutura é demonstrada na Figura 1.1(a). O átomo A se encontra no centro da cela unitária e em cada vértice temos 1/8 de B, enquanto os átomos de oxigênio estão distribuídos a meia distância dos lados do cubo.

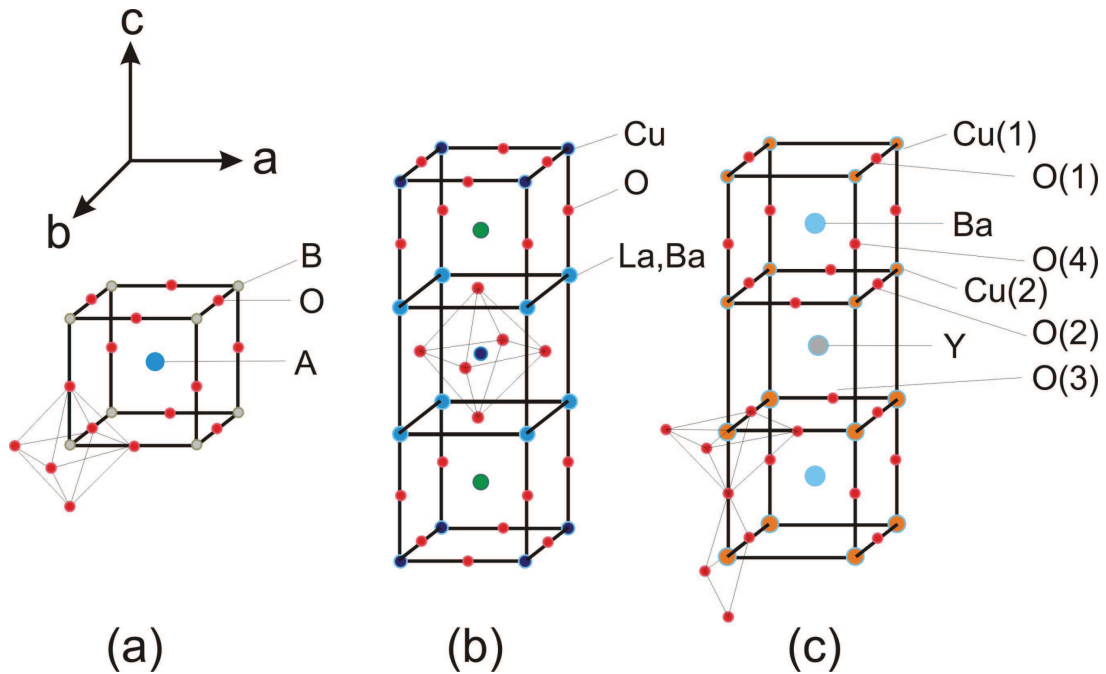


Figura 1.1: Estrutura de uma (a) *perovskita* ABO_3 , (b) $(La, Ba)_2CuO_4$ e (c) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [9].

A Figura 1.1(b) mostra a cela unitária do $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO_4$, que é uma tetragonal simétrica [9] e é constituída de duas camadas de *perovskitas* separadas por uma estrutura denominada *rock-salt-like*, formada por La (ou Ba) e átomos de oxigênio ao seu redor. Esse composto é frequentemente denominado de “214” pelo fato de ter dois átomos de La, um de Cu, e quatro de oxigênios. O composto 214 tem somente um plano de CuO_2 . Olhando no centro da Figura 1.1(b), o plano de CuO_2 aparece com um átomo de cobre circundado por quatro átomos de oxigênio, com planos de LaO acima e abaixo dele. O plano CuO_2 é chamado de plano de condução, que é o responsável pela supercondutividade. Os planos intercalados de LaO são

chamados de "planos de reservatório de cargas". Quando os planos intercalados contêm átomos de valência mista, os elétrons são desviados dos planos de óxido de Cobre, deixando buracos para formar pares necessários para a supercondutividade [9].

A estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) é mostrada na Figura 1.1(c). A cela unitária do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é constituída de três *perovskitas* elementares. Em cada perovskita elementar, têm-se um átomo de Y ou Ba no centro, ou seja, no YBCO há átomos de Ba nos cubos das extremidades e Y no cubo central. Assim, Y e Ba são empilhados na seqüência $[Ba - Y - Ba]$ ao longo do eixo c . Cada cela unitária é ocupada por um íon de Cu , que tem duas diferentes coordenações, $Cu(1)$ e $Cu(2)$, com seus respectivos oxigênios.

O $Cu(1)$ é coordenado por quatro átomos de oxigênio em uma configuração planar, constituindo as chamadas cadeias de $Cu - O$ ou reservatório de cargas, os quais percorrem o eixo b . O $Cu(2)$, por outro lado, está contido em uma pirâmide de base quadrada formada por cinco átomos de oxigênio. As bases destas pirâmides, localizadas no plano ab , formam os planos condutores de CuO_2 , onde se localizam os pares de Cooper [10], responsáveis pela supercondutividade. A estrutura tem um empilhamento de diferentes camadas: $(CuO)(BaO)(CuO_2)(Y)(CuO_2)(BaO)(CuO)$. Uma das características chaves da cela unitária do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é a presença de duas camadas de CuO_2 . O papel do plano de Y é servir como um separador entre os dois planos de CuO_2 . No YBCO, as cadeias de CuO são conhecidas por terem um papel importante na supercondutividade, maximizando o T_C próximo de 92 K quando $\delta = 0,15$ e nessa situação a estrutura é ortorrômbica. A supercondutividade começa a desaparecer em $\delta \approx 0,6$, onde a estrutura transforma-se em tetragonal, e então temos para [11]

$$\begin{array}{ll} 0,6 < \delta < 1,0 & Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta} \text{ isolante e tetragonal,} \\ 0,0 < \delta < 0,6 & Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta} \text{ supercondutora e ortorrômbica.} \end{array}$$

É fácil perceber que as estruturas dos HTSC são altamente anisotrópicas. E esta característica implica em importantes propriedades físicas e mecânicas. Nos HTSC, as correntes elétricas são transportadas nos planos de CuO_2 por buracos. A condução elétrica é altamente anisotró-

pica, com uma condutividade muita alta paralelamente aos planos de CuO_2 e bem menor na direção perpendicular a esses planos. O fator anisotrópico está relacionado com a dopagem do material e com os espaçamentos entre as camadas de CuO_2 da cela unitária [9].

Outras propriedades supercondutoras, como o comprimento de coerência (ξ), profundidade de penetração (λ) e energia do gap (Δ) são também anisotrópicos. Também, as propriedades mecânicas dos materiais HTSC são extremamente anisotrópicas. Por exemplo, ao resfriarmos o $YBCO$, aparece uma contração maior ao longo dos planos ab do que ao longo do eixo c [9].

1.4 Temperatura Crítica T_C

Nos supercondutores de alta temperatura crítica pode-se definir a temperatura crítica (T_C), analisando a derivada da resistividade em função da temperatura conforme ilustra Figura 1.2. Analisando esta figura, observa-se que a temperatura crítica é definida como o máximo da derivada da resistividade elétrica em função da temperatura. Quanto mais uniforme e perfeita for a amostra, mais abrupta será a variação da resistividade elétrica em T_C , e a largura da transição em amostras ditas homogêneas ("ideais") é inferior a um centésimo de grau, enquanto que nas amostras inhomogêneas, a largura da transição pode chegar a dezenas de graus.

A variação do raio iônico das terras raras implica em mudanças em diversas propriedades dos $REBCO$, como nos parâmetros de rede das celas unitárias e na própria temperatura crítica. No entanto, o que realmente causa uma maior variação no T_C , é o grau de oxigenação das amostras, como pode ser claramente observado na Figura 1.3. Isto é razoável, pelo fato da oxigenação ser a responsável pela concentração de portadores nos planos CuO_2 .

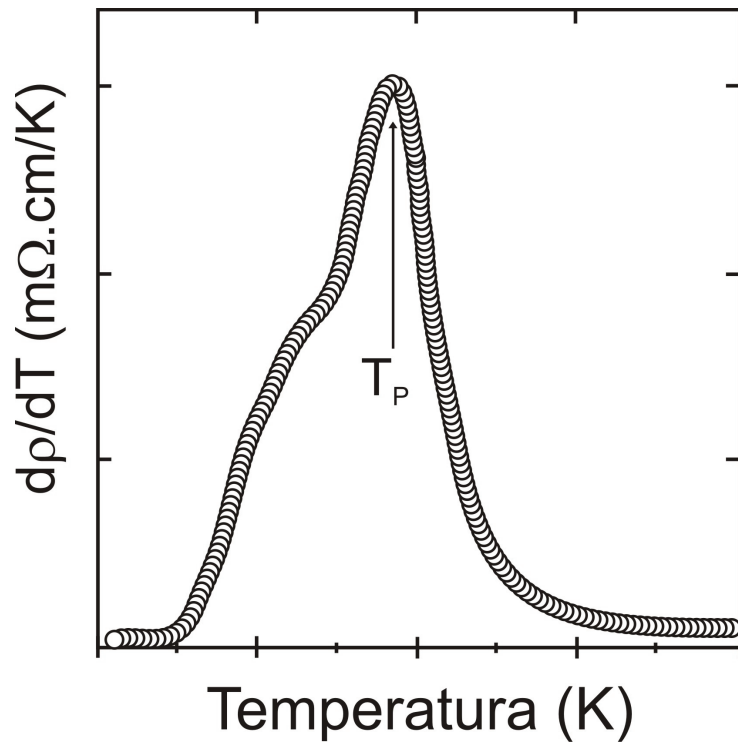


Figura 1.2: Derivada da resistividade elétrica em função da temperatura para a amostra de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. T_P é o máximo principal da derivada.

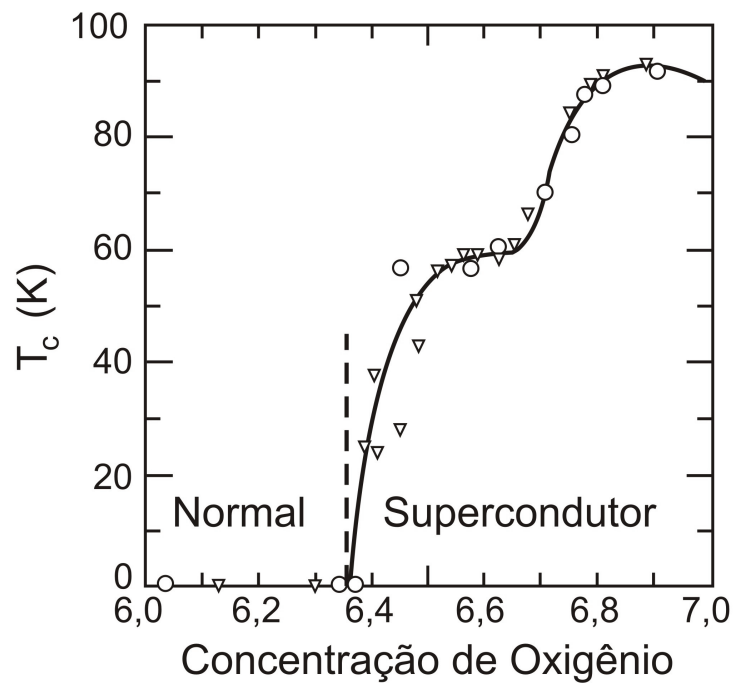


Figura 1.3: Temperatura crítica em função da concentração de oxigênio para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [12]. Dados de Cava *et al* (círculos) [13] e de Jorgensen *et al* (triângulos) [14].

1.5 Parâmetros do Estado Supercondutor

O estado supercondutor se estabelece a partir de uma temperatura de transição abaixo da qual o material exhibe, ao mesmo tempo, resistência zero e o efeito Meissner (ou estado misto). Nas proximidades de T_C , outras propriedades também podem caracterizar os HTSC, como o campo magnético crítico, a profundidade de penetração, o comprimento de coerência e a densidade de corrente crítica. Uma breve descrição destas características será apresentada neste tópico.

1.5.1 Campo Magnético Crítico

A transição abrupta do estado normal para o estado supercondutor ocorre em uma fronteira definida não somente por T_C , mas também pela intensidade do campo magnético ao qual a amostra possa estar submetida. Da mesma maneira que acima de T_C a supercondutividade é destruída, existe um valor crítico de campo magnético (H_C), a partir da qual a supercondutividade também deixará de existir. Desta forma, os supercondutores podem ser classificados em função de suas propriedades magnéticas: Tipo I e Tipo II. A magnetização de um supercondutor do Tipo I é mostrado na Figura 1.4(a). Quando o campo magnético externo H_E é mais baixo do que o campo crítico H_C , a magnetização é dada por

$$M = -H_E, \quad (1.1)$$

e o supercondutor exhibe um diamagnetismo perfeito ($B = 0$). A este estado, foi denominado, estado Meissner. A transição do estado supercondutor para o estado normal ocorre em $H_E = H_C$, com uma variação descontínua na magnetização em $M = 0$.

Para um supercondutor do Tipo II, o diamagnetismo perfeito continua sendo previsto pela

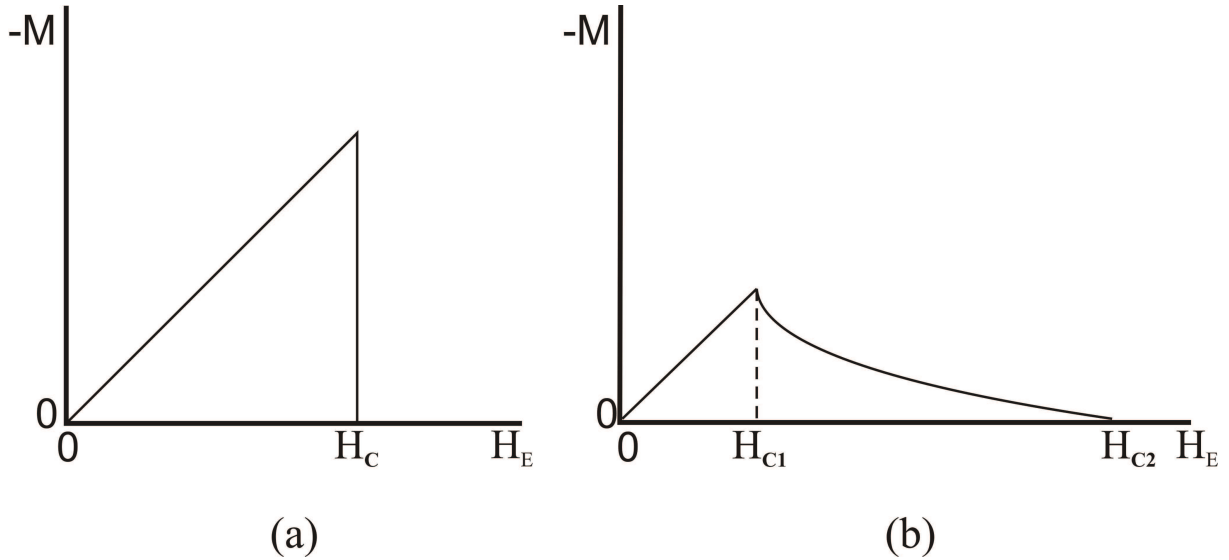


Figura 1.4: Magnetização em função do campo magnético aplicado externamente para supercondutores do tipo (a) I e (b) II [15].

Equação 1.1, mas é mantido somente até o campo crítico inferior, H_{C1} . Em seguida, a magnetização decresce continuamente com a penetração do fluxo magnético, conforme mostrado na Figura 1.4(b), até que o mesmo se torna nulo no limite superior do campo crítico, H_{C2} , onde se inicia o estado normal. O estado entre H_{C1} e H_{C2} é chamado de estado misto. Uma vez que o fluxo magnético no supercondutor é quantizado na forma de "vórtices" neste estado, é também chamado de estado de vórtices.

É conhecido empiricamente que o campo crítico dos supercondutores do Tipo I varia com a temperatura de acordo com [16]

$$H_C(T) = H_C(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right]. \quad (1.2)$$

A Figura 1.5 mostra o diagrama de fases H-T para supercondutores do Tipo I e Tipo II.

Os gráficos de campo magnético externo por temperatura da Figura 1.5, mostra que nos supercondutores do Tipo I (Figura 1.5(a)) existe somente uma linha de campo magnético crítico H_C separando o estado supercondutor do estado normal. Enquanto no supercondutores do

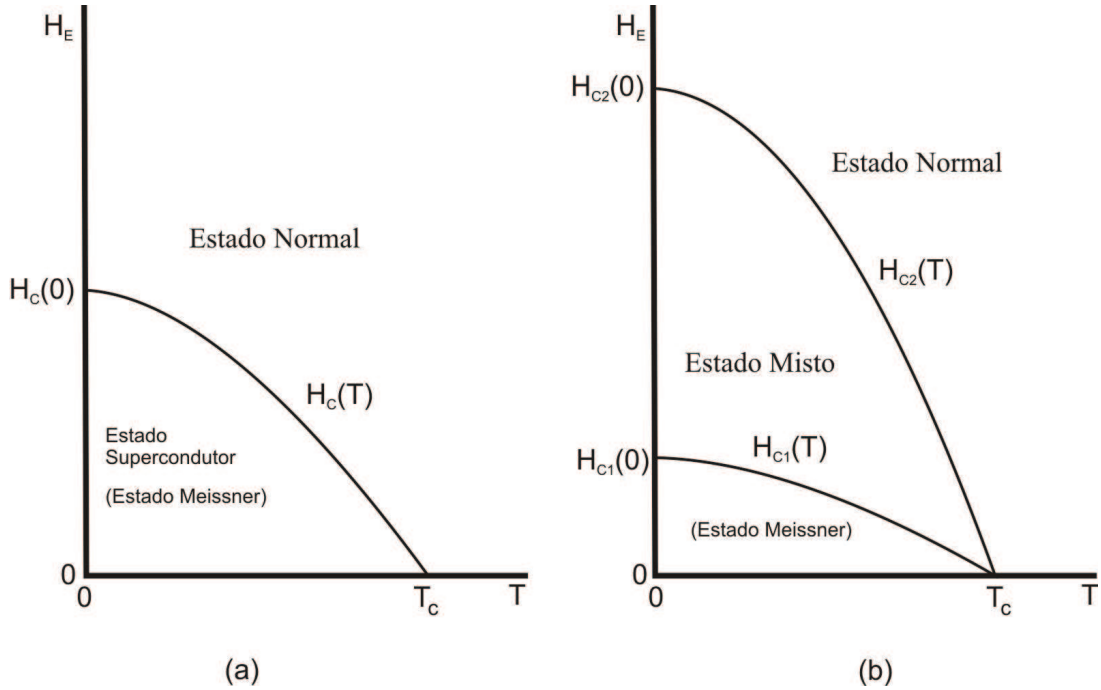


Figura 1.5: Diagrama de fases do campo magnético em função da temperatura para supercondutores do Tipo (a) I e (b) II [15].

Tipo II (Figura 1.5(b)) existem duas linhas H_{C1} e H_{C2} , somente acima de H_{C2} é que a supercondutividade é completamente destruída, pelo fato da densidade de vórtices preencher todo o material. Para supercondutores com baixo T_C , este comportamento é exibido, em geral, por ligas metálicas. Mas, em relação aos HTSC, todos se comportam como sendo do Tipo II. Os supercondutores do Tipo II demonstram um complexo diagrama de fases $H - T$ (Figura 1.5(b)) devido ao alto T_C , pequeno comprimento de coerência e anisotropia.

1.5.2 Profundidade de Penetração

Abaixo de H_{C1} , o campo magnético externo é excluído do interior do material supercondutor por correntes persistentes (ou superficiais). Essas correntes induzem um campo de igual intensidade, mas de sentido contrário ao campo aplicado externamente. A profundidade dessa região superficial, pela qual circulam as supercorrentes, é chamada de profundidade de penetração (λ) e a penetração do campo externo no supercondutor decresce de maneira exponencial.

De uma maneira mais precisa, a profundidade de penetração é a distância sobre o qual o campo magnético aplicado decai $1/e$ do valor na superfície. Para os HTSC, a profundidade de penetração ao longo do eixo c tem valores diferentes em relação ao plano ab .

Existe muito interesse em estudar a dependência de λ com a temperatura porque se espera obter informações da simetria do parâmetro de ordem dos HTSC. O modelo de dois fluidos de London [17] (elétrons normais e super-elétrons) descreve a dependência de λ com a temperatura como

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^4 \right]^{-\frac{1}{2}}. \quad (1.3)$$

1.5.3 Comprimento de Coerência

Um importante parâmetro para caracterizar um supercondutor é o comprimento de coerência (ξ). Ele mede a distância de correlação dos portadores de carga. O comprimento de coerência pode ser interpretado como a distância entre os elétrons que formam os pares de Cooper [10] em $T(0)$. Em termos da velocidade de Fermi (v_F), da constante de Boltzmann (k_B) e da temperatura de transição (T_C), o ξ é obtido através da relação

$$\xi = \frac{\hbar v_F}{2\pi^2 k_B T_C}. \quad (1.4)$$

Os altos valores de T_C nos HTSC conduzem a valores baixo para o comprimento de coerência que é da ordem da dimensão da cela unitária. A medida direta do comprimento de coerência é difícil, contudo, revela valores altamente anisotrópicos. Os valores podem ser extraídos a partir das contribuições das flutuações do calor específico, susceptibilidade magnética, condutividade elétrica ou magnetização [9]. Baixos valores do comprimento de coerência podem se interpretados também como consequência de uma pequena quantidade de pares de Cooper. Isto implica que as flutuações podem ser muito grandes nos HTSC em relação aos supercondutores convencionais. E isto é devido a desvios da estequiometria ou a presença de defeitos em várias escalas:

macroscópicas (fronteiras de grãos e poros existentes nas cerâmicas), mesoscópica (maclas e deslocamentos) e microscópicas (vacâncias de oxigênio). A existência destes vários níveis de defeitos traduz-se numa topologia complexa para o parâmetro de ordem. Consequentemente, os supercondutores de alto T_C mostram uma granularidade intrínseca e complexa.

1.5.4 Densidade de Corrente Crítica

A densidade de corrente crítica (J_C) é um outro parâmetro importante que determina a fronteira entre os estados supercondutor e normal, similarmente à temperatura de transição e o campo magnético crítico. Ou seja, com densidades de correntes acima de J_C , tem-se a quebra dos pares de Cooper, destruindo assim o estado supercondutor. E a dependência com a temperatura, $J_C(T)$, é similar a dependência de $H_C(T)$, mostrada na Figura 1.5(a).

Após a descoberta dos supercondutores de alta temperatura, verificou-se que a densidade de corrente crítica dos materiais HTSC é extremamente pequena a 77 K ($10 - 100 \text{ A/cm}^2$), e está ligada diretamente as condições de preparação das amostras. Posteriormente, verificou-se que os contornos dos grãos, poderiam ser descritos como ligações fracas do tipo de Josephson, e que seriam responsáveis pelo baixo valor do J_C em supercondutores de alto T_C . No caso dos HTSC, onde a presença de camadas isolantes entre os planos de CuO_2 fazem com que estes sejam fracamente acoplados, o papel das ligações fracas é extremamente importante. No entanto, é importante salientar que o papel das ligações fracas é bem diferente em supercondutores de alta temperatura em relação aos de baixo T_C . Nos supercondutores convencionais, os defeitos aumentam o valor de J_C .

1.6 Modelo de Transferência de Carga

Quando a concentração de oxigênio no $YBCO$ sofre um acréscimo (Figura 1.3), além da cela unitária sofrer uma transformação de tetragonal para ortorrômbica, cria-se também as cadeias de $Cu-O$. Em compostos sem dopagem, os íons de Cu^{2+} do plano estão na configuração eletrônica d^9 , são antiferromagnéticos, e estão acoplados com outros íons de Cu da vizinhança, de modo que o plano fica isolante. As cadeias de $Cu-O$ podem ser consideradas como reservatório de cargas que precisam transferir cargas para os planos de CuO_2 . Isto permite que se considere os HTSC como planos de CuO_2 separados por reservatório de cargas (Figuras 1.6 e 1.7) [18].

As cargas são adicionadas por dopagem: basicamente por substituição de átomos divalentes por trivalentes: como Sr^{2+} por La^{3+} no $La_{2-x}(Ba, Sr)_xCuO_4$; ou por adição de oxigênio no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que entra no composto como O^{2-} formando as cadeias de $Cu-O$. Para manter o equilíbrio das cargas, elétrons são removidos dos planos de cobre, deixando buracos (falta de elétrons) que tem mobilidade e que formam os pares de Cooper abaixo de T_C [18].

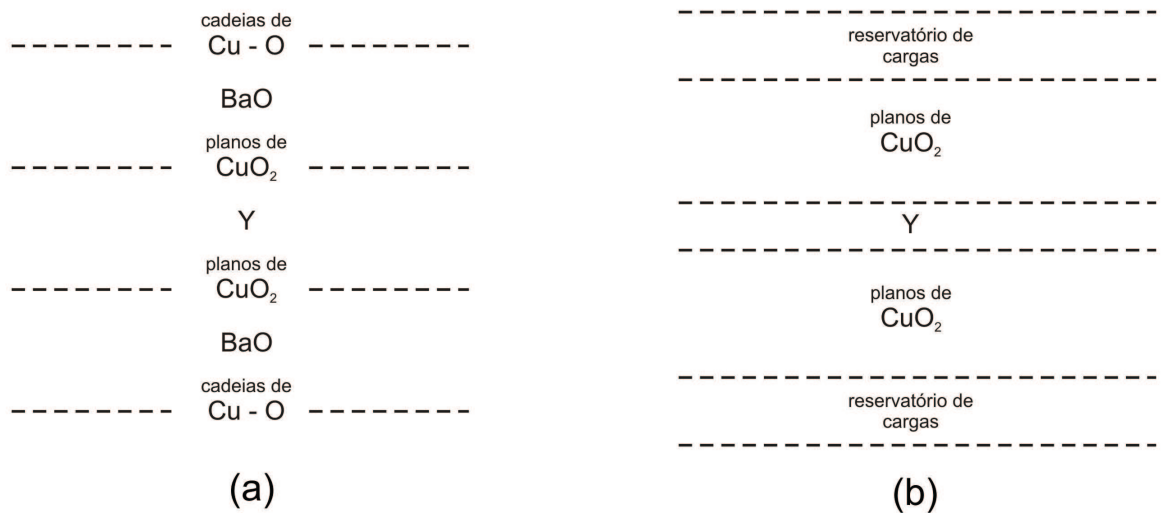


Figura 1.6: (a) Esquema da estrutura do $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ e (b) Modelo em camadas [18].

Com poucas exceções, os HTSC são todos cupratos, ou seja, tem-se planos de CuO_2 que são os planos de condução responsáveis pela supercondutividade. De forma geral, quanto mais camadas de CuO_2 , maior é o T_C . Nos $YBCO$, tem-se duas camadas ($T_C \approx 93\text{ K}$); os compostos com Hg ($T_C \approx 134\text{ K}$) e Tl ($T_C \approx 127\text{ K}$), podem ter até três planos por unidade de cela. A mobilidade dos portadores de carga pode ser por elétrons, mas geralmente são por buracos, e acredita-se que os portadores residam principalmente dentro dos planos de CuO_2 .

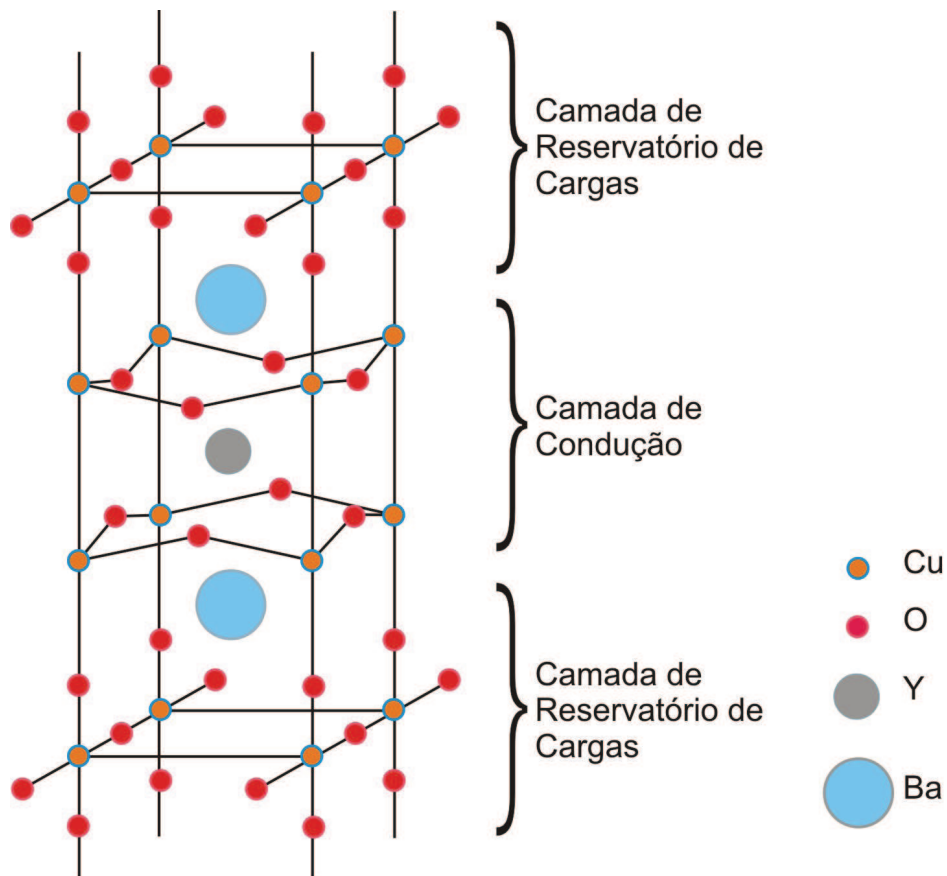


Figura 1.7: Estrutura ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [12].

1.7 Calor Específico

A análise do calor específico é interessante, por que assinala de uma maneira eficaz a transição de fase, nesse caso, uma transição normal-supercondutora. De forma geral, nos sólidos,

define-se o calor específico como $c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$. Nos metais, o calor específico tem duas contribuições, um termo devido a condução eletrônica e outro referente à contribuição dos fônons devido as vibrações da rede [19], ou seja,

$$C = C_{Eletronico} + C_{Fonon}. \quad (1.5)$$

O calor específico muda drasticamente na transição supercondutora, e como a estrutura cristalina do metal não se altera quando ele se torna supercondutor é o termo eletrônico o responsável pelo salto observado na Figura 1.8. Esse termo só é observável experimentalmente em baixas temperaturas. Após a transição de estado é a contribuição dos fônons que começa a ficar importante, e passa a ser dominante em temperatura ambiente. Nos metais normais o calor específico contém uma contribuição dos elétrons de condução c_E (Equ. 1.6), e varia linearmente com a temperatura,

$$c_E = \gamma T, \quad (1.6)$$

onde γ é a constante de Sommerfeld.

A contribuição dos fônons (c_F) para o calor específico é obtida a partir do modelo de Debye. Este valor pode ser obtido experimentalmente por meio da análise dos dados experimentais, como o apresentado na Figura 1.8. Na ausência de campo magnético, a transição de fase do estado normal para o estado supercondutor é uma transição de segunda ordem. A transição de segunda ordem é uma transição que não envolve calor latente, e existe um salto no valor do calor específico na temperatura crítica.

1.8 Transição Resistiva

A transição resistiva é uma outra forma de analisar a transição de fase. Uma característica dos HTSC bem oxigenados é a dependência linear da resistividade elétrica com a temperatura

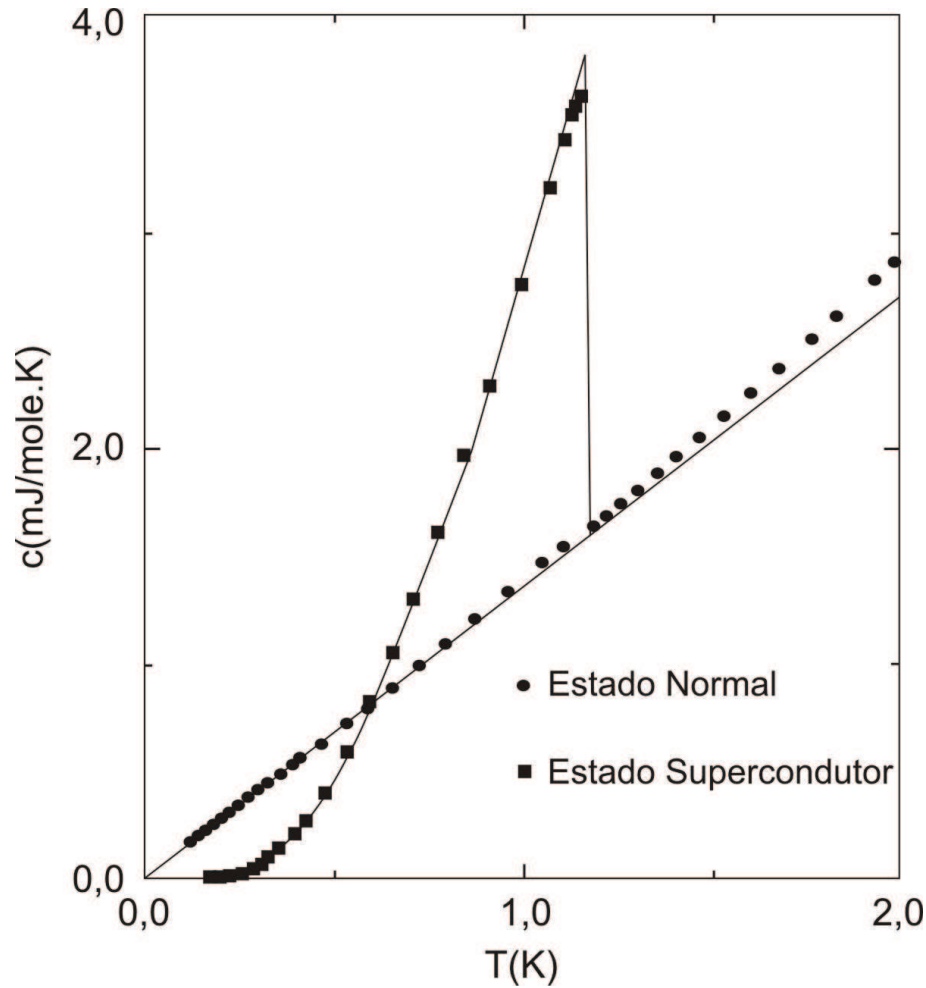


Figura 1.8: Calor específico do alumínio em função da temperatura. A curva com quadrados representa a previsão da teoria de Bardeen, Cooper, e Schrieffer (BCS) [1, 20, 21].

(Equação 1.7) em uma região que vai da temperatura ambiente a valores muito próximos a transição.

$$\rho = \rho_0 + aT. \quad (1.7)$$

Isso demonstra o comportamento do tipo metálico dos HTSC, onde ρ_0 é um valor constante extrapolado à temperatura nula e a é um coeficiente dependente da temperatura. As constantes ρ_0 e a variam de amostra para amostra. A resistividade e seu coeficiente de temperatura no estado de condução normal são significativamente influenciados pela estrutura dos grãos dos materiais [22]. O comportamento linear da resistividade elétrica em altas temperaturas nem sempre é obedecido. Pequenos desvios são observados, provavelmente porque as medidas em

amostras cerâmicas policristalinas são obtidas através de uma média complicada do tensor resistividade [23].

Em sistemas granulares, diferentemente dos supercondutores convencionais, bem como nos monocristais, a transição para o estado supercondutor não é tão abrupta, ocorrendo um arredondamento nas proximidades da T_C , o qual é interpretado como uma manifestação de flutuações termodinâmicas.

A largura da transição é maior em amostras policristalinas desordenadas, onde, além da granularidade, defeitos estruturais contribuem para a modulação espacial do parâmetro de ordem em escala comparável ao comprimento de coerência. Este caráter inomogêneo do estado supercondutor se reflete principalmente em suas propriedades magnéticas e de transporte eletrônico.

Em muitos casos, percebe-se que a derivada da resistividade em relação à temperatura apresenta uma estrutura na forma de dois picos (Figura 1.9), o que realça ainda mais o caráter inomogêneo da supercondutividade nesses sistemas. O pico de maior temperatura corresponde ao estabelecimento do estado supercondutor no interior dos grãos, enquanto que o segundo máximo está associado ao estabelecimento do estado supercondutor com coerência de longo alcance, obtido através da ativação das junções fracas entre os grãos.

Este acoplamento intergrão pode ser consequência de tunelamento Josephson ou efeito de proximidade. Assim, num sistema granular, com a diminuição da temperatura, inicialmente os grãos tornam-se supercondutores. Porém, as fases do parâmetro de ordem em cada grão flutuam incoerentemente até o estabelecimento de uma ordem de longo alcance através da ativação das ligações fracas em temperaturas mais baixas e próximas ao estado de resistência nula.

Este comportamento da transição resistiva também é observado em certas amostras monocristalinas [24], o que reforça a ideia de que o caráter inomogêneo é uma característica relevante do sistema. Apenas em monocristais preparados com extremo cuidado, os efeitos de desordem

deixam de ser dominantes e as características intrínsecas do sistema podem ser estudadas com maior detalhe.

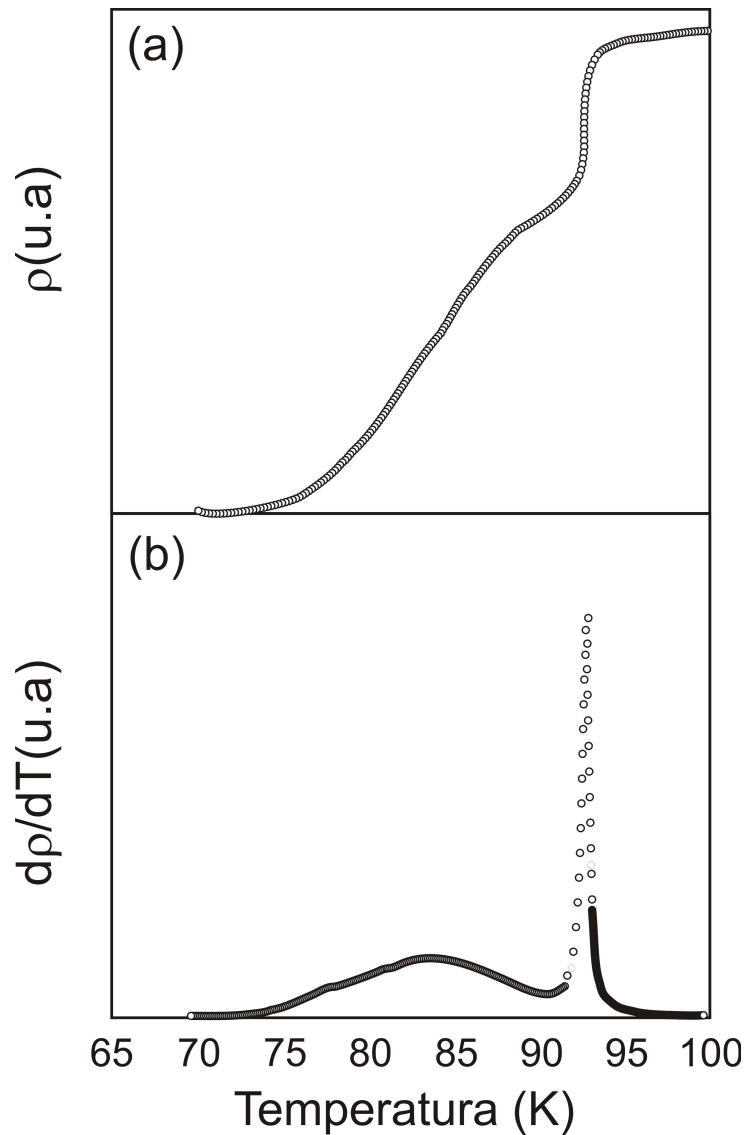


Figura 1.9: (a) Resistividade e b) derivada da resistividade $d\rho/dT$ em função da temperatura para uma amostra policristalina de YBCO [25].

1.9 Efeitos da dopagem no Sistema $REBCO$

Dos 17 elementos conhecidos como terra raras, apenas quatro não podem ocupar o lugar do Y no sistema $REBCO$ sem destruir o fenômeno da supercondutividade. São eles: o Pr

(Praseodímio), Pm (Promécio), Tb (Térbio) e Ce (Cério). É de grande interesse entender o motivo pelo qual a supercondutividade não se estabelece com estes elementos.

O estudo da adição de Pm no sistema é inviável experimentalmente, pelo fato do material ser radioativo e ainda assim ter uma meia vida muito curta. Os íons de Tb e Ce não formam o composto $RE - 123$ [26, 27]. Apesar do Pr ser isoestrutural ao $REBCO$, sua estrutura é um composto isolante. Contudo, quando a dopagem de Pr no sistema $RE_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ocorre em pequenas quantidades [27], o material exibe comportamento supercondutor. Com o acréscimo da concentração de Pr , a temperatura crítica decresce linearmente até a concentração $x \approx 0,55$ [28, 29], que é quando a supercondutividade desaparece e o material torna-se um isolante. Surgiram vários modelos para explicar a degradação do estado supercondutor com a introdução do elemento Pr no lugar do RE . São os modelos mais importantes:

- a) Preenchimento de buracos: A valência de Pr é significativamente maior do que $+3$, reduzindo assim a concentração de buracos nos planos CuO_2 [30, 31, 32];
- b) Quebra de pares (*par-breaking*): O forte acoplamento da troca dos momenta do $Pr(4f)$ com os spins dos buracos dos planos de CuO_2 , resultam em uma quebra dos pares;
- c) Ocorrência simultânea dos anteriores;
- d) Localização de buracos (*hole-localization*): É devido a forte hibridização entre os estados $Pr(4f)$ e $O(2p)$.

Os três primeiros modelos falham ao fornecerem uma explicação consistente para a grande quantidade de observações experimentais. E o modelo (d) não é satisfatório para explicar tantos os efeitos da adição de Pr bem como do comportamento isolante do $PrBa_2CuO_{7-\delta}$ [33, 34].

Como alternativa a estes mecanismos, foi proposto um modelo de percolação 2D que envolve a localização de buracos, mas, diferentemente do modelo anterior, é baseado na suposição

de que a localização dos buracos resulta numa destruição localizada da supercondutividade [33].

A substituição de outros elementos de terras raras, com diferentes raios iônicos, pode sujeitar o Pr a diferentes pressões cristalográficas na cela unitária, permitindo desta forma a análise da supressão do T_C em relação as pressões a que a cela está submetida. Ainda assim, algumas terras raras como Nd , Sm , Gd , Ho e Er , exibem comportamento antiferromagnético abaixo de T_C [35], mostrando que a investigação entre a supercondutividade e o magnetismo pode ser de grande interesse neste sistema.

Neste trabalho, foi estudado o sistema $REBCO$ ($RE = Er, Gd$) dopado com Praseodímio, a fim de se observar os efeitos da substituição de uma pequena quantia de RE por Pr , aproximadamente 10 %, sobre o espectro de flutuações termodinâmicas [35, 36].

Capítulo 2

Flutuações Termodinâmicas na Condutividade Elétrica

2.1 Introdução

Neste capítulo serão discutidas as teorias mais importantes utilizadas na avaliação dos efeitos das flutuações termodinâmicas sobre a transição normal-supercondutora. Nos supercondutores convencionais, o intervalo de temperaturas em que as flutuações se tornam importantes, é extremamente pequeno, e portanto, de difícil observação do ponto de vista experimental. Por outro lado, nos supercondutores de alta temperatura crítica, devido a sua baixa dimensionalidade, e ao seu curto comprimento de coerência, existe uma contribuição considerável das flutuações térmicas sobre o parâmetro de ordem, nas vizinhanças da temperatura crítica T_C , em comparação aos supercondutores convencionais. Portanto, nos supercondutores de alta temperatura crítica, a ocorrência desse fenômeno é apreciável, podendo ser observado em um largo intervalo de temperaturas. A primeira estimativa dos efeitos das flutuações no calor específico de um supercondutor foi feita por Ginzburg em 1960 [37]. E os primeiros estudos teóricos com

respeito às flutuações na condutividade elétrica de um supercondutor em temperaturas acima da temperatura de transição foi formulado em 1968 por Aslamazov-Larkin [38].

2.2 A Teoria de Ginzburg-Landau

A teoria de Ginzburg-Landau (GL) tem um caráter fenomenológico e foi desenvolvida a partir da teoria de Landau para transições de fase de segunda ordem [39]. Para o caso específico da transição normal-supercondutora nos HTSC, esta descrição, que é do tipo campo médio, fornece resultados impressionantemente corretos [40].

A teoria de GL aplica-se apenas nas vizinhanças imediatas da temperatura crítica. Uma vez que todos os pares de Cooper condensam no mesmo estado, a fase supercondutora corresponde a um estado quântico macroscópico, e pode ser descrita por uma função de onda macroscópica,

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|e^{i\theta(\vec{r})}, \quad (2.1)$$

em que $|\Psi(\vec{r})|$ é a amplitude do parâmetro de ordem e $e^{i\theta(\vec{r})}$ é a fase do parâmetro de ordem. O módulo quadrado do parâmetro de ordem, pode ser interpretado como a densidade de pares de Cooper do condensado, ou seja, $|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s$.

O ponto fundamental da teoria de GL é a identificação de um parâmetro de ordem para a transição normal-supercondutora, $\Psi(\vec{r})$, que seja zero em $T > T_C$, e que tenha um valor finito abaixo de T_C . Além de variar com a posição e a temperatura, $\Psi(\vec{r})$ também deve variar com a presença de campos eletromagnéticos aplicados.

As variações da função de onda $\Psi(\vec{r})$ podem ser determinadas através da minimização da energia livre. A expressão para a energia livre é a versão supercondutora da expansão em série de potências do parâmetro de ordem da teoria de transição de fase de Landau. Usando a notação

usual, a densidade de energia livre de GL é escrita como

$$f_s(T, |\Psi|) = f_n(T) + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta(T)|\Psi|^4 + \gamma(T)|\nabla\Psi|^2, \quad (2.2)$$

onde $f_n(T)$ é a energia livre por unidade de volume na fase normal, e os coeficientes α , β e γ são dependentes da temperatura. Ao integrarmos (2.2) em todo o volume do sistema, obtemos o estado de equilíbrio do mesmo minimizando a função da energia livre. As possíveis soluções são:

$$|\Psi|^2 = \begin{cases} 0 \\ -\frac{\alpha}{\beta}. \end{cases} \quad (2.3)$$

Expandindo α , β e γ nas vizinhanças de T_C , temos

$$\begin{aligned} \alpha(T) &= a + \alpha_0(T - T_C) + \dots \\ \beta(T) &= \beta_0 + b(T - T_C) + \dots \\ \gamma(T) &= \gamma_0 + g(T - T_C) + \dots, \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde α_0 , β_0 , γ_0 , a , b e g são constantes.

A solução procurada deve possuir um parâmetro de ordem positivo para temperaturas inferiores a T_C e nulo em T_C . Para isto, os valores das constantes são $a = 0$, $\alpha_0 \neq 0$ e $\beta_0 \neq 0$. Então, retendo os termos de mais baixa ordem da equação (2.4), obtemos a equação (2.5), cujo comportamento de $f(T)$ em função de $|\Psi|$ está esquematizado na Figura 2.1.

$$f_s(T) = f_n(T) + \alpha_0(T - T_C)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta_0|\Psi|^4 + \dots \quad (2.5)$$

Portanto, os estados de equilíbrio serão dados por: $\Psi_0 = 0$ (para $T > T_C$), e $\Psi_0 \propto (T - T_C)^{1/2}$ (para $T < T_C$). E as densidades de energia de equilíbrio é dada pela equação (2.5), levando em conta Ψ_0 para os dois estados. Isto significa que a diferença de energia livre entre os estados

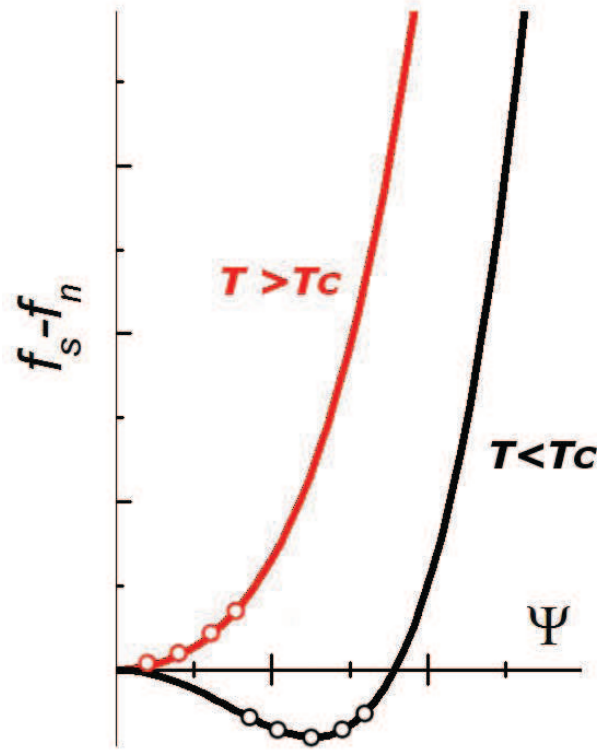


Figura 2.1: Energia livre em função de Ψ , para temperaturas acima e abaixo de T_C .

normal e supercondutor é:

$$f_n - f_s = -\frac{\alpha_0^2}{2\beta_0}(T - T_C)^2. \quad (2.6)$$

Derivando a energia, encontra-se a diferença das entropias para o estado normal e supercondutor:

$$s_n - s_s = -\frac{\alpha_0^2}{\beta_0}(T - T_C). \quad (2.7)$$

Pelo fato da variação da entropia ser negativa para $T > T_C$, tem-se que é mais favorável para o sistema permanecer no estado supercondutor abaixo de T_C . Além disso, a ausência de uma divergência na entropia revela a não existência de calor latente, o que denota que esta transição é de segunda ordem.

2.2.1 Variação Espacial na Teoria de Ginzburg-Landau

Em geral nos sistemas supercondutores há a coexistência de regiões normais e supercondutoras. Nesta situação, o parâmetro de ordem varia com a posição. Uma maneira de estudar o aparecimento das duas regiões é aplicando um campo magnético externo constante, $\vec{H}$, admitindo então a possibilidade do parâmetro de ordem variar espacialmente, $\Psi(\vec{r})$. Se a amostra possuir ambas as regiões, normal e supercondutora, então haverá também um campo de indução local dependente da posição $\vec{B}(\vec{r})$. Lembrando que se pode escrever $\vec{B}(\vec{r})$ em função do potencial vetor,

$$\vec{B}(\vec{r}) = \nabla_{\vec{r}} \times \vec{A}(\vec{r}), \quad (2.8)$$

temos

$$f_s(\vec{r}, \vec{B}, T) = f_n(T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| -i\hbar\nabla_{\vec{r}}\Psi - \frac{e^*\vec{A}\Psi}{c} \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi}, \quad (2.9)$$

onde m^* e e^* são a massa e a carga de um par de Cooper, a e b são parâmetros fenomenológicos e $f_n(T)$ é a densidade de energia livre no estado normal e $\vec{A}$ é o potencial vetor.

A minimização da equação (2.9) em relação ao parâmetro de ordem $\Psi(\vec{r})$ conduz a uma das equações fundamentais de GL, dada por:

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\frac{\hbar}{2\pi}\nabla_{\vec{r}} - \frac{e^*\vec{A}(\vec{r})}{c} \right)^2 \Psi = 0. \quad (2.10)$$

A equação (2.10) fornece a variação espacial de $\Psi(\vec{r})$ no interior da amostra e está associada ao comprimento de coerência $\xi(T)$, o qual é dado por

$$\xi(T) = \xi(0)|\varepsilon|^{-\frac{1}{2}}. \quad (2.11)$$

Partindo novamente da equação (2.9) e minimizando-a em relação às variações de $\vec{A}(\vec{r})$,

obtemos a expressão para a densidade de corrente $\vec{j}_s$, que é a segunda equação fundamental de GL:

$$\vec{j}_s = \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\Psi^* \nabla_{\vec{r}} \Psi - \Psi \nabla_{\vec{r}} \Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\Psi|^2 \vec{A}. \quad (2.12)$$

Essa equação é análoga à expressão quanto-mecânica para a densidade de corrente em presença de um campo eletromagnético aplicado, em que o parâmetro de ordem desempenha o papel de uma função de onda efetiva. A equação (2.12) está relacionada a profundidade de penetração de London, λ . As equações (2.9) e (2.11) são equações fundamentais da teoria GL. A primeira fornece o parâmetro de ordem, e a segunda, as correntes, ou seja, a resposta diamagnética do supercondutor.

Para sistemas supercondutores com temperaturas acima de T_C , a densidade de superpartículas, devidas às flutuações, é muito pequena, permitindo que o termo de quarta ordem na energia livre (equação 2.2) seja desprezado. Assim, obtemos que a probabilidade w de que um certo valor de $\Psi_{\vec{q}}$ (no espaço Fourier) ocorra, é dado por

$$w(\Psi_{\vec{q}}) \propto \exp\left(-\frac{|\Psi_{\vec{q}}|^2}{2\langle|\Psi_{\vec{q}}|^2\rangle}\right), \quad (2.13)$$

onde $\langle|\Psi_{\vec{q}}|^2\rangle$ representa média térmica.

Este resultado mostra que a distribuição de probabilidades das amplitudes de Fourier $\Psi_{\vec{q}}$ é Gaussiana. Desta forma, no contexto da teoria de GL em $T > T_C$, chamam-se de flutuações Gaussianas as pequenas flutuações termodinâmicas não-correlacionadas do parâmetro de ordem.

A medida que nos aproximamos de temperaturas próximas a T_C , as flutuações térmicas crescem em amplitude e interagem, formando estados de flutuações correlacionados. Este limite, no qual a teoria de GL perde validade, é dada pelo critério de Ginzburg [41], o qual no limite limpo (na qual a taxa dos espalhamentos elástico é zero [20]), e em 3 dimensões, pode

ser escrito como

$$\varepsilon_G = \left(\frac{k_B}{8\pi^2(\delta c)\xi^3(0)} \right)^2 = \left| \frac{T_G - T_C}{T_C} \right|, \quad (2.14)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, δc o salto no calor específico em T_C e T_G corresponde à temperatura limite de validade da teoria GL.

O número de Ginzburg, ε_G , define o limite de temperatura para o qual a teoria GL ainda é válida. Assim, o intervalo genuinamente crítico é definido por $\varepsilon \leq \varepsilon_G$, onde as predições da teoria de campo médio deixam de serem válidas.

Nos supercondutores convencionais, o número de Ginzburg é extremamente pequeno ($\varepsilon_G \approx 10^{-7}$), o que torna a região dominada por flutuações críticas de difícil acesso do ponto de vista experimental. Contudo, nos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, uma combinação de fatores - pequenos comprimentos de coerência, forte anisotropia e temperaturas críticas elevadas - possibilita a ocorrência de intervalos relativamente largos ($\varepsilon_G \approx 10^{-2}$), em que os efeitos de flutuações críticas são observáveis experimentalmente em várias propriedades dependentes da temperatura.

2.3 Flutuações na Condutividade Elétrica na Fase Normal

$$(T > T_C)$$

Experimentalmente, a propriedade física mais analisada no estudo dos efeitos das flutuações termodinâmicas nas proximidades da transição normal-supercondutora é a condutividade elétrica. Acima da região crítica, o aparecimento de flutuações causam um excesso de condutividade, comumente definida como paracondutividade. Este excesso de condutividade é explicado a partir de três modelos distintos: Aslamazov e Larkin (AL) [38], Maki-Thompson (MT) [42, 43] e Lawrence-Doniach (LD) [44]. O modelo de AL é o mais importante. Essa

contribuição é devida ao aparecimento de canais adicionais para o transporte de corrente elétrica, que são produzidos pela criação de pares de Cooper evanescentes. Estes efeitos se tornam experimentalmente evidentes em sistemas de baixa dimensionalidade.

Além das flutuações já previstas foi confirmado experimentalmente, para os supercondutores de alta temperatura crítica, a existência de um regime genuinamente crítico, caracterizado por flutuações correlacionadas imediatamente acima de T_C , as quais podem ser descritas pelo modelo 3D-XY [45, 46]. De acordo com este modelo, o parâmetro de ordem proposto para o supercondutor possui duas componentes: uma real e outra imaginária. Isto permite inferir que a termodinâmica do supercondutor apresente um comportamento do tipo XY tridimensional, de modo análogo ao que ocorre no He superfluido.

2.3.1 A Contribuição de Aslamazov e Larkin

Considerando apenas o excesso de condutividade devido à aceleração direta dos pares de Cooper criados por flutuações térmicas, a condutividade normal pode ser escrita por meio do modelo de Drude. Considerando então este modelo, é de se esperar que as flutuações térmicas contribuam com um termo adicional dado por [38]

$$\Delta\sigma = \frac{e^{*2}}{m^*} \sum_{\vec{q}} \left\langle \left| \Psi_{\vec{q}} \right|^2 \right\rangle \frac{\tau_{\vec{q}}}{2}, \quad (2.15)$$

onde $\tau_{\vec{q}}$ é o tempo de relaxação de uma dada componente de Fourier de uma flutuação supercondutora. O fator 2 na equação reflete o fato de que $\left\langle \left| \Psi_{\vec{q}} \right|^2 \right\rangle$ relaxa duas vezes mais rápido do que $\Psi_{\vec{q}}$. A expressão para $\tau_{\vec{q}}$ prevista pela teoria GL dependente do tempo é:

$$\tau_{\vec{q}} = \frac{\hbar\gamma}{\alpha} \frac{1}{(1 + \xi^2 q^2)}. \quad (2.16)$$

A soma em $\vec{q}$ pode ser convertida em uma integral que dependerá da dimensionalidade da amostra. Os resultados obtidos para três dimensões (3D), duas dimensões (2D) e uma dimensão (1D) são:

$$\Delta\sigma_{AL}^{3D} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)}\varepsilon^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.17)$$

$$\Delta\sigma_{AL}^{2D} = \frac{e^2}{16\hbar d}\varepsilon^{-1}, \quad (2.18)$$

$$\Delta\sigma_{AL}^{1D} = \frac{e^2\pi\xi(0)}{16\hbar s}\varepsilon^{-\frac{3}{2}}, \quad (2.19)$$

onde d é a espessura do filme para o caso 2D, s é a área da seção transversal do filamento para o caso unidimensional e ε é a temperatura reduzida $(T - T_C)/T_C$. $\xi(0)$ é a amplitude do comprimento de coerência de GL em $T = 0$, e para qualquer temperatura pode ser definido como, $\xi(T) = \xi(0)\varepsilon^{-\frac{1}{2}}$.

2.3.2 A Contribuição de Maki-Thompson

É um efeito puramente quântico e consiste de flutuações geradas por espalhamento elástico coerente de elétrons que formam os pares de Cooper. Esta contribuição é extremamente sensível a processos que alterem a função de onda eletrônica. A contribuição de MT é importante para o cálculo da condutividade elétrica nas proximidades imediatas de T_C [42, 43].

2.3.3 A Contribuição de Lawrence-Doniach

É uma extensão do modelo de AL para os materiais com anisotropia planar. Este é o caso dos cupratos supercondutores, onde o parâmetro de ordem em camadas adjacentes são acoplados fracamente via tunelamento Josephson. Então, a contribuição das flutuações à condutividade

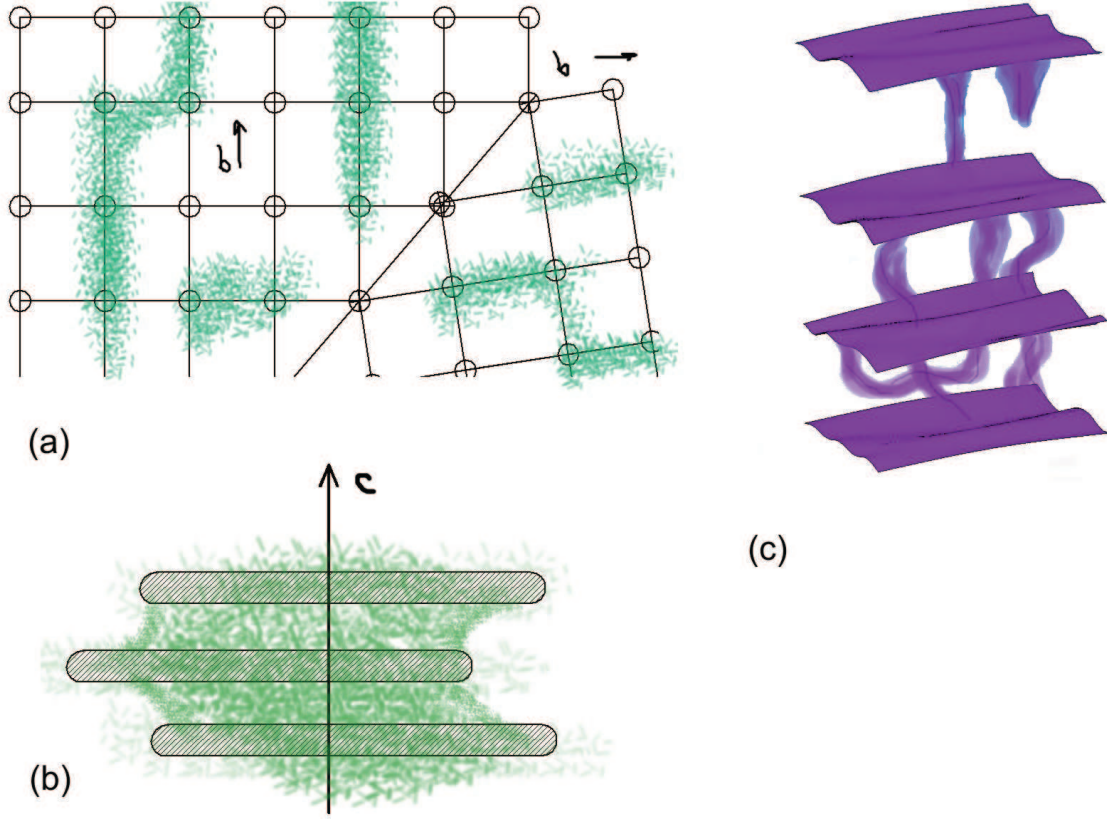


Figura 2.2: Esquematização dos vários regimes de flutuações no sistema supercondutor. (a) Regime 1D ($\lambda_1 = 1, 5$) mostrando uma estrutura de percolação no plano ab . (b) Regime 2D ($\lambda_2 = 1, 0$) sugerindo um regime homogêneo no plano ab e uma estrutura de percolação na direção c . (c) Regime 3D ($\lambda_3 = 0, 5$) mostrando que uma gota supercondutora típica adquire uma forma aproximada a do volume compreendido por um elipsóide de revolução achatado com o semi-eixo menor paralelo à direção c [47].

elétrica paralela às camadas é dada por [44]

$$\Delta\sigma_{LD} = \frac{e^2}{16\hbar d \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)} \left\langle 1 + \left(\frac{2\xi_c(T)}{d} \right)^2 \right\rangle^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.20)$$

em que d é o espaçamento entre as camadas e $\xi_c(T)$ é o comprimento de coerência na direção perpendicular às camadas. Nas proximidades de T_C , $\xi_c(T)$ pode ser maior que d . Neste caso, a expressão de LD se reduz ao resultado AL-3D, porém $\xi(0)$ é substituído por $\xi_c(0)$.

2.3.4 Sistemas Inomogêneos

O modelo de AL foi desenvolvido para supercondutores homogêneos. Para estender estes resultados quando os materiais são inomogêneos, devemos considerar o modelo proposto por Char e Kapitulnik (CK) [48]. Estes aplicaram a teoria de AL para um modelo de percolação. Acima de T_C o supercondutor é considerado homogêneo, com dimensionalidade d , quando a escala de comprimento L das regiões homogêneas for maior que o comprimento de correlação do problema de percolação ξ_P . Por outro lado, se o comprimento de correlação de percolação ξ_P for maior que L , deve-se considerar o material inomogêneo, com um fractal aleatório com dimensão espectral $\tilde{d}$. Neste caso, a contribuição direta do tipo AL depende da temperatura reduzida como

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon^{-\tilde{\lambda}}, \quad (2.21)$$

onde

$$\tilde{\lambda} = 2 - \frac{\tilde{d}}{2}. \quad (2.22)$$

Este resultado é geral para qualquer fractal. No caso de um agregado de percolação, tem-se $\tilde{d} \approx 4/3$ para todas as dimensionalidades. Neste caso, espera-se que $\tilde{\lambda} \approx 4/3$.

2.4 Flutuações Críticas

O critério de Ginzburg, definido pela Equação (2.14), delimita a validade da teoria de GL de tal modo que, numa região muito próxima de T_C a termodinâmica do supercondutor não é mais descrita pela teoria de campo médio, como na região de flutuações Gaussianas. Nas proximidades da transição, onde T_C é diferente da temperatura crítica de GL, as flutuações interagem de forma a se tornarem correlacionadas. À medida que a temperatura diminui e se aproxima de T_C , as flutuações se tornam fortemente correlacionadas e em T_C , se tornam

infinitas.

A região assim caracterizada é chamada de região genuinamente crítica, e seu estudo é efetuado mediante as teorias de escala (*scaling*) estático e dinâmico [49], nas quais se expande a energia livre em uma série de potências em função do comprimento de correlação. O comprimento de correlação é a escala de comprimento relevante para toda a fenomenologia crítica nas imediações da transição crítica. Esta teoria prediz uma divergência para o excesso de condutividade ($\Delta\sigma$) segundo a equação [50]

$$\Delta\sigma \approx \varepsilon^{-\nu(2+z-d+\eta)}, \quad (2.23)$$

onde ν é o expoente crítico para o comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico, d é a dimensionalidade do sistema e $\eta \approx 0$ é o expoente que leva em conta o desvio da função de correlação do parâmetro de ordem em relação ao comportamento do tipo campo médio. A descrição mais simples para a transição na região crítica sugere que as propriedades dos supercondutores do tipo II, em ausência de campo magnético externo, sejam as mesmas previstas pelo modelo 3D-XY, para o qual $\nu \approx \frac{2}{3}$. Na previsão desta teoria, Lobb [51] define dois regimes na região crítica. O primeiro chamado de regime estático, onde $\nu \approx \frac{2}{3}$. Porém, z e η conservam seus valores de campo médio ($z = 2$ e $\eta = 0$). Considerando os valores destes, temos para o expoente crítico estático o seguinte valor

$$\lambda = \nu(2 + z - d + \eta) = 0,67. \quad (2.24)$$

Em temperaturas reduzidas ainda menores, deve ocorrer uma passagem (*crossover*) para um regime dinâmico em que $z = 3/2$, segundo o modelo-E da teoria de escala dinâmica de Hohenberg e Halperin [49]. No modelo 3D-XY, cálculos com o grupo de renormalização indicam que $\eta = 0,03$. Neste caso, o valor previsto para o expoente crítico no regime dinâmico é:

$$\lambda = 0,32. \quad (2.25)$$

2.5 Flutuações na Condutividade Elétrica em $T < T_C$

A transição da fase normal-supercondutora para materiais granulares pode ser descrita como um processo em duas etapas. Abaixo de T_C , a amplitude do parâmetro de ordem é constante, mas flutuações na fase do parâmetro de ordem dos grãos individuais ainda podem ocorrer. Abaixo de uma temperatura crítica T_{C0} , as fases tornam-se coerentes (ordenadas), formando um estado em que existe uma ordem de longo alcance. Esta transição é denominada paracoerente-coerente e está ilustrada na Figura 2.3.

Peyral e colaboradores [52, 53] propuseram um Hamiltoniano de tunelamento de pares generalizado para descrever esta transição,

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j), \quad (2.26)$$

onde $(\theta_i - \theta_j)$ é a diferença de fase entre os grãos “ i ” e “ j ”. Esta expressão é análoga ao Hamiltoniano de um sistema de spins XY acoplados através da energia de troca J_{ij} .

As idéias da teoria de transição de fase paracoerente-coerente, juntamente com a possibilidade de uma transição em duas etapas, leva à seguinte descrição para o processo de transição de fase em um supercondutor granular. Com o abaixamento da temperatura, ocorre inicialmente uma transição intragrão, em uma temperatura crítica T_C . Abaixo de T_C , existe então uma amplitude de equilíbrio para o parâmetro de ordem, mas as fases θ dos grãos individuais não estão ordenadas, elas variam independentemente e aleatoriamente de grão para grão. Continuando o abaixamento da temperatura, a correlação de fases se intensifica e em T_{C0} o sistema passa a ter ordem de longo alcance, isto é, os vetores complexos dos grãos individuais se tornam ordenados. O processo que leva a esta transição de fase é do tipo percolação e é fortemente dependente das inomogeneidades meso e macroscópicas do sistema supercondutor. A Figura 2.3 ilustra a transição resistiva.

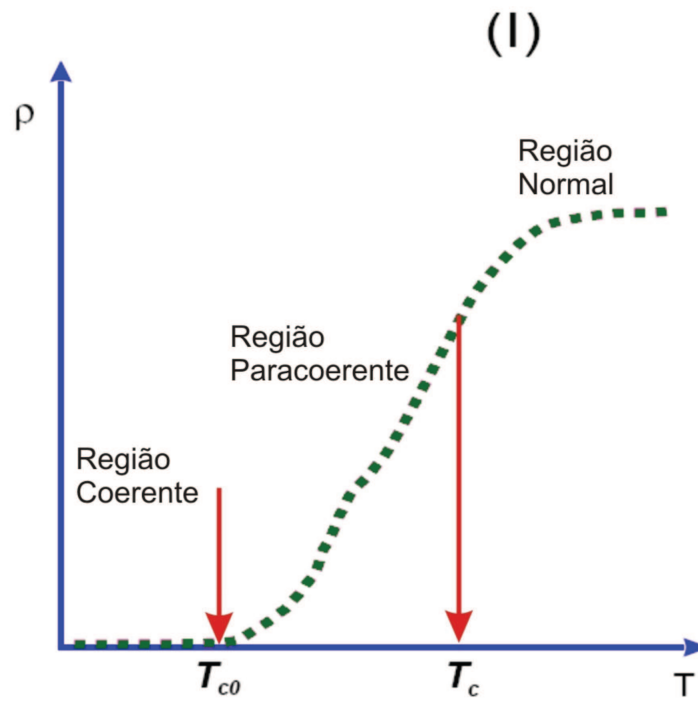


Figura 2.3: Transição resistiva em função da temperatura. Neste gráfico são mostradas as fases coerente e para-coerente [47].

Capítulo 3

Procedimento Experimental e Caracterização das Amostras

3.1 Medidas de Transporte Eletrônico

O procedimento de medida de transporte eletrônico consiste em preparar os contatos elétricos (3.1.1), colocar a amostra no sistema criogênico (3.1.3), e efetuar a medida propriamente dita, onde um dos principais componentes é o resistômetro diferencial (3.1.2) . Na sequência será feito uma breve descrição de cada etapa.

3.1.1 Contatos Elétricos

Mesmo um pequeno intervalo de tempo em que a amostra fica em contato com o ar, é suficiente para formar uma camada de óxido na superfície da amostra que é um isolante elétrico. Para minimizar esse efeito, pintamos quatro faixas de tinta prata e levamos ao forno por 4 horas a 450°C para que a prata seja curada, permitindo contatos de boa qualidade. Com este proce-

dimento, espera-se que as resistências de contato estejam abaixo de $1\ \Omega$, atestando assim a boa qualidade dos contatos elétricos. A próxima etapa é fixar a amostra com resina em uma fina placa (normalmente de cobre), tomando o cuidado para que a amostra seja isolada eletricamente mas não termicamente. E em seguida é fixado 4 fios de cobre previamente preparados que serão ligados ao barramento da cana de medidas, para implementação do método de 4 pontas.

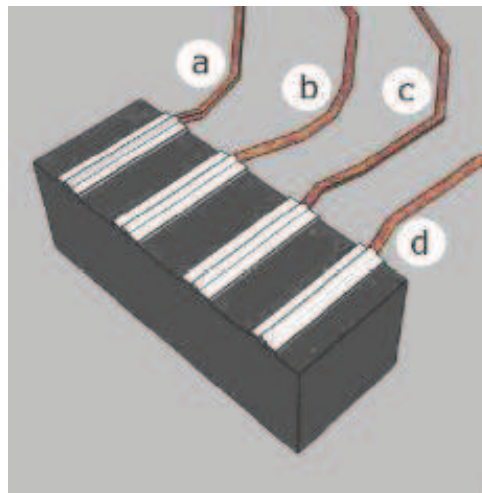


Figura 3.1: Disposição dos contatos elétricos de tinta prata em uma amostra supercondutora típica. Os contatos *a* e *d* destinam-se à aplicação de corrente elétrica, enquanto que os contatos *b* e *c*, às medidas de tensão [62].

Com os filmes depositados, a amostra é levada ao forno para a cura dos contatos a $450\ ^\circ\text{C}$, em fluxo de oxigênio, durante quatro horas.

3.1.2 Resistômetro Diferencial

O aparato experimental envolvido nas medidas de resistividade elétrica é constituído, principalmente, por um resistômetro diferencial e uma cana de medidas imersa em um criostato. Como tais medidas foram feitas utilizando-se corrente alternada, a técnica de medida é conhecida como técnica de corrente AC. Com este equipamento, obtém-se um sinal de voltagem amplificado de até 10^9 vezes, ideal para medidas de materiais em que os sinais são muito pequenos. O sistema criogênico utilizado no experimento será descrito na próxima seção.

Nesta técnica, é utilizado um resistômetro diferencial, o qual é um equipamento destinado a medir variações de resistência elétrica de amostras supercondutoras, com valores entre, aproximadamente, $10 \mu\Omega$ e 100Ω . As medidas de variações de resistência elétrica são realizadas através da utilização de uma fonte de corrente alternada e de um amplificador. Faz-se passar uma corrente pela amostra e mede-se a queda de tensão na mesma. Como a resistividade do material é muito pequena, tem-se a necessidade de se obter ganhos muito elevados. Isto é obtido através de um amplificador que utiliza a técnica de detecção síncrona de sinais, pois o sistema possui em si um amplificador “*lock-in*” de fase fixa. O termo diferencial indica que o aparelho, através da subtração de um sinal de mesma fase, consegue anular o valor absoluto da resistência elétrica da amostra em teste, e então amplificar, com um ganho alto, apenas as variações de resistência elétrica da amostra, causadas pelas variações de temperatura. Desta forma, com este aparelho, podem-se medir variações de resistência elétrica da ordem de fração de $\mu\Omega$. Como a leitura dos sinais feita pelo “*lock-in*” é realizada nas mesmas frequências e fase do sinal de referência, obtém-se uma melhoria significativa na relação sinal/ruído. O resistômetro diferencial descrito acima está representado esquematicamente na Figura 3.2.

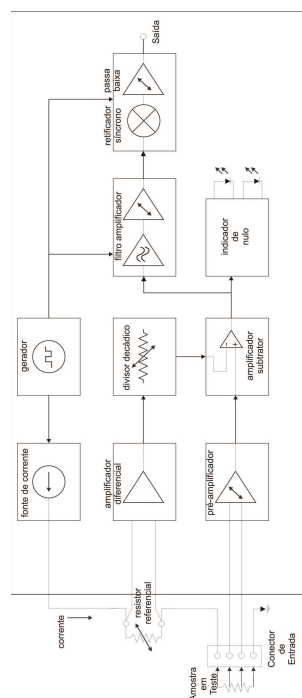


Figura 3.2: Esquema de funcionamento do resistômetro diferencial utilizado nas medidas de transporte eletrônico.

3.1.3 Sistema Criogênico

Para ocorrer a transição normal supercondutora, é necessário que a amostra seja colocada num ambiente resfriado, e que na medida do possível a temperatura da amostra seja variada lentamente. Para isso, é utilizado um sistema de criogênia constituído de um vaso de dewar de vidro e, que é preenchido de nitrogênio líquido. No interior do *dewar* é colocada uma cana de medidas (Figuras 3.3 e 3.4), onde ficam localizados a amostra, o termômetro e o aquecedor. Todos estes itens estão em um porta-amostra feito integralmente de cobre. O porta-amostra consiste de duas placas retangulares, encaixadas por meio de parafusos, e é envolto por um cilindro de cobre, utilizado para homogeneizar a temperatura. No interior do porta-amostra é feito vácuo, para que possa em seguida selar hermeticamente. O criostato e suas principais características estão ilustrados nas Figura 3.3 e 3.4.

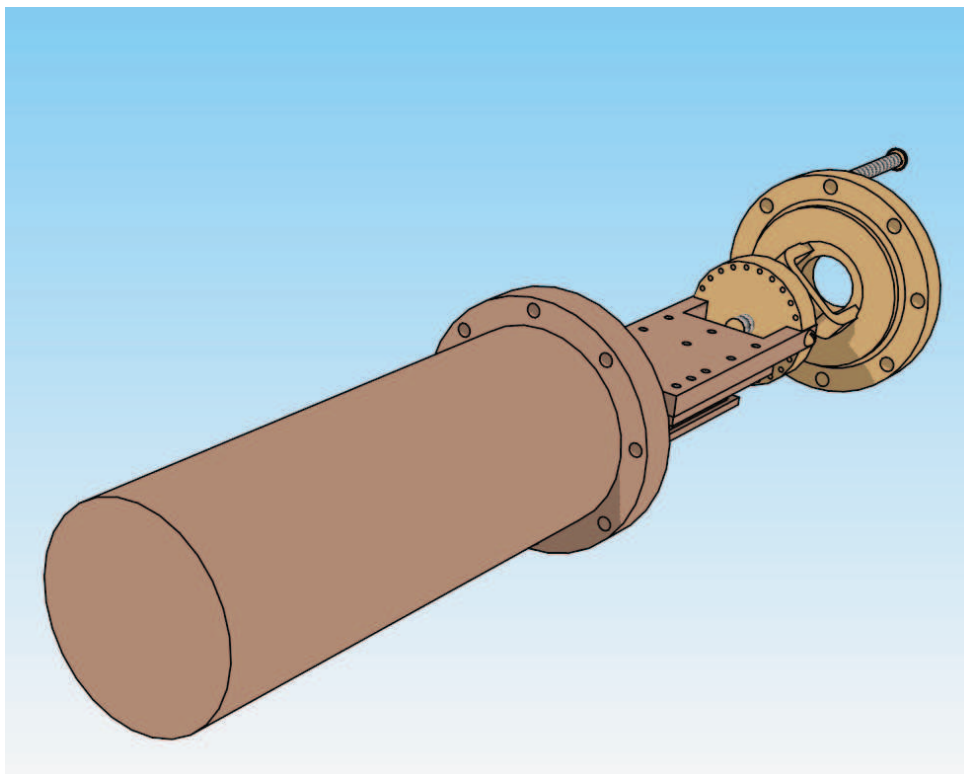


Figura 3.3: Vista parcial da cana de medidas [62].

O termômetro utilizado neste experimento é uma resistência de platina da Rosemount (PT-

100, item 5 da Figura 3.4), e está localizado no interior do porta-amostra (item 6). Ele possui uma resistência elétrica de aproximadamente $110\ \Omega$, em temperatura de $273\ K$. O termômetro foi devidamente calibrado para funcionar na faixa de temperatura entre 60 e $300\ K$, e com uma precisão relativa de 1 a 2 milésimos de Kelvin.

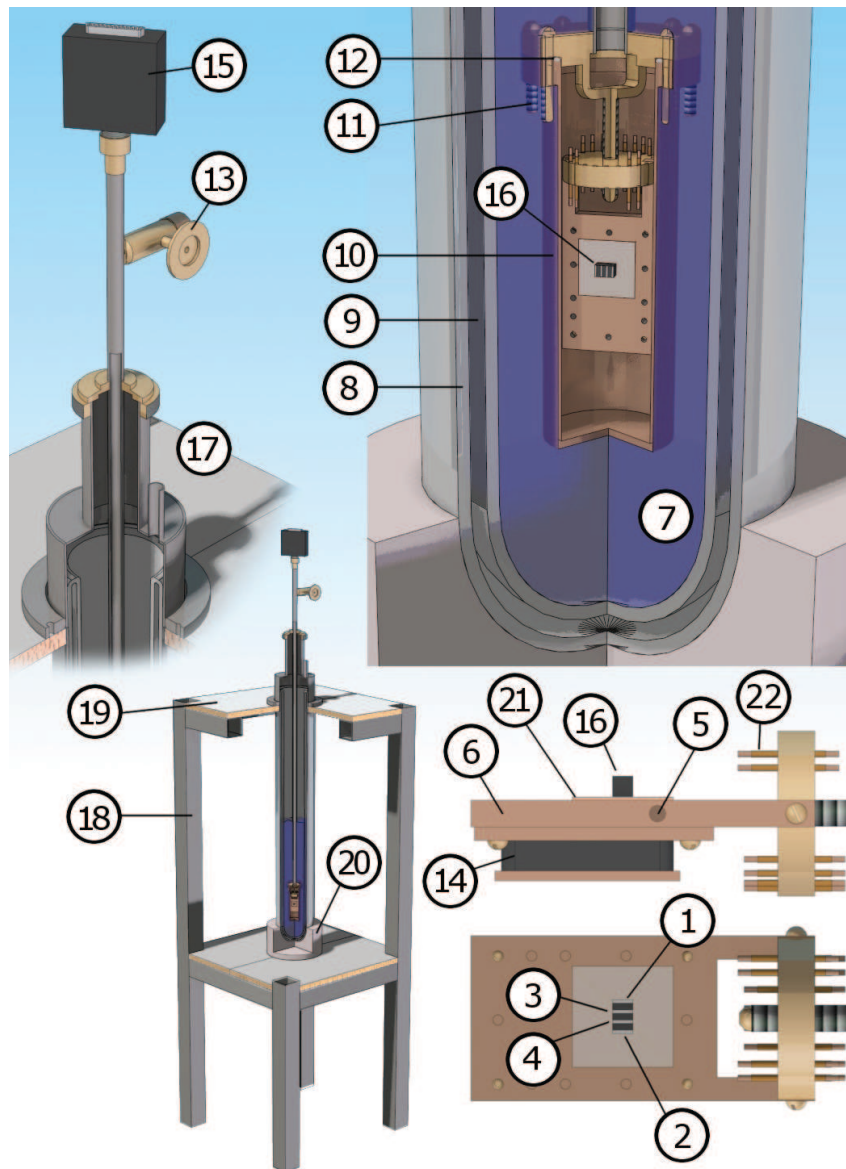


Figura 3.4: Principais componentes do criostato e da cana de medidas: 1) contato i+; 2) contato i-; 3) contato v+; 4) contato v-; 5) termômetro de platina; 6) placa de cobre; 7) nitrogênio líquido; 8) dewar; 9) espaço evacuado; 10) cápsula de proteção; 11) parafusos de latão; 12) anel de índio; 13) válvula para bomba de vácuo; 14) aquecedor; 15) conector LPT; 16) amostra; 17) entrada de nitrogênio; 18) esquadria de suporte; 19) tampo de compensado; 20) base de apoio de nylon; 21) placa de cobre recoberta com papel e 22) pinos para soldagem dos fios [62].

Para o controle de temperatura, foi utilizado um aquecedor formado por um enrolamento de

Ni-Cr, com uma resistência elétrica de $30 - 40 \, \Omega$. Este enrolamento está situado no verso do porta-amostra, e o seu controle de temperatura é realizado através da passagem de uma corrente elétrica, que gera uma dissipação térmica. Com um gerador de rampa, que está conectado ao aquecedor, pode-se controlar a taxa de variação de temperatura, podendo-se assim aumentar ou diminuir a potência dissipada do sistema. Este procedimento possibilita variações de temperatura com taxa de até $1 \, K/h$, a qual é fundamental para medidas na região da transição resistiva normal-supercondutora.

3.1.4 Procedimento de Medida

Todas as medidas de resistividade elétrica foram realizadas em campo nulo, utilizando diversas densidades de corrente. O procedimento de medida, consiste primeiramente em obter o valor da resistividade elétrica da amostra em temperatura ambiente, para que se possa efetuar a análise que será descrita no item 4.2.2. Esse valor é obtido através da relação

$$\rho = \frac{V}{I} \frac{A}{L}, \quad (3.1)$$

em que I é a corrente elétrica, V é a diferença de potencial, A é a área da seção transversal da amostra e L o caminho elétrico entre os contatos de tensão.

Obtendo a resistividade em temperatura ambiente, o próximo passo é obter os valores da resistividade em função da temperatura ($R \times T$). Para isso é necessário resfriar a amostra, através da imersão da cana de medidas em nitrogênio líquido (Figura 3.10-7). Neste primeiro momento, os dados obtidos (descida) não são precisos, pelo fato de não ser possível controlar o decaimento da temperatura. Após ocorrer a transição normal-supercondutora, e o sistema se estabilizar, o que ocorre em temperaturas abaixo de T_C . Pode-se fazer a medida com mais precisão, que é feita com elevação da temperatura. A precisão da medida depende da taxa de

variação de temperatura, principalmente na região da transição normal-supercondutora. Portanto, na região da transição, as medidas são realizadas com taxas menores do que 3 K/h . Com esta taxa, obtêm-se pontos experimentais a cada $0,01\text{ K}$. Este procedimento garante uma alta densidade de pontos, facilitando assim a análise numérica dos dados.

Após o cálculo da resistividade, em temperatura ambiente, adota-se o seguinte procedimento. A amostra é resfriada, até valores de temperatura abaixo da temperatura crítica T_C , aplicando-se a corrente elétrica desejada. Então, a medida é iniciada com a temperatura em elevação. A precisão da medida depende da taxa de variação de temperatura, principalmente na região da transição normal-supercondutora. Portanto, na região da transição, as medidas são realizadas com taxas menores do que 3 K/h . Com esta taxa, obtêm-se pontos experimentais a cada $0,01\text{ K}$. Este procedimento garante uma alta densidade de pontos, facilitando assim a análise numérica dos dados. Em um microcomputador são armazenados os pontos obtidos, ou seja, suas coordenadas, resistividade elétrica e temperatura. O programa utilizado, lê e registra os pontos medidos num arquivo de dados com duas colunas: uma para a temperatura e outra para a resistividade, em valores arbitrários. A comunicação do sistema com o computador é feita através de uma interface GPIB (General Purpose Interface Bus). Um esquema geral do sistema utilizado nas medidas de transporte está representado na Figura 3.5.

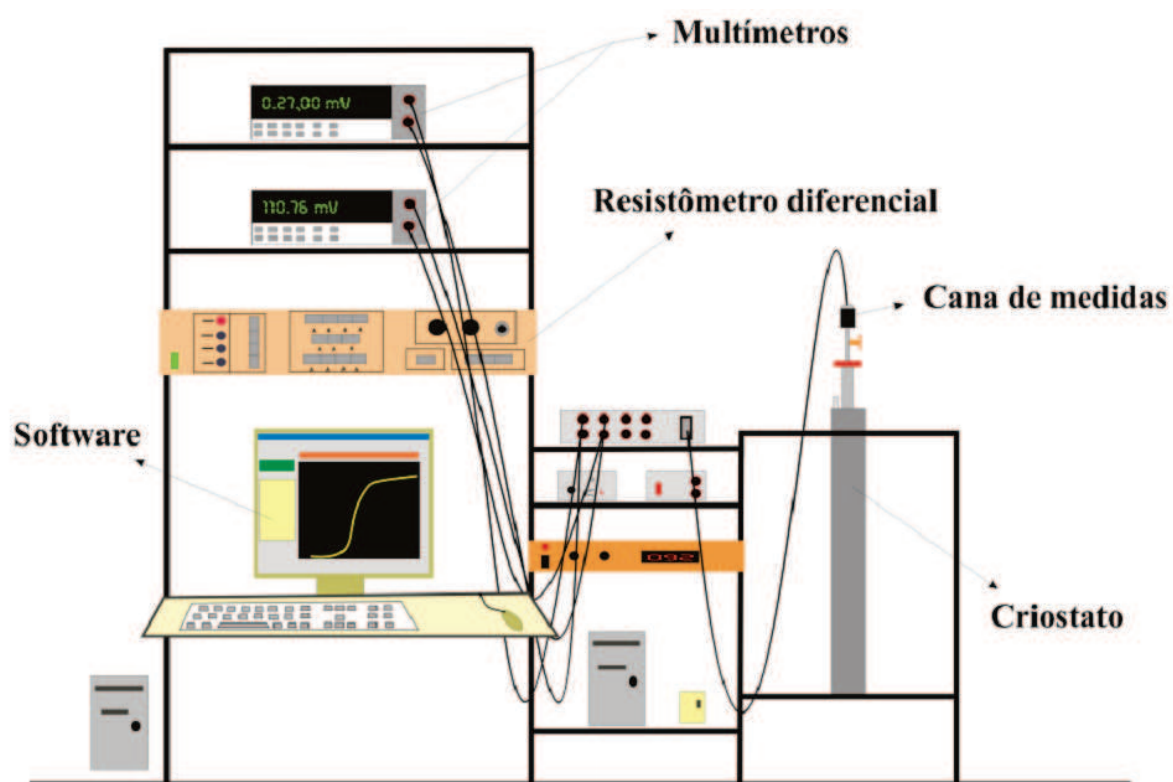


Figura 3.5: Esquema experimental para medida de resistividade elétrica em função da temperatura [63].

Capítulo 4

Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica em Amostras Policristalinas de



4.1 Introdução

Neste capítulo é apresentado um estudo dos efeitos das flutuações térmicas na condutividade elétrica nas vizinhanças da transição normal-supercondutora de amostras policristalinas com base em $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Nosso objetivo principal é o de obter informações sobre a natureza da supressão do estado supercondutor pela adição do Praseodímio no sistema $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [46, 64]. Antes do estudo da fenomenologia crítica envolvendo estes materiais, será feita uma breve descrição do método utilizado na análise dos resultados experimentais. Utilizando esta análise será possível obter também as informações dos efeitos da granularidade a nível microscópico e mesoscópico sobre os respectivos regimes em leis de potência [65, 66].

4.2 Método de Análise das Flutuações

4.2.1 Flutuações na Fase Normal

Os efeitos das flutuações térmicas sobre a condutividade são obtidos a partir dos dados experimentais mediante a diferença:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R, \quad (4.1)$$

onde σ é o inverso da resistividade elétrica medida ($1/\rho$) e σ_R é o inverso da resistividade regular ($1/\rho_R$), cuja obtenção está descrita na próxima seção.

4.2.2 Determinação da Condutividade Regular

A condutividade regular σ_R é determinada a partir da extrapolação do comportamento linear apresentado pela resistividade em altas temperaturas, e pode ser expressada como:

$$\sigma_R = \frac{1}{\rho_R}, \quad (4.2)$$

onde

$$\rho_R = \rho_0 + \frac{d\rho_R}{dT}T. \quad (4.3)$$

As constantes ρ_0 e $\frac{d\rho_R}{dT}$ são determinadas a partir do ajuste linear do comportamento da resistividade em altas temperaturas, em um intervalo de 150 a 300 K, aproximadamente. A Figura 4.1 ilustra o ajuste linear que permite a determinação destas constantes.

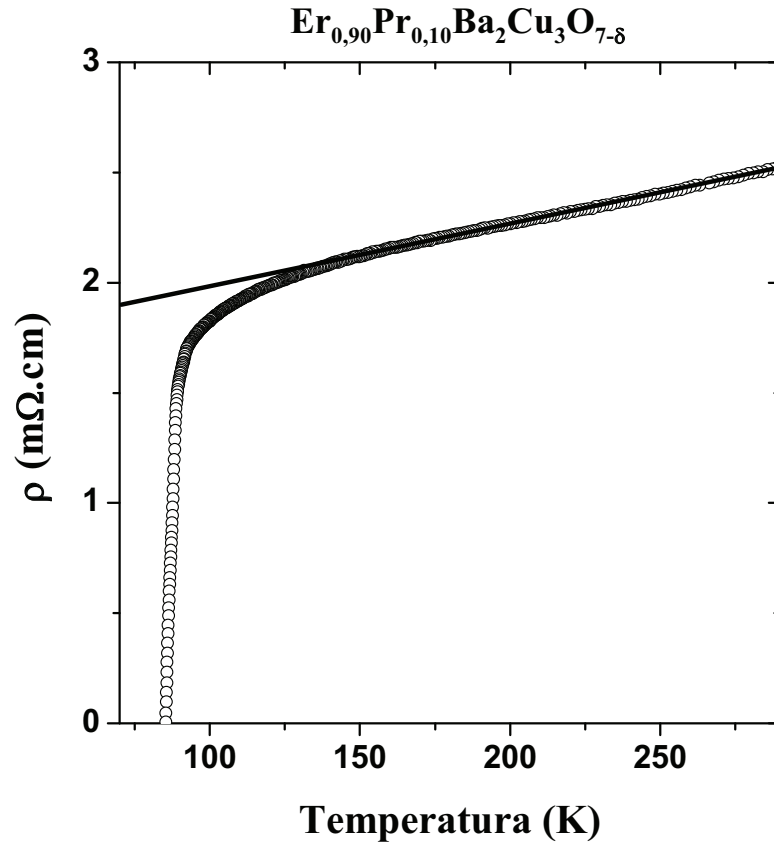


Figura 4.1: Extrapolação do comportamento linear da resistividade elétrica em altas temperaturas para a amostra $Er_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

4.2.3 Análise da Contribuição das Flutuações à Condutividade

Os resultados experimentais são analisados a partir da suposição de que a contribuição das flutuações à condutividade, nas proximidades de T_C , diverge segundo uma lei de potência da forma:

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{-\lambda}, \quad (4.4)$$

onde A é uma constante, $\varepsilon = (T - T_C)/T_C$ é a temperatura reduzida e λ é o expoente crítico.

Em analogia com o método de Kouvel-Fischer [68], para a análise de fenômenos críticos, determina-se a derivada logarítmica do excesso de condutividade em relação à temperatura.

Assim, define-se:

$$\chi_\sigma = -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma) = -\frac{1}{\Delta\sigma} \frac{\Delta\sigma}{dT}. \quad (4.5)$$

Substituindo a expressão (4.4) na equação (4.5) e calculando a derivada, obtemos:

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda}(T - T_C). \quad (4.6)$$

Portanto, a simples identificação de um comportamento linear em um gráfico $1/\chi_\sigma$ em função da temperatura permite que sejam identificados simultaneamente a temperatura crítica T_C e o respectivo expoente crítico λ .

4.3 Transição Resistiva em Campo Nulo

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas com quatro correntes elétricas distintas: 5, 10, 15 e 50 mA. Para as amostras utilizadas, devido a sua geometria, isto equivale a densidades de correntes J de aproximadamente 30 mA/cm², 60 mA/cm², 90 mA/cm² e 300 mA/cm², respectivamente. As Figuras 4.2(a) e 4.3(a) mostram a resistividade em função da temperatura para as amostras $x = 0,00$, $x = 0,05$ e $x = 0,10$. Nestas figuras, pode-se observar claramente o efeito da dopagem do Pr sobre o sistema $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nas proximidades da transição normal-supercondutora.

As Figuras 4.2 (a) e 4.3 (a) mostram a transição resistiva normal-supercondutora em torno de T_C para três amostras de $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: $x = 0,00$ (círculos abertos), $x = 0,05$ (círculos fechados) e $x = 0,10$ (círculos fechados). As medidas de resistividade elétrica foram realizadas com uma densidade de corrente de aproximadamente $J = 60 \text{ mA/cm}^2$. A resistividade em temperatura ambiente é de $\rho(300 \text{ K}) = 3,3 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ para $x = 0,00$, $6,0 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ para $x = 0,05$ e $2,4 \text{ m}\Omega.\text{cm}$ para $x = 0,10$. Os dados mostrados nas respectivas figuras foram normalizados em uma temperatura de 95 K. Também, a resistividade em função da temperatura

apresenta comportamento linear (metálico) em altas temperaturas (não mostrado).

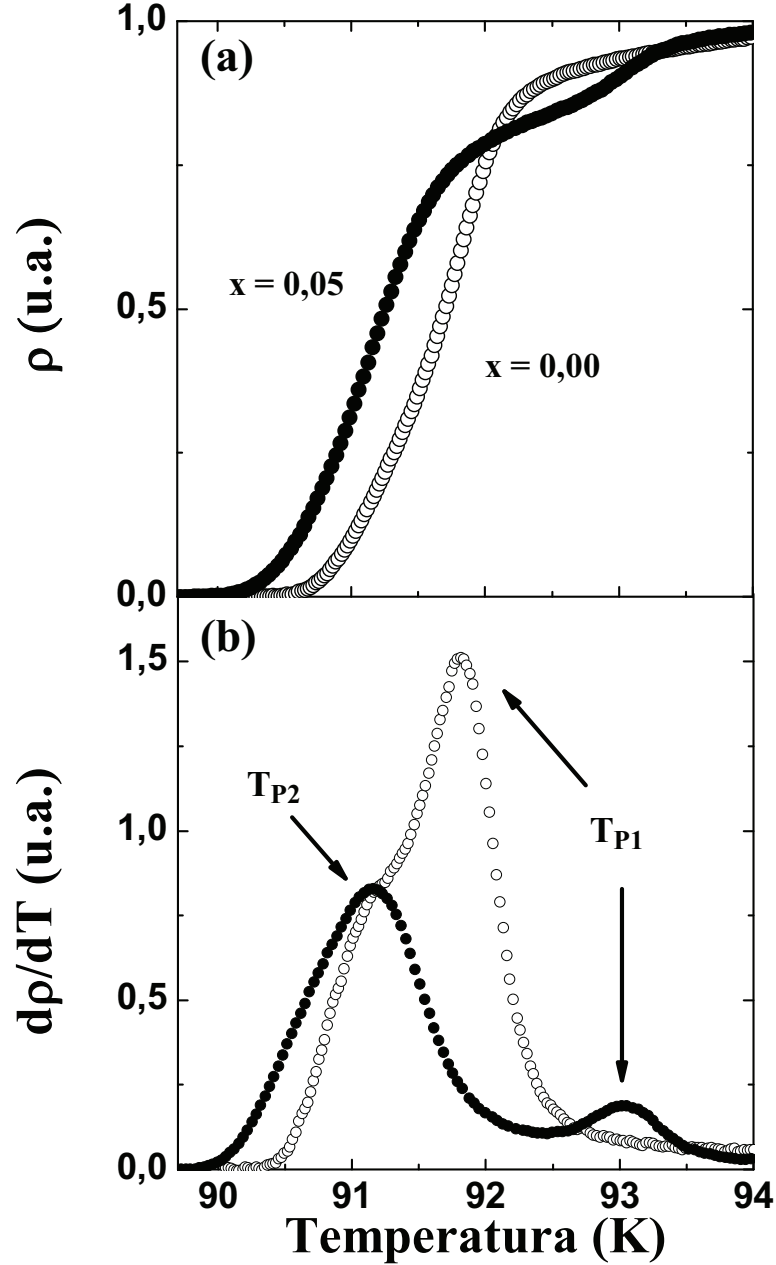


Figura 4.2: (a) Resistividade em função da temperatura e (b) derivada da resistividade em função da temperatura nas proximidades da temperatura crítica para amostras policristalinas com base em $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,00$ e $x = 0,05$). As temperaturas críticas T_{P1} e T_{P2} correspondem, aproximadamente as transições de pareamento intragrão. A densidade de corrente utilizada nesta medida foi de aproximadamente 60 mA/cm^2 .

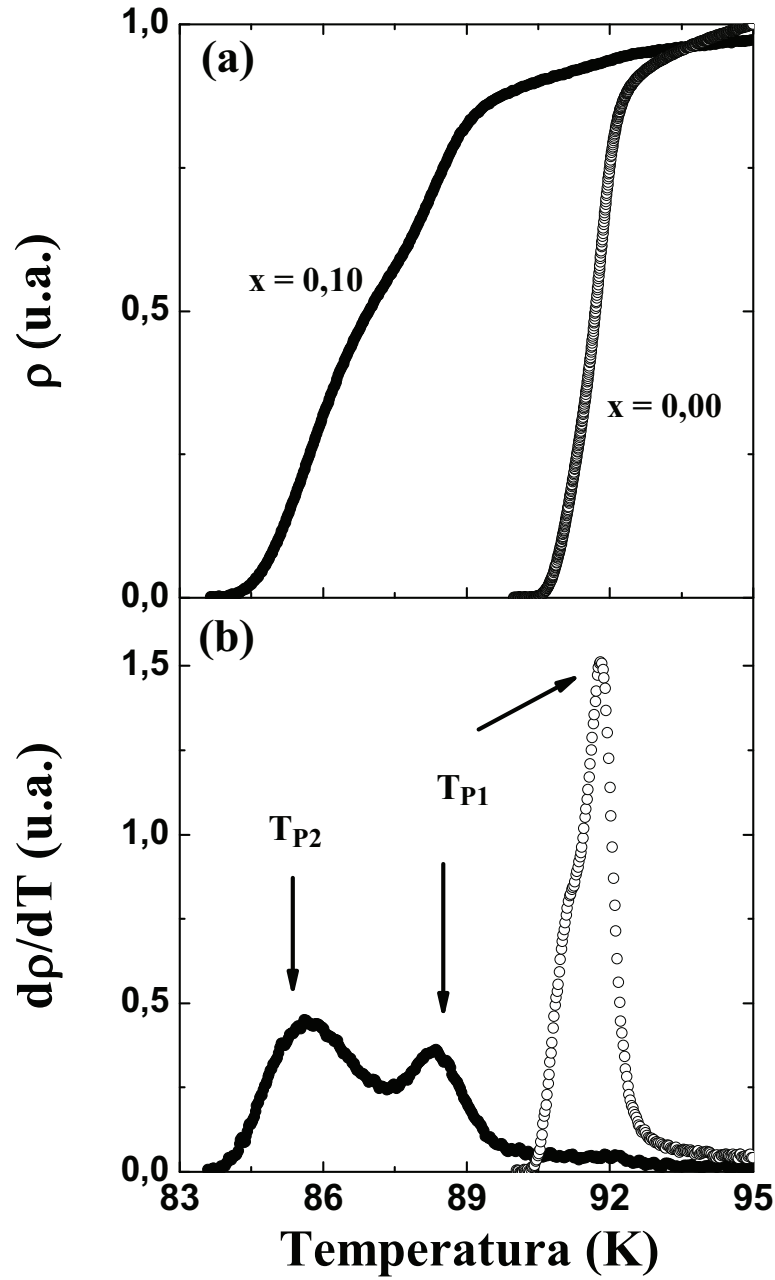


Figura 4.3: (a) Resistividade em função da temperatura e (b) derivada da resistividade em função da temperatura nas proximidades da temperatura crítica para amostras policristalinas com base em $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0.00$ e $x = 0.10$). As temperaturas críticas T_{P1} e T_{P2} correspondem, aproximadamente as transições de pareamento intragrão. A densidade de corrente utilizada nesta medida foi de aproximadamente 60 mA/cm^2 .

Nas Figuras 4.2(b) e 4.3(b) são mostrados $d\rho/dT$ em função da temperatura em torno da temperatura crítica. Para as amostras dopadas, os gráficos de $d\rho/dT$ em função da temperatura apresentam dois máximos denotados por T_{P1} e T_{P2} . Estes dois picos estão associados com o

desdobramento da transição de pareamento. Os máximos T_{P1} e T_{P2} correspondem aproximadamente as temperaturas críticas de pareamento T_{C1} e T_{C2} , respectivamente. T_{P1} é aproximadamente 91,8 K para a amostra $x = 0,00$, 93,0 K para $x = 0,05$ e 88,2 K para $x = 0,10$. Por outro lado, T_{P2} é cerca de 91,2 K para a amostra $x = 0,05$ e 85,6 K para $x = 0,10$. Estes resultados dão indício que existe duas transições de pareamento e que a transição intragrão ocorre em duas etapas separadas por um intervalo de temperatura de aproximadamente 1,8 K para amostra $x = 0,05$ e cerca de 4 K para a amostra com concentração $x = 0,10$. É interessante notar que para baixas concentrações de Praseodímio ($x = 0,05$), o valor de T_{P1} é maior do que para a amostra pura. Este efeito também foi observado para amostras dopadas com Cério [67]. A partir das Figuras 4.2 e 4.3, pode ser observado que a substituição de 10 % de Pr nos sítios do Er causaram um forte descréscimo na temperatura de transição supercondutora, e também um alargamento significativo na transição resistiva (10 % a 90 % da transição), de aproximadamente 2 K para a amostra $x = 0,00$ e 6 K para a concentração $x = 0,10$.

Como foi exposto nas seções 1.8, 2.4 e 2.5, a transição resistiva de materiais supercondutores, em que a granularidade é importante, pode ser descrita como um processo em duas etapas: transição intragranular e transição intergranular ou de coerência. Na primeira etapa ocorre uma transição de fase de segunda ordem correspondente ao estabelecimento do estado supercondutor no "bulk". A temperatura crítica T_C corresponde aproximadamente à temperatura T_P , máximo principal da derivada. A temperatura T_P é um parâmetro útil e permite delimitar dois regimes distintos: acima de T_P e próximo ao estado de resistência nula T_{C0} . Acima de T_P , têm-se as flutuações na fase normal enquanto que próximo de T_{C0} , têm-se o regime dominado pela granularidade a nível mesoscópico. Imediatamente abaixo da temperatura crítica, o sistema pode ser visualizado como um conjunto de ilhas supercondutoras. A segunda etapa da transição ocorre abaixo de T_P , geralmente associado a presença de um pico secundário em $d\rho/dT$. Em amostras em que a desordem é extrema, este pico é bem pronunciado. Para amostras em que a desordem é fraca, têm-se um leve arredondamento em $d\rho/dT$ próximo a T_{C0} . Este segundo regime está relacionado a um processo do tipo percolativo que ocorre entre as ilhas supercondutoras, o qual

é fortemente dependente das inomogeneidades que estão sempre presentes em sistemas do tipo REBaCuO. A este segundo regime (intergranular) estão associados parâmetros críticos distintos daqueles que caracterizam a transição acima de T_C .

Tabela 4.1: Transições de Pareamento para as diferentes amostras.

Pr	$x = 0,00$	$x = 0,05$	$x = 0,10$
$T_{P1}(K)$	91,8 K	93,0 K	88,2 K
$T_{P2}(K)$	-	91,2 K	85,6 K

Os gráficos da derivada da resistividade $d\rho/dT$ em função da temperatura, mostrados nas Figuras 4.2(b) e 4.3(b), apresentam dois máximos, denotados por T_{P1} e T_{P2} (Tabela 4.1). Estes dois picos serão associados mais tarde com o desdobramento da temperatura de pareamento. Pois, os dois máximos correspondem aproximadamente as temperaturas críticas de pareamento T_{C1} e T_{C2} , respectivamente.

4.4 Flutuações Críticas e Gaussianas

Na Figura 4.4 é mostrada a transição resistiva da amostra $x = 0,00$. A medida foi realizada com uma densidade de corrente $J = 60 \text{ mA/cm}^2$. Na Figura 4.4 estão traçados (a) $d\rho/dT$ e (b) χ_σ^{-1} em função da temperatura (nos mesmos intervalos de temperatura) em torno da temperatura crítica T_C . Na Figura 4.4(a) o máximo principal da derivada, é denotado por T_{P1} . Acima de T_{P1} , têm-se a contribuição das flutuações na fase normal, enquanto que abaixo de T_{P1} , próximo ao estado de resistência nula (T_{C0}) têm-se o regime dominado pela granularidade mesoscópica. Abaixo de T_{P1} , pode-se também observar a presença de um pico secundário (ou uma assimetria) em $d\rho/dT$. Tal pico, que é um indicativo de que a transição é um processo em duas etapas, ocorre sistematicamente em amostras policristalinas, e está associado com a granularidade mesoscópica ou macroscópica.

Na Figura 4.4(b) são mostrados comportamentos lineares, obtidos a partir de ajustes da

Equação (4.6). Esses comportamentos, representam regimes de flutuações bem definidos, preditos pela teoria, e indexados pelos respectivos valores dos expoentes críticos λ e s . Nas vizinhanças imediatas acima de T_{P1} , pode-se identificar o regime de flutuação assintótico genuinamente crítico precursor de uma transição fracamente de primeira ordem dado por $\lambda_{(P1)}^{(b)} \approx 0,16$. A extrapolação deste regime para o eixo de temperatura fornece um valor de aproximadamente 92,1 K. Acima deste regime, um outro regime de flutuações genuinamente críticas é observado. Este regime é previsto pelo modelo 3D-XY, e dado pelo expoente $\lambda_{(P1)}^{(a)} \approx 0,35$. O referido regime foi primeiramente observado em amostras policristalinas [64] e em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [64], em um intervalo de temperatura de aproximadamente 1 K.

Próximo ao estado de resistência nula, as flutuações na condutividade podem ser descritas por uma outra lei de potência, dada pela equação $\Delta\sigma \propto (T - T_{C0})^{-s}$, com expoente $s = 2,9 \pm 0,3$. O quadro inserido na Figura 4.4(b) mostra uma visão expandida do regime assintótico da transição de coerência crítica. Este regime é interpretado como sendo intrinsicamente relacionado a granularidade à nível mesoscópico. Quando a desordem em nível mesoscópico é dominante, as flutuações da condutividade próximo ao estado de resistência zero deve divergir com um expoente grande ($s \approx 3,0$) [25]. O valor de s foi também observado em amostras granulares preparadas artificialmente [69] e em cerâmicas policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [46, 72].

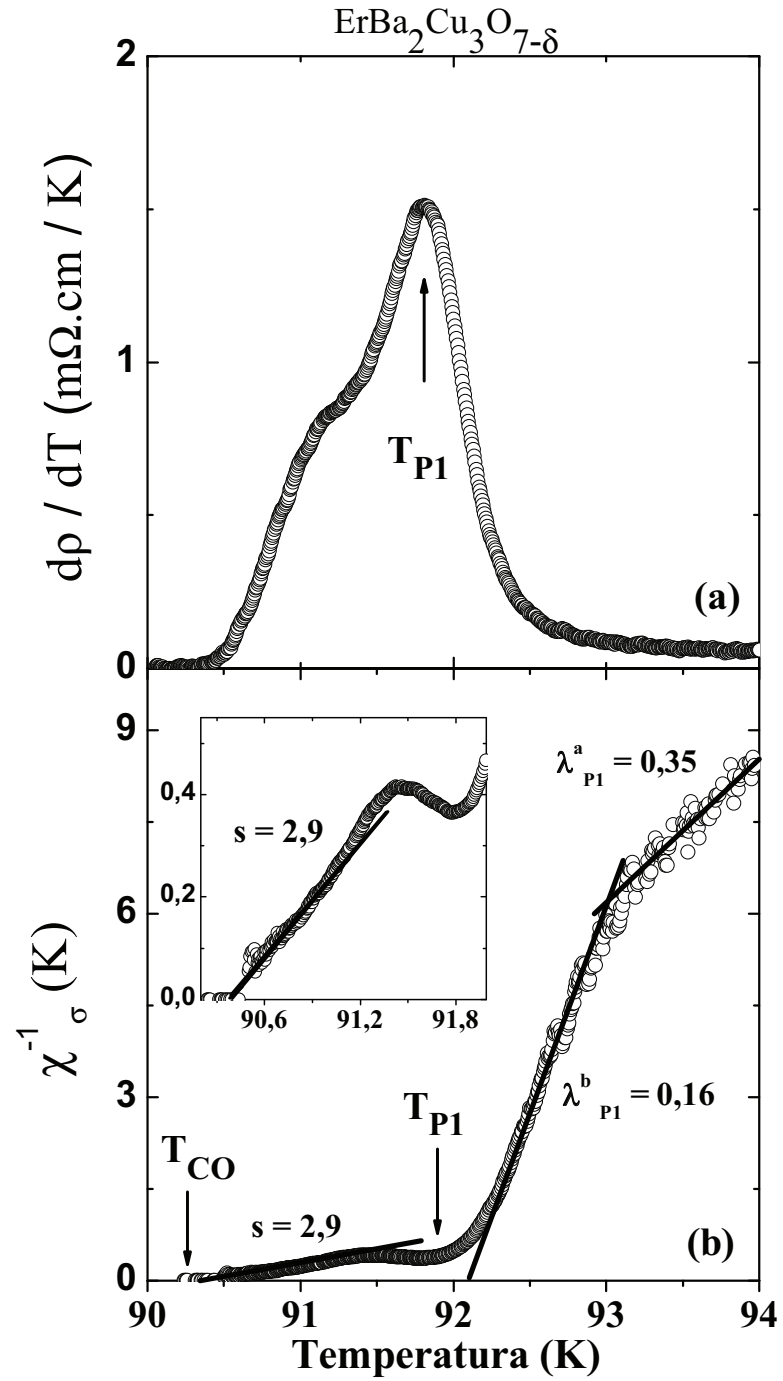


Figura 4.4: As Figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $ErBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na Figura (a) é mostrado $d\rho/dT$ em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6). O quadro inserido em (b) mostra uma visão expandida do regime assintótico correspondente a transição de coerência.

A Figura 4.5 mostra a transição resistiva da amostra $Er_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na Figura

4.5(a) é apresentada a curva da derivada da resistividade em função da temperatura enquanto que na Figura 4.5(b) é apresentada a curva de χ_σ^{-1} em função da temperatura. A medida foi realizada com uma densidade de corrente $J = 60 \text{ mA/cm}^2$. A Figura 4.5(a) destaca novamente a utilidade da derivada da resistividade em função da temperatura para magnificar detalhes da transição resistiva. O gráfico de $d\rho/dT$ em função da temperatura apresenta dois máximos, denotados por $T_{P1} \approx 93 \text{ K}$ e $T_{P2} \approx 91,2 \text{ K}$. Os dois picos estão associados com o desdobramento da transição de pareamento. Os máximos correspondem aproximadamente as temperaturas críticas de pareamento T_{P1} e T_{P2} , respectivamente. Figura 4.5(b) mostra um gráfico representativo de χ_σ^{-1} em função da temperatura no mesmo intervalo de temperatura (em torno de T_C) da Figura 4.5(a). Pode-se observar claramente na figura os segmentos em linha reta. Tais segmentos são ajustes da Equação (4.6) e representam regimes de flutuações bem definidos, preditos pela teoria e indexados pelos respectivos valores dos expoentes críticos λ e s .

Bem acima de T_{P1} , pode ser observado um regime dominado por flutuações genuinamente críticas, e indicado pelo expoente $\lambda_{P1}^a = 0,34 \pm 0,03$. O valor do expoente λ_{P1}^a é consistente com as previsões para a classe de universalidade do modelo 3D-XY [46]. Mais próximo a T_{P1} , é observado um outro regime de flutuação além do 3D-XY com um expoente $\lambda_{P1}^b = 0,15 \pm 0,03$. Este expoente pode estar representando uma transição de primeira ordem [64]. Este regime crítico foi previamente observado em amostras policristalinas e monocristalinas [64, 70]. O mesmo regime genuinamente crítico, $\lambda_{P1}^a = 0,34 \pm 0,02$, é também visível nas vizinhanças imediatamente acima da transição T_{P2} , entre as duas temperaturas T_{P1} e T_{P2} . A observação dos regimes de flutuações genuinamente críticos, e extremamente próximos, acima de T_{C1} e T_{C2} , prova que estas duas transições supercondutoras efetivamente ocorrem independentemente uma da outra e em regiões diferentes da amostra.

Novamente, próximo ao estado de resistência nula (T_{C0}), podemos observar que as flutuações na condutividade elétrica podem ser descritas por uma outra lei de potência, dada pela equação $\Delta\sigma \propto (T - T_{C0})^{-s}$, com expoente $s = 2,9 \pm 0,3$. O mesmo regime pode ser me-

lhor observado no quadro interno da Figura 4.5(b) que mostra uma visão expandida do regime assintótico da transição de coerência crítica. Este regime é interpretado como sendo intrinsecamente relacionado a granularidade à nível mesoscópico.

Os resultados obtidos para a amostra com $x = 0,05$ sugerem que a dopagem com Pr induz uma nova fase supercondutora. Um regime de flutuação genuinamente crítico no intervalo de temperatura entre T_{P1} e T_{P2} foi primeiramente observado por Barros e colaboradores, em amostras monocristalinas e policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [66, 70]. Na visão dos pesquisadores, o desdobramento da transição resistiva pode ser proveniente de uma morfologia supercondutora não convencional, resultante de uma separação de fase causada por duas estequiometrias de oxigênio bem definidas. Eles também sugerem, que apesar desta morfologia poder em princípio explicar os resultados, novos estudos devem ser desenvolvidos, utilizando principalmente técnicas microscópicas para checar os resultados.

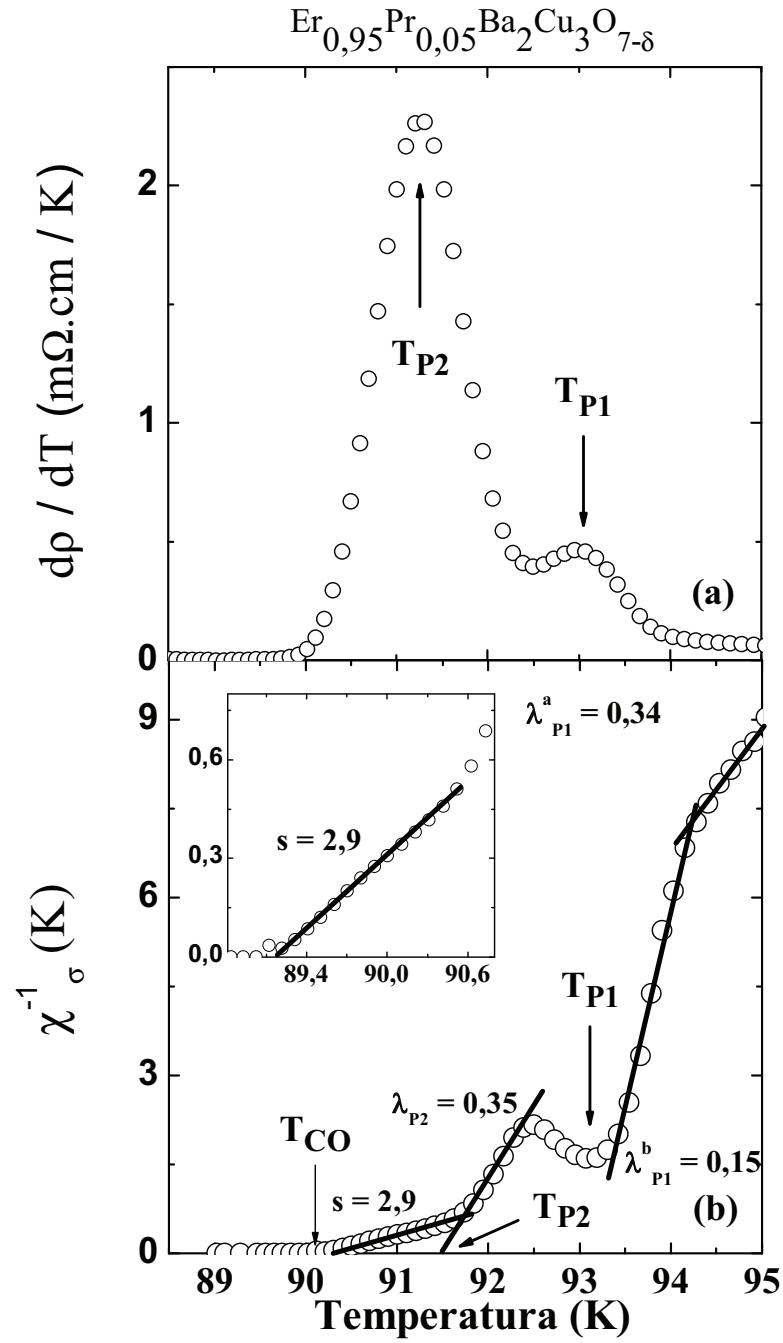


Figura 4.5: As figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Er_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura (a) é mostrado $d\rho/dT$ em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6). O quadro inserido em (b) mostra uma visão expandida do regime assintótico correspondente a transição de coerência.

A Figura 4.6 mostra a representação da curva de χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amos-

tra de $Er_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A medida foi realizada com uma densidade de corrente $J = 60 \text{ mA/cm}^2$. Acima de T_{P1} , os resultados mostram a ocorrência de um regime genuinamente crítico, com expoente $\lambda_{P1}^a = 0,32 \pm 0,01$, que é consistente com as previsões para a classe de universalidade 3D-XY. É importante salientar, que neste caso, não foi observado uma lei de escala além do 3D-XY, precursora de uma transição de fase fracamente de primeira ordem, como foi notado para amostra de $Y_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ e amostra pura. Entre T_{P1} e T_{P2} podemos claramente observar um outro regime de flutuação com expoente $\lambda_{P2}^G = 1,3 \pm 0,2$. Este expoente não corresponde a uma dimensionalidade inteira. Neste caso, supomos que as flutuações se desenvolveram num espaço de topologia fractal. De acordo com Char e Kapitulnik[48], o expoente da condutividade deverá ser escrito como $\lambda = 2 - \frac{\tilde{d}}{2}$ onde $\tilde{d}$ é a dimensão fractal das flutuações da rede. O expoente $\lambda_{P2}^G = 1,3$ é consistente com $\tilde{d} \approx \frac{4}{3}$, que é uma dimensão fractal bem conhecida de percolação da rede [71] e que corresponde a um regime de fronteira entre as geometrias 1D e 2D. Um expoente similar também foi observado em cupratos baseados em Bi [46, 45]. Também, era esperado a presença de uma lei de escala além do 3D-XY nas proximidades de T_{P1} para amostra $x = 0,10$, como foi observado para as amostras $x = 0,00$ e $x = 0,05$. O desaparecimento deste regime é claramente relacionado com o aumento da dopagem de Pr, mas, por outro lado, a dopagem de Pr não suprimiu o regime Gaussiano.

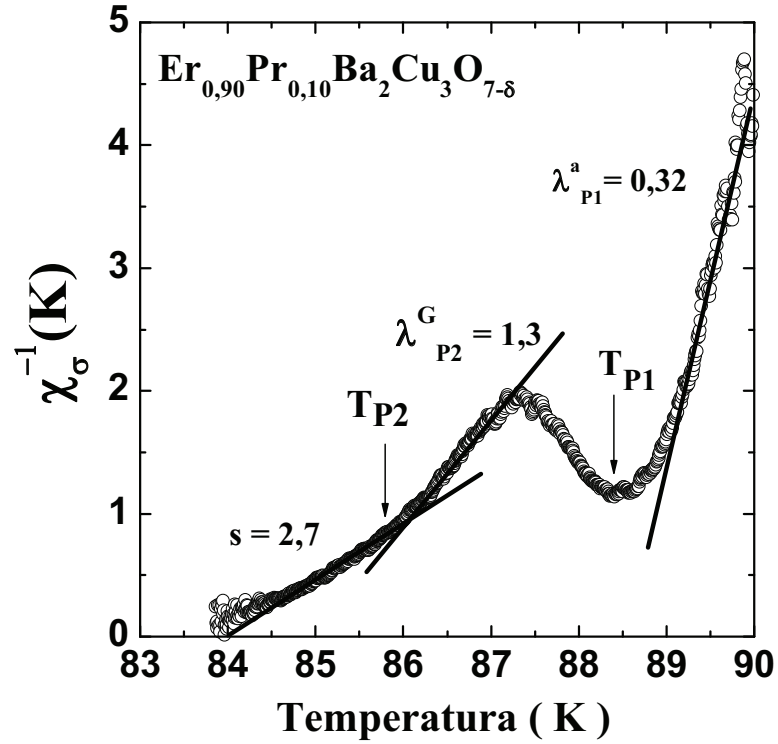


Figura 4.6: Inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra $Er_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Pode-se observar da figura que na aproximação ao estado de resistência nula, os resultados mostram um comportamento em lei de potência com expoente crítico $s = 2,7 \pm 0,1$. Este regime corresponde a uma transição de fase de um estado paracoerente para um coerente [70]. Os estudos indicaram que o acréscimo da concentração de Pr não destruiu a transição de coerência.

No gráfico da Figura 4.7 são apresentadas as curvas de χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra $x = 0,05$ para duas diferentes densidades de corrente, $J = 60 \text{ mA/cm}^2$ e $J = 600 \text{ mA/cm}^2$. Pode-se observar que os regimes λ_{P1}^b e λ_{P2} são estáveis em relação a J dentro do intervalo estudado. Esse comportamento é consistente com a interpretação de que o regime λ_{P2} observado está relacionado com a transição de pareamento intragrão. Abaixo de T_{P2} , decrescendo a temperatura em direção a T_{CO} , a resistividade apresenta dependência com a corrente. Assim, o alargamento da transição resistiva induzida pela corrente nas amostras é um efeito diretamente relacionado à granularidade mesoscópica.

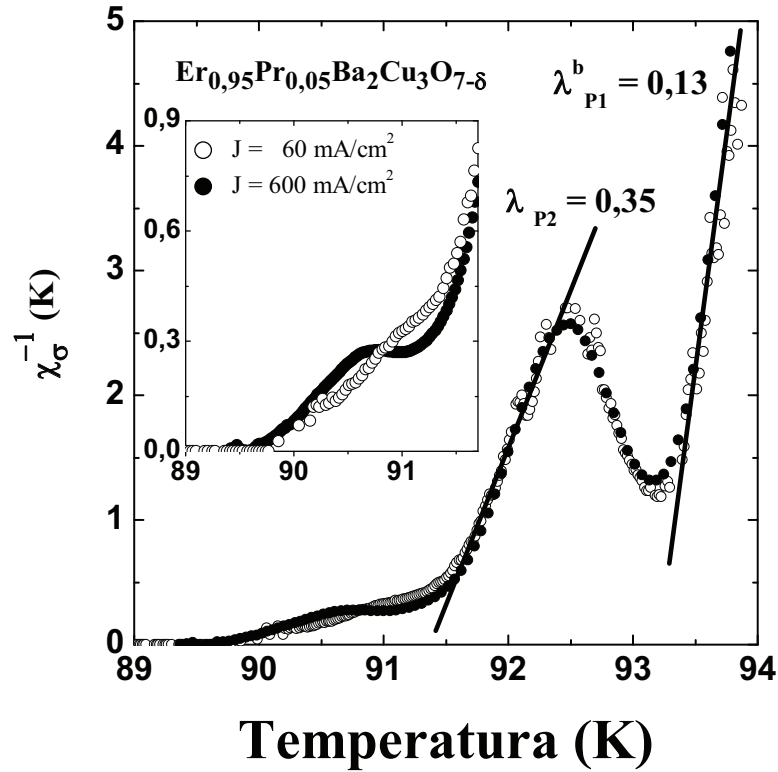


Figura 4.7: Inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra $Er_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. As densidades de corrente são $J = 60 \text{ mA/cm}^2$ e $J = 600 \text{ mA/cm}^2$.

A comparação dos resultados obtidos a partir das amostras pura e dopadas mostram que a dopagem de Pr até 10 % alterou significativamente o comportamento crítico do composto $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Dois efeitos possíveis da dopagem por Pr podem ser inferidos a partir dos experimentos. A primeira é um efeito de separação de fase, mostrado claramente nas Figuras 4.5 e 4.6, que é indicado pela presença de dois regimes genuinamente críticos. Estes regimes críticos não são afetados pelas correntes estudadas. O segundo efeito é a deterioração da supercondutividade, observada principalmente no regime crítico acima de T_{P2} . Os regimes além de 3D-XY ($\lambda \approx 0,13$), observados acima de T_{P1} para as amostras $x = 0,00$ e $x = 0,05$, não foram observados para a amostra $x = 0,10$. Ao mesmo tempo, o regime crítico 3D-XY ($\lambda \approx 0,33$) observado entre T_{P1} e T_{P2} para a amostra $x = 0,05$, também foi suprimido na amostra $x = 0,10$. Por outro lado, abaixo de T_{P2} , na fase paracoerente, não foi observado qualquer influência da dopagem de Pr sobre os expoentes críticos. Estes resultados indicam que possivelmente

a dopagem de Pr induz desordem estrutural a nível microscópico no sistema estudado.

4.5 Desdobramento da Transição de Pareamento em Outros Sistemas Supercondutores

Os resultados obtidos a partir de amostras policristalinas com base em Er, dopadas com Pr, indicaram claramente que a transição normal-supercondutora se desdobra em duas transições críticas nas temperaturas T_{P1} e T_{P2} . O mesmo desdobramento foi também observado para outras amostras policristalinas com base em $Y_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Figura 4.8), $Y_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Figura 4.9), $Ho_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Figura 4.10) e $Ho_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Figura 4.11). As temperaturas de desdobramento, $\Delta = T_{P1} - T_{P2}$, podem ser observadas na Tabela 4.2. Também, é importante salientar que a estrutura de duplo pico não apresenta mudança sob a aplicação de campos magnéticos ou quando a densidade de corrente elétrica é modificada (Figuras 4.7 e 4.8).

Tabela 4.2: Valores de temperaturas de desdobramento, para outras amostras estudadas.

	Y-Pr	Y-Ce	Ho-Pr	Ho-Ce
$\Delta(K)$	1, 0	5, 0	1, 0	1, 5

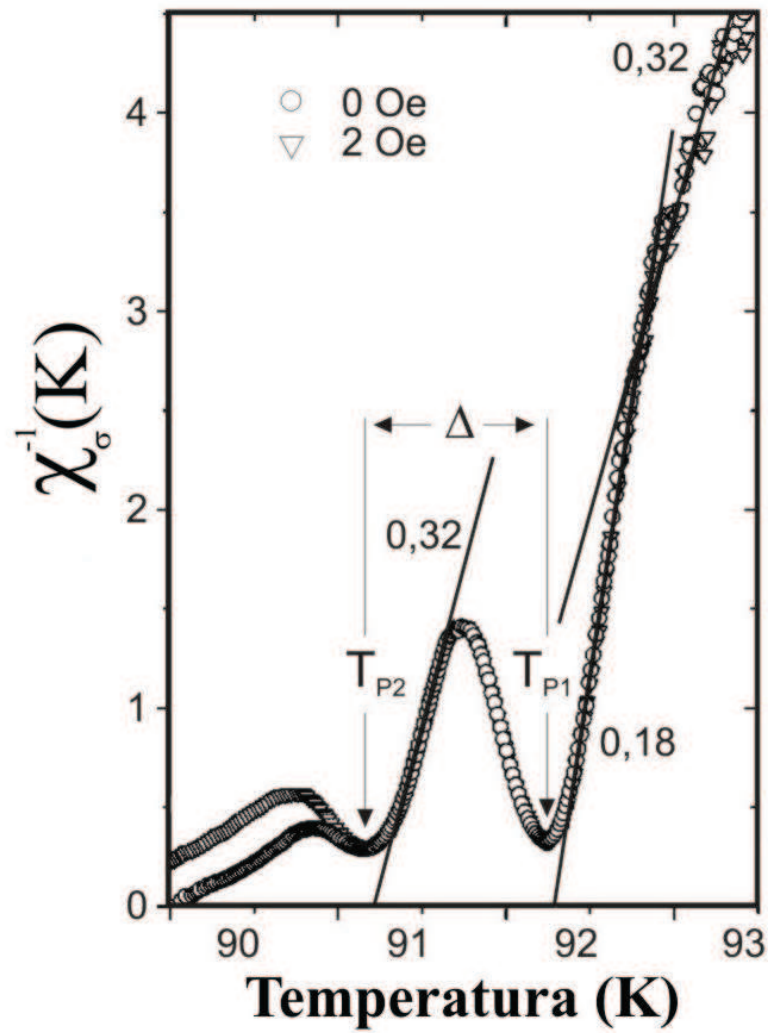


Figura 4.8: Resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Y_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, em que χ_σ^{-1} é o inverso da derivada logarítmica da condutividade. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6) [66].

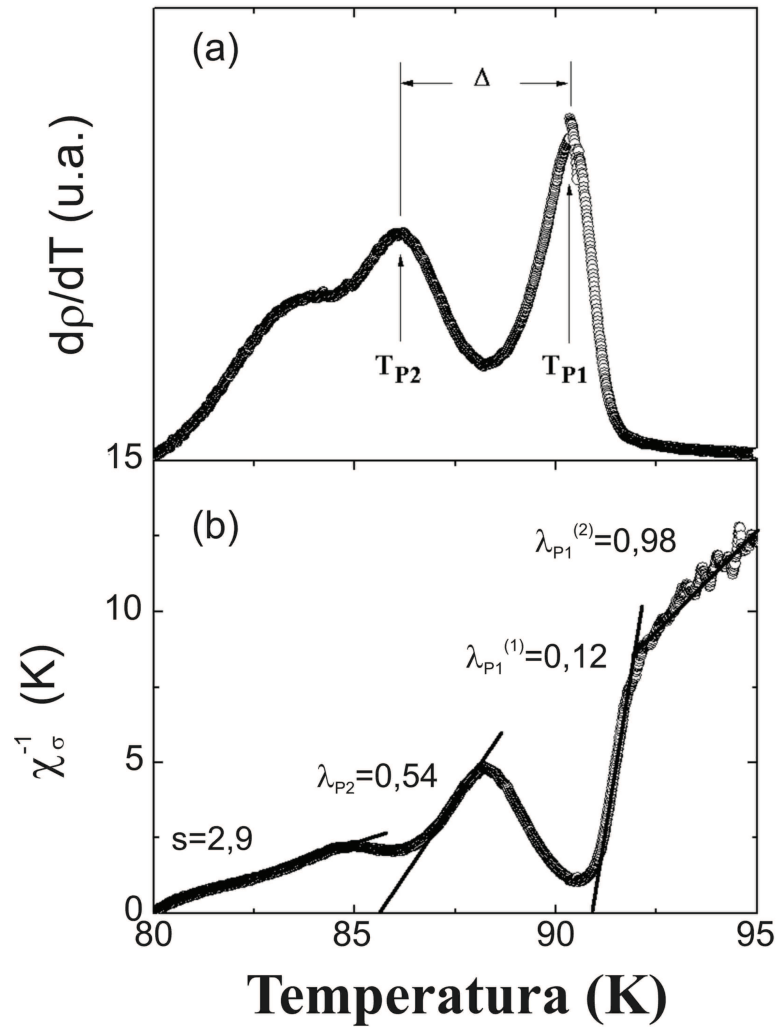


Figura 4.9: As figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Y_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura (a) é mostrado dp/dT em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6) [67].

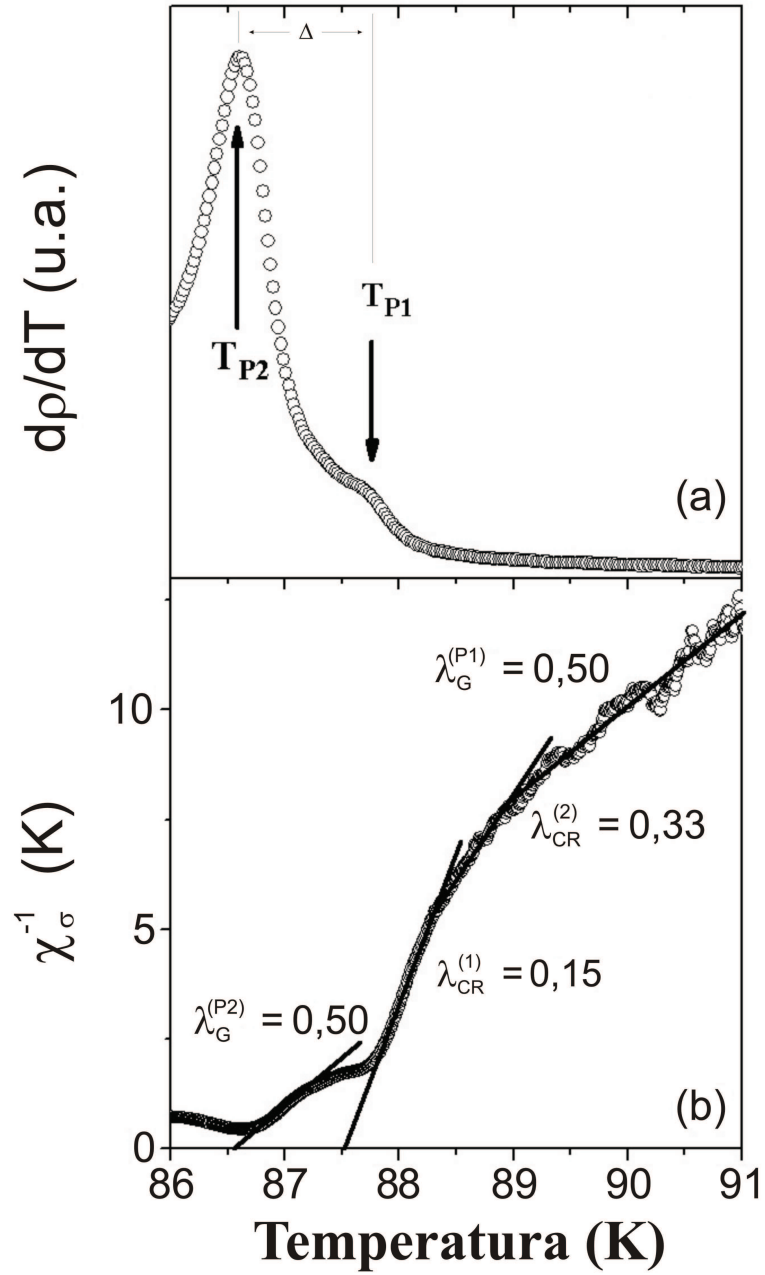


Figura 4.10: As figuras (a) e (b) mostram resultados representativos da transição resistiva para a amostra de $Ho_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Na figura (a) é mostrado $d\rho/dT$ em função da temperatura e em (b) o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. As retas correspondem aos ajustes da Equação (4.6) [73].

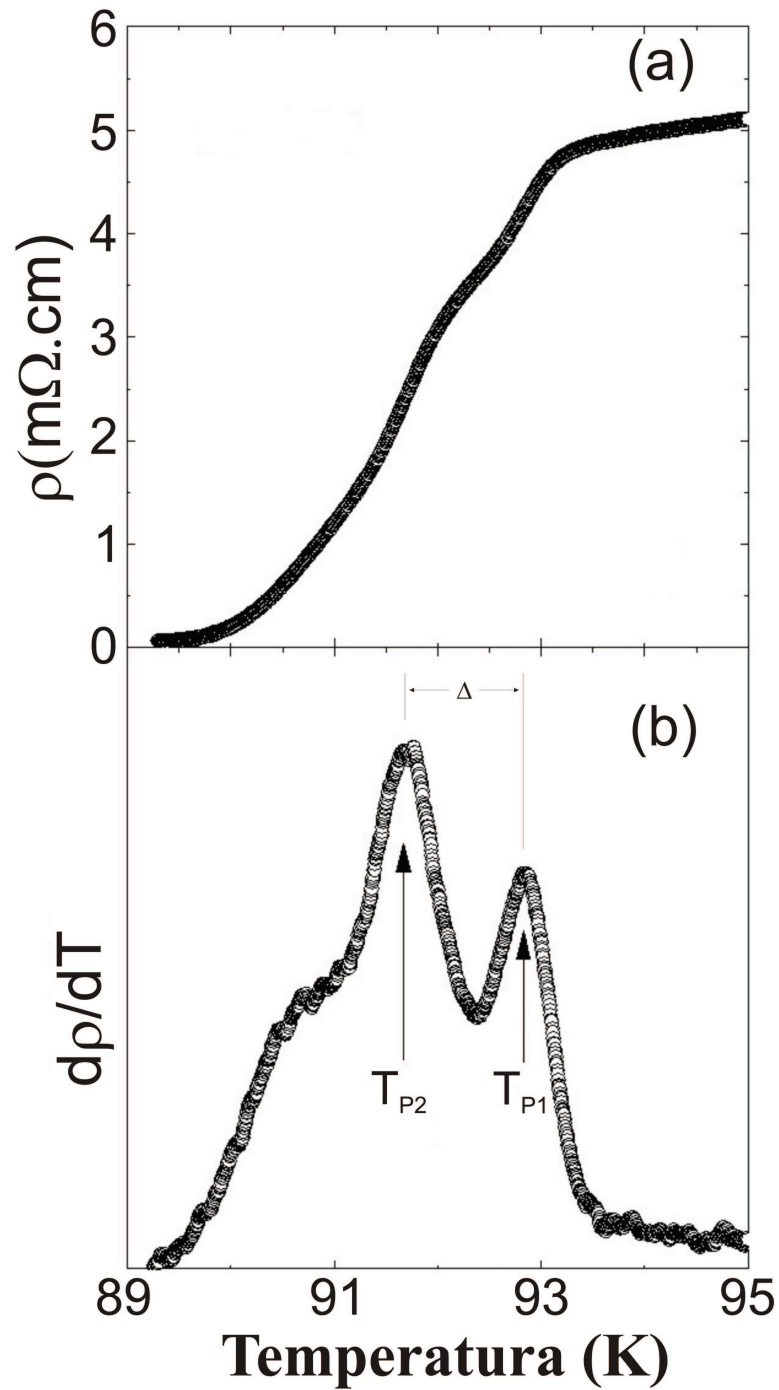


Figura 4.11: (a) Resistividade em função da temperatura e (b) derivada da resistividade em função da temperatura, nas proximidades da temperatura crítica, para a amostra policristalina com base em $Ho_{0.95}Ce_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [83].

Capítulo 5

Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica em Amostras Policristalinas de



5.1 Introdução

Neste capítulo será apresentado um estudo dos efeitos das flutuações térmicas na condutividade elétrica, nas proximidades da temperatura crítica, das amostras policristalinas com base em $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. O método de análise dos dados utilizado neste capítulo é o mesmo descrito no capítulo 4, seção 4.3.

5.2 Transição Resistiva em Campo Nulo

A Figura 5.1 mostra a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o sistema $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As medidas de resistividade elétrica $\rho(T)$ em temperatura ambiente estão dentro da faixa dos valores relatados na literatura para o composto $RE - 123$. Com a dopagem de Pr , a resistividade elétrica em temperatura ambiente $\rho(300K)$ aumenta de $\sim 5,6 \text{ m}\Omega.cm$ para a amostra com concentração $x = 0,00$ para $12 \text{ m}\Omega.cm$ para a concentração $x = 0,10$. Os dados mostrados na figura estão normalizados em 100 K . Também, é importante salientar que a amostra pura e as amostras dopadas com Pr apresentam comportamento metálico no estado normal (não mostrado). Pode-se também observar na Figura 5.1 que o ponto da curva, onde a resistividade começa a cair de forma abrupta é deslocado para valores de mais baixa temperatura quando ocorre um acréscimo na dopagem de Pr . Indicando que a substituição de Pr nos sítios do Gd causam uma acentuada depressão da supercondutividade. A largura de transição Δ , definida entre 5 % e 95 % da altura da transição, é de aproximadamente 2,5 K para $x = 0,00$, 4,5 K para $x = 0,05$ e 6,0 K para a amostra $x = 0,10$ (Tabela 5.1). A temperatura de resistência zero é de aproximadamente $T_{C0} \cong 91,3 \text{ K}$ para $x = 0,00$, 86,3 K para $x = 0,05$ e 76,9 K para $x = 0,10$. Estes resultados também confirmam, que a dopagem por Pr provoca a deterioração da supercondutividade no sistema estudado.

Tabela 5.1: Valores de Δ e T_{C0} para as diferentes concentrações de Pr .

$Pr (\%)$	$x = 0,00$	$x = 0,05$	$x = 0,10$
Δ	2,5 K	4,5 K	6,0 K
T_{C0}	91,3 K	86,3 K	76,9 K

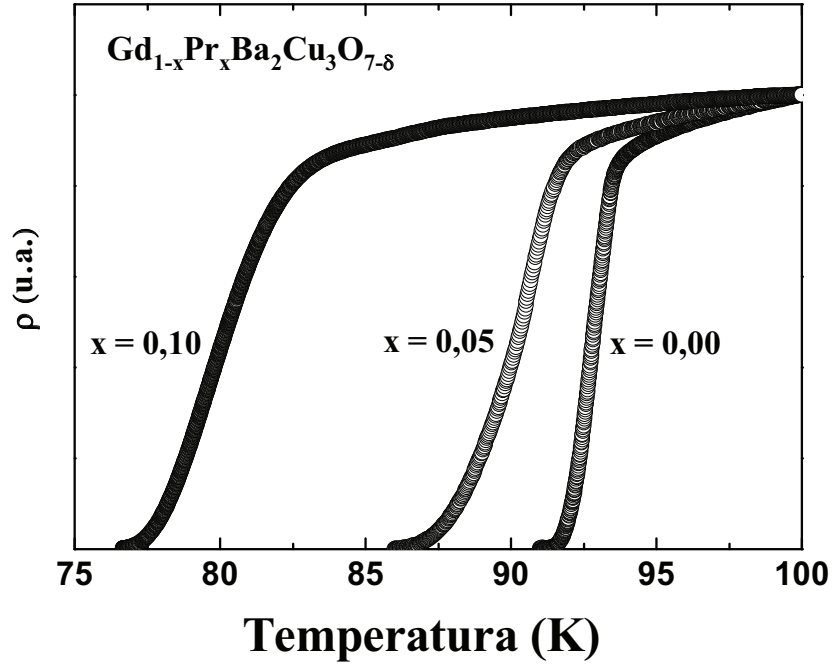


Figura 5.1: Resistividade elétrica em função da temperatura para amostras com base em $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0,00$, $x = 0,05$ e $x = 0,10$)

Na Figura 5.2 pode-se observar a derivada da resistividade $d\rho/dT$ em função da temperatura para as amostras com concentrações $x = 0,05$ e $x = 0,10$. O máximo de $d\rho/dT$, denotado por T_P , corresponde aproximadamente à temperatura crítica da amostra [46]. Para as amostras estudadas, T_P é de aproximadamente 92,7 K para $x = 0,00$, 90,7 K para $x = 0,05$ e 79,6 K para a concentração $x = 0,10$. Estes resultados só enfatizam o que foi mostrado na Figura 5.1, que a introdução do Pr no sistema $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ produz uma depressão na supercondutividade. A partir desta figura, pode-se também identificar o intervalo de temperatura relevante para o estudo do efeito das flutuações na fase normal (acima de T_P), bem como aquele em que o efeito da granularidade se torna importante (próximo ao estado de $R = 0$). Na Figura 5.2(a), para a amostra com $x = 0,05$, pode-se observar a presença de uma assimetria abaixo do máximo principal de $d\rho/dT$. Como discutido no capítulo anterior, uma assimetria em $d\rho/dT$ ocorre sistematicamente em amostras policristalinas e indica que a transição ocorre em duas etapas [25].

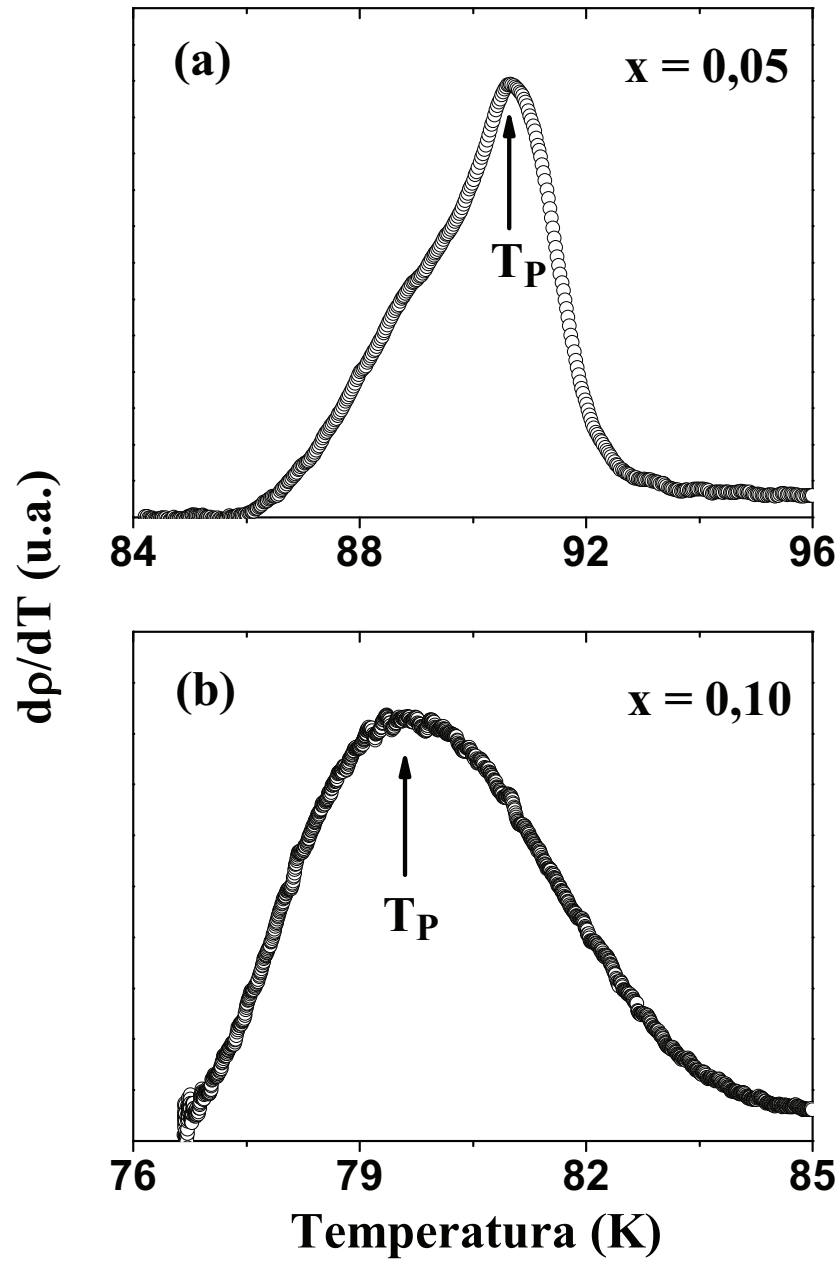


Figura 5.2: Derivada da resistividade em função da temperatura para amostras de $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com (a) $x = 0,05$ e (b) $x = 0,10$.

5.3 Flutuações Críticas e Gaussianas

Na Figura 5.3 é mostrado (a) $d\rho/dT$ e (b) χ_σ^{-1} em função da temperatura, em torno de $T_P \approx 92,7\text{ K}$, para a amostra com base em $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A inserção do painel na Figura 5.3 (a) permite obter uma visão mais ampliada do pico principal $d\rho/dT$. Há claramente uma estrutura que corresponde a dois picos extremamente próximos entre si. Pode-se observar também deste painel que a separação em temperatura entre os dois picos, denotado por Δ , possui um valor em torno de $0,5\text{ K}$. Este tipo de estrutura não foi observada para as amostras dopadas, mas estruturas semelhantes foram sistematicamente observadas para outras amostras investigadas, tais como em amostras policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Figura 5.4) e $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ (Figura 5.5), monocristal de $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ [74], e também, em um composto binário de MgB_2 [75]. O valor de Δ para a amostra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é da ordem de $0,06 \pm 0,02\text{ K}$, enquanto que para a amostra com base em $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$, o valor é de $0,54 \pm 0,05\text{ K}$. Esta estrutura foi associada ao desdobramento da transição de pareamento, na qual duas transições ocorrem independentemente.

Na Figura 5.3 (b) a transição resistiva é mostrada como o inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura para $T > T_P$. Foram ajustados através da curva três (linhas) retas. Bem afastado de T_P , pode-se observar o regime dominado pelas flutuações Gaussianas, mostrado na figura pelo expoente $\lambda_G = 0,53 \pm 0,02$. Como foi previsto por Aslamazov e Larkin [76], os expoentes Gaussianos dependem da dimensionalidade da forma $\lambda_G = 2 - d/2$, onde λ_G é o expoente crítico e d é a dimensão do espaço em que as flutuações se estabelecem. Portanto, o expoente λ_G é o previsto para as flutuações homogêneas 3D e foi previamente observado, nos sistemas $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [45] e $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ [45].

Abaixo desse regime, pode-se observar um regime genuinamente crítico com o expoente $\lambda_{cr}^{(2)} = 0,30 \pm 0,01$, consistente com o previsto pelo modelo 3D – XY [77]. Este regime genuinamente crítico foi observado também em diversas amostras supercondutoras de $High - T_C$,

incluindo monocristais, filmes finos e amostras policristalinas [78]. Na análise do gráfico $\chi_\sigma^{-1} \times T$ em um intervalo de temperatura suficientemente próximo a T_C , um outro regime é encontrado. Este regime aparece como uma lei de potência com expoente $\lambda_{cr}^{(1)} = 0,18 \pm 0,01$. Este regime além de $3D - XY$ foi observado pela primeira vez por Costa e colaboradores em amostras policristalinas [74] e também em monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [64]. Eles propuseram que este intervalo crítico interno $\lambda_{cr}^{(1)}$ representa um crossover para uma transição fracamente de primeira ordem [64].

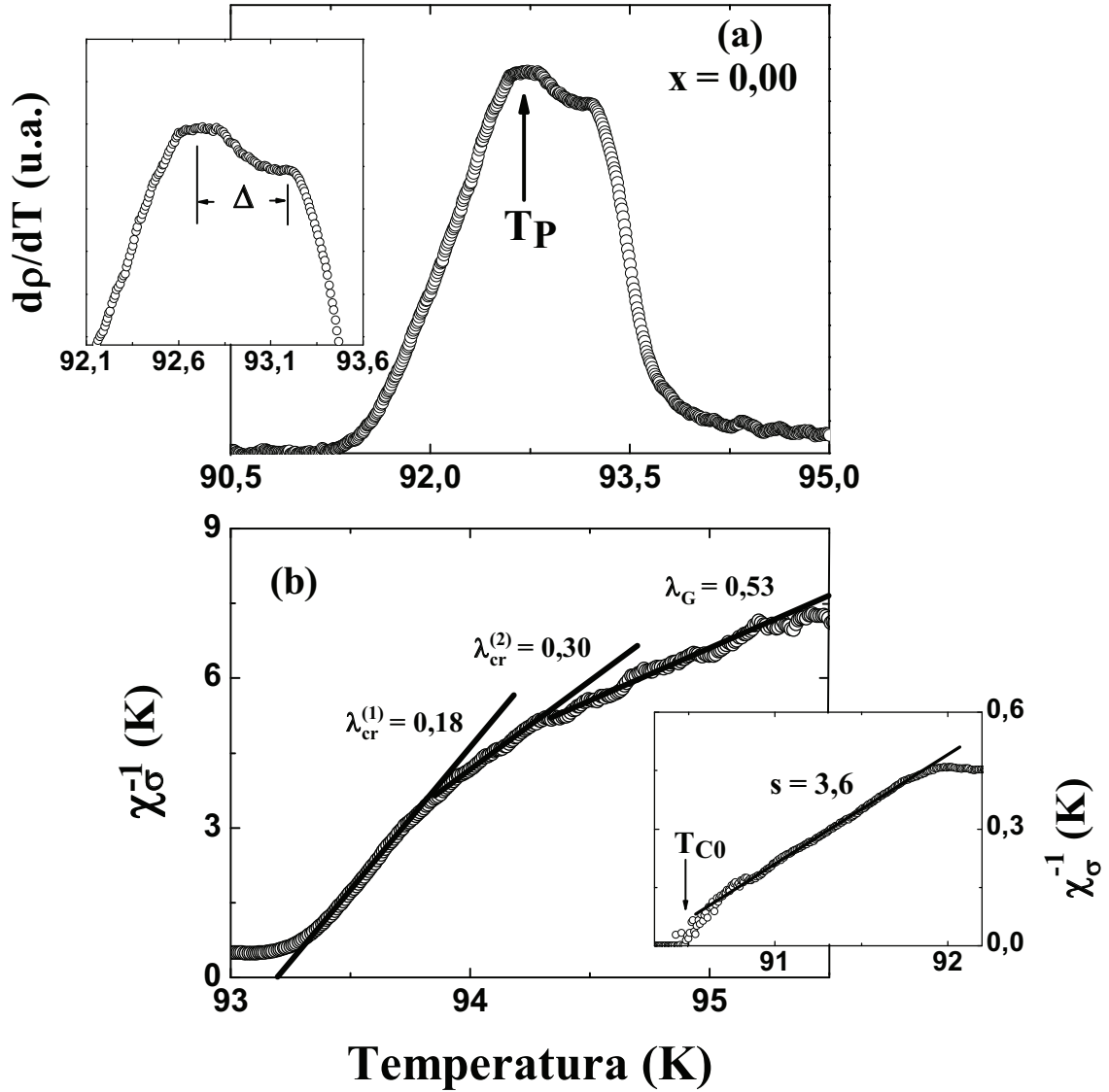


Figura 5.3: Resultados representativos da transição resistiva para a amostra $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. A transição supercondutora é mostrada como (a) $d\rho/dT$ em função da temperatura e (b) inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função da temperatura. Os regimes Gaussiano (λ_G) e críticos (λ_{cr}) são mostrados. No painel inserido em (a) é mostrado uma visão ampliada de $d\rho/dT$ em função de T (nas vizinhanças de T_P) enquanto que dentro do painel (b) é mostrado χ_σ^{-1} em função de T no intervalo de temperaturas entre T_{C0} e T_P .

Ainda, na Figura 5.3(b), é mostrado em um quadro interno uma visão ampliada de χ_σ^{-1} perto do estado de $R = 0$. Esse quadro permite verificar em detalhes a curva próxima ao estado de resistência nula. Pode-se observar por meio do gráfico de χ_σ^{-1} contra T , que a paracondutividade pode ser descrita por um comportamento em lei de potência com um expoente grande, com valor de aproximadamente $s \cong 3,6$. Este expoente também foi observado em amostras policristalinas

(próximo ao estado de resistência zero) com base em $Y-123$ [46]. Este resultado é consistente com uma transição de fase paracoerente-coerente da estrutura granular destes materiais [25]. Será mostrado a seguir que este comportamento não é afetado pela dopagem de Pr .

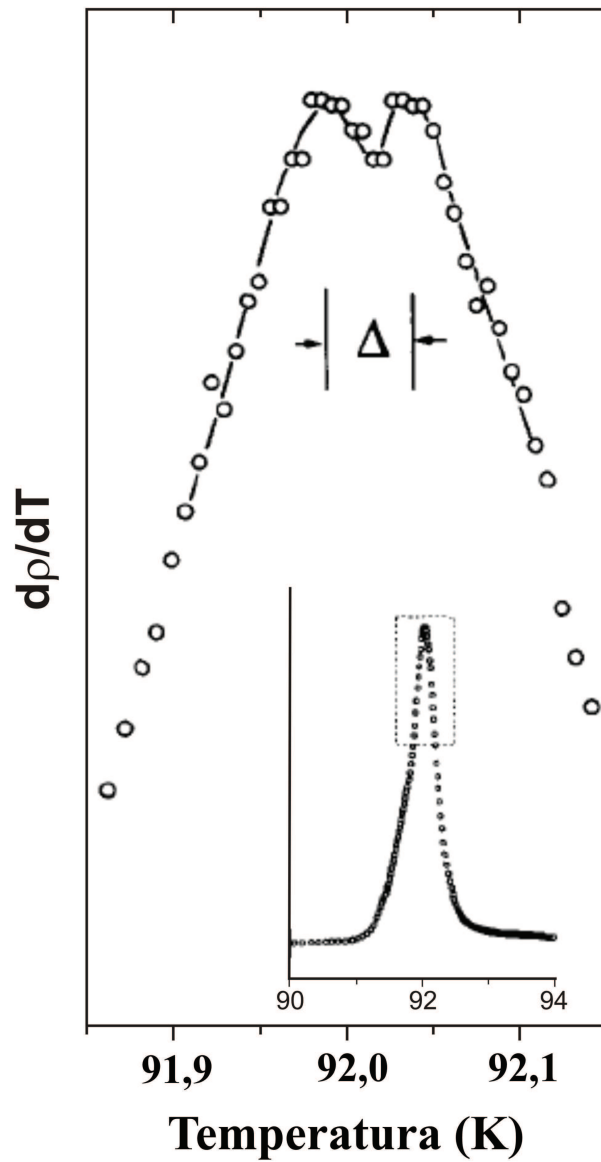


Figura 5.4: Estrutura de duplo pico observada no máximo de $d\rho/dT$ para uma amostra policristalina com base em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [74].

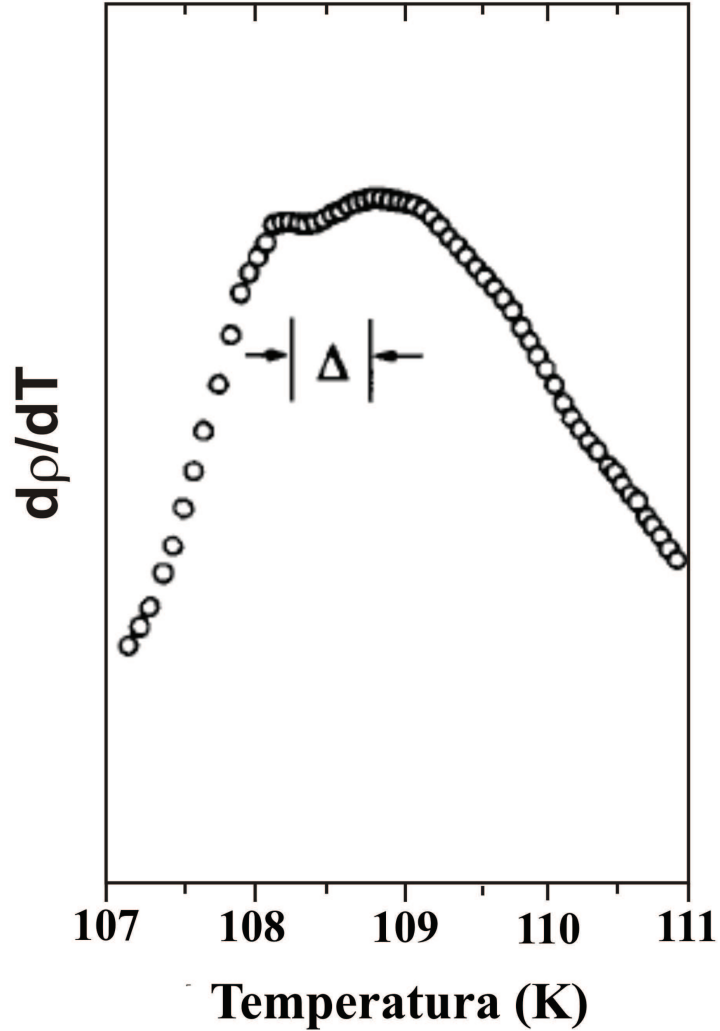


Figura 5.5: Estrutura de duplo pico observada no máximo de $d\rho/dT$ para uma amostra policristalina com base em $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+x}$ [74].

Na Figura 5.6 pode ser observado o gráfico de $\chi_\sigma^{-1}(T)$ em função da temperatura para a amostra policristalina com base em $Gd_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os segmentos em linha reta podem ser interpretados por regimes de flutuações bem definidos e previstos pela teoria. Nas vizinhanças imediatas acima de T_P , pode-se identificar novamente um regime assintótico de flutuações genuinamente críticas, $\lambda_{cr}^{(1)} = 0,16 \pm 0,02$, precursor de uma transição fracamente de primeira ordem [64]. Acima deste regime, observa-se o regime de flutuação genuinamente crítica previsto pelo modelo 3D-XY, $\lambda_{cr}^{(2)} = 0,30 \pm 0,01$ [77, 78]. Bem acima de T_P , o re-

gime correspondente ao expoente $\lambda_G = 0,72 \pm 0,02$ que é interpretado como resultante de flutuações Gaussianas quasi-2D [46, 75]. Diminuindo a temperatura, abaixo do mínimo onde T_P está localizado, entramos em uma região onde $\chi_\sigma^{-1}(T)$ vai a zero com um expoente relativamente grande, $s \cong 3,3 \pm 0,1$, sugerindo a ocorrência de um fenômeno de transição de fase paracoerente-coerente [46, 25].

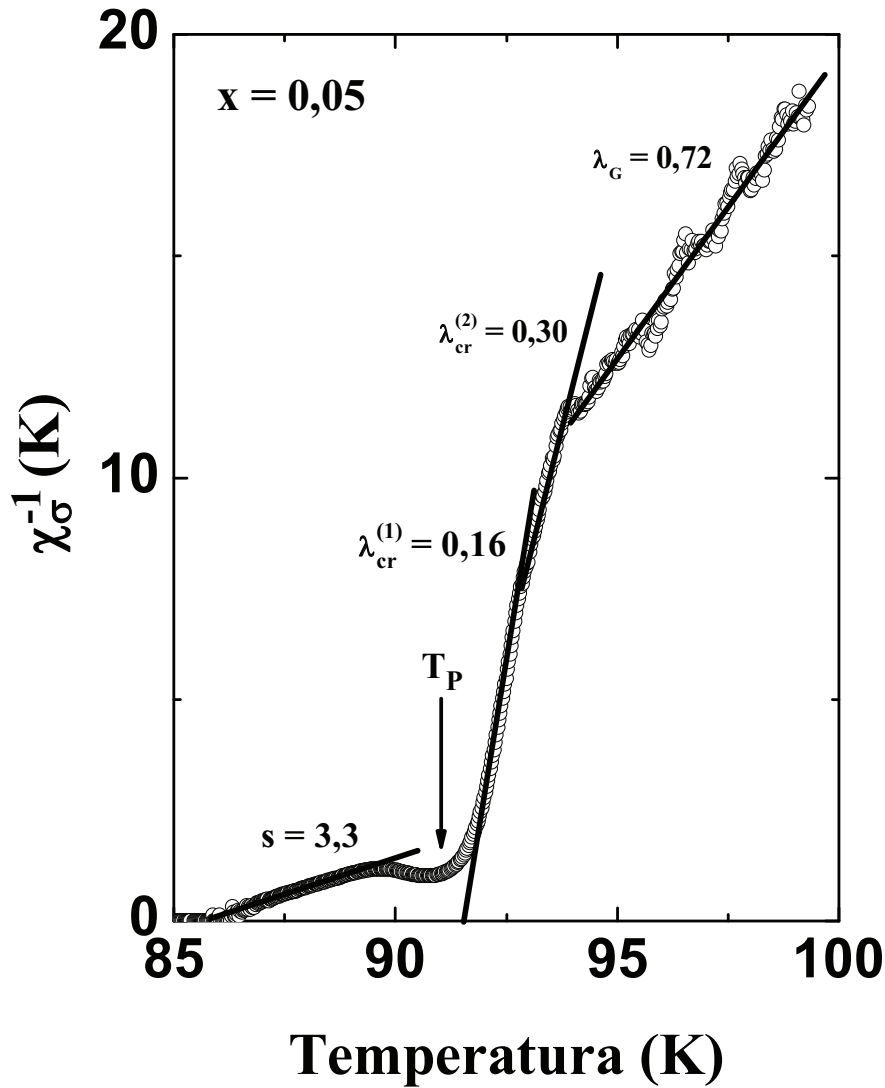


Figura 5.6: χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra policristalina com base em $Gd_{0,95}Pr_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Na Figura 5.7 pode ser observado os resultados representativos de χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra policristalina com base em $Gd_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Acima de T_P ,

os resultados mostram claramente a ocorrência de um regime verdadeiramente crítico, com expoente $\lambda_{cr} = 0,35 \pm 0,02$, que é consistente com as previsões do modelo $3D - XY$ [77, 78]. Próximo ao estado de resistência zero, os resultados mostram um comportamento em lei de potência com expoente crítico $s = 3,1 \pm 0,1$, que corresponde a uma transição de fase do estado paracoerente para o estado coerente [46, 25].

Os resultados indicam claramente que a dopagem por Pr produz uma deterioração da supercondutividade no sistema estudado. Isto pode ser visto através do valor de T_C , uma vez que o mesmo decresceu sistematicamente com o aumento de Pr no sítio de Gd . O mesmo fato foi também observado através do aumento da largura da transição normal-supercondutora. Também, com a dopagem por Pr , observou-se a destruição do regime que representa a transição de primeira ordem.

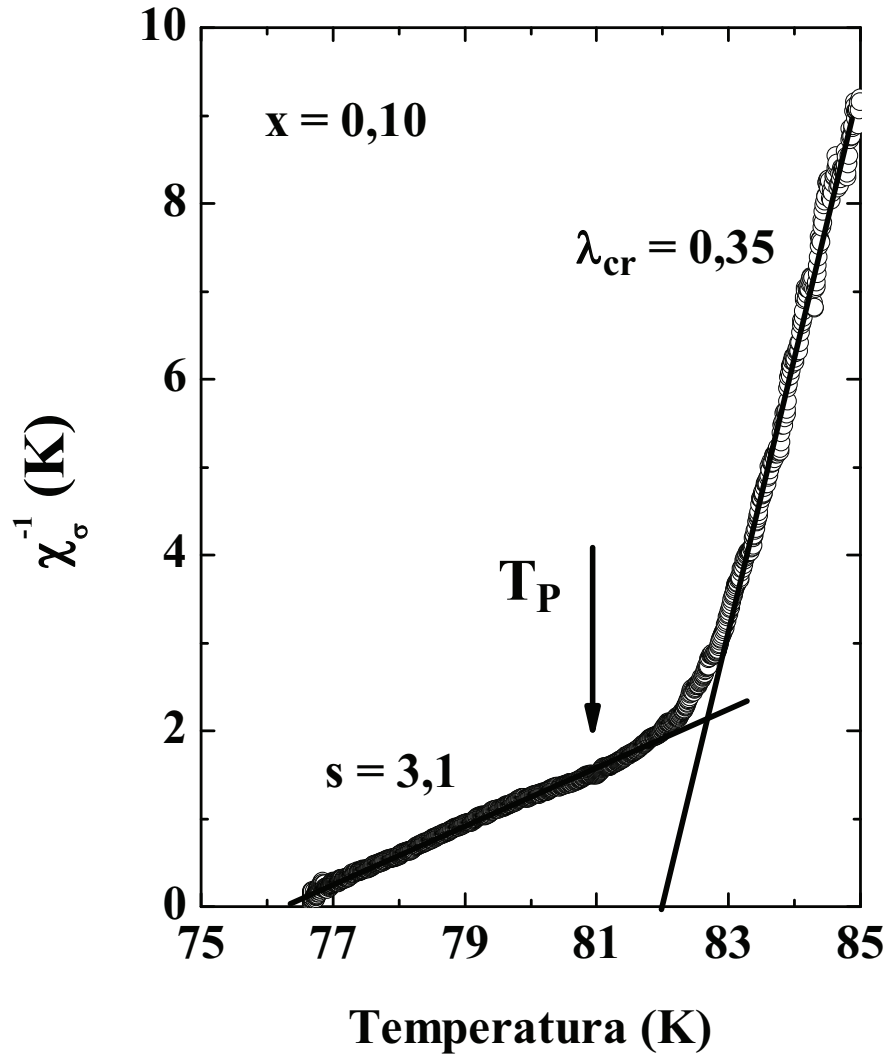


Figura 5.7: χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra policristalina com base em $Gd_{0,90}Pr_{0,10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

5.4 Outros Sistemas Supercondutores em que não se Observa o Desdobramento da Transição de Pareamento

Conforme discutido no capítulo anterior, os resultados demonstraram claramente que a presença do Pr e Ce nas amostras supercondutoras do sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ provocaram o desdobramento da transição de pareamento. Desdobramento este, que foi associado com a

ocorrência de uma separação de fase. Este desdobramento foi observado em amostras monocristalinas e policristalinas de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [66, 79], amostras policristalinas com $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [80] e policristalinas com $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [81]. Por outro lado, para as amostras com base em $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, não foi observado claramente o desdobramento da transição de pareamento. Também, para o sistema com base em $Tm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Figura 5.8), foi observado indícios do desdobramento da transição através de $d\rho/dT$, porém não foi observado os expoentes associados com cada transição. Ainda, para a amostra texturizada com base em $Y_{0,95}Ce_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Figura 5.9), com corrente aplicada paralelamente ao plano ab , não foi observado também o referido desdobramento da transição.

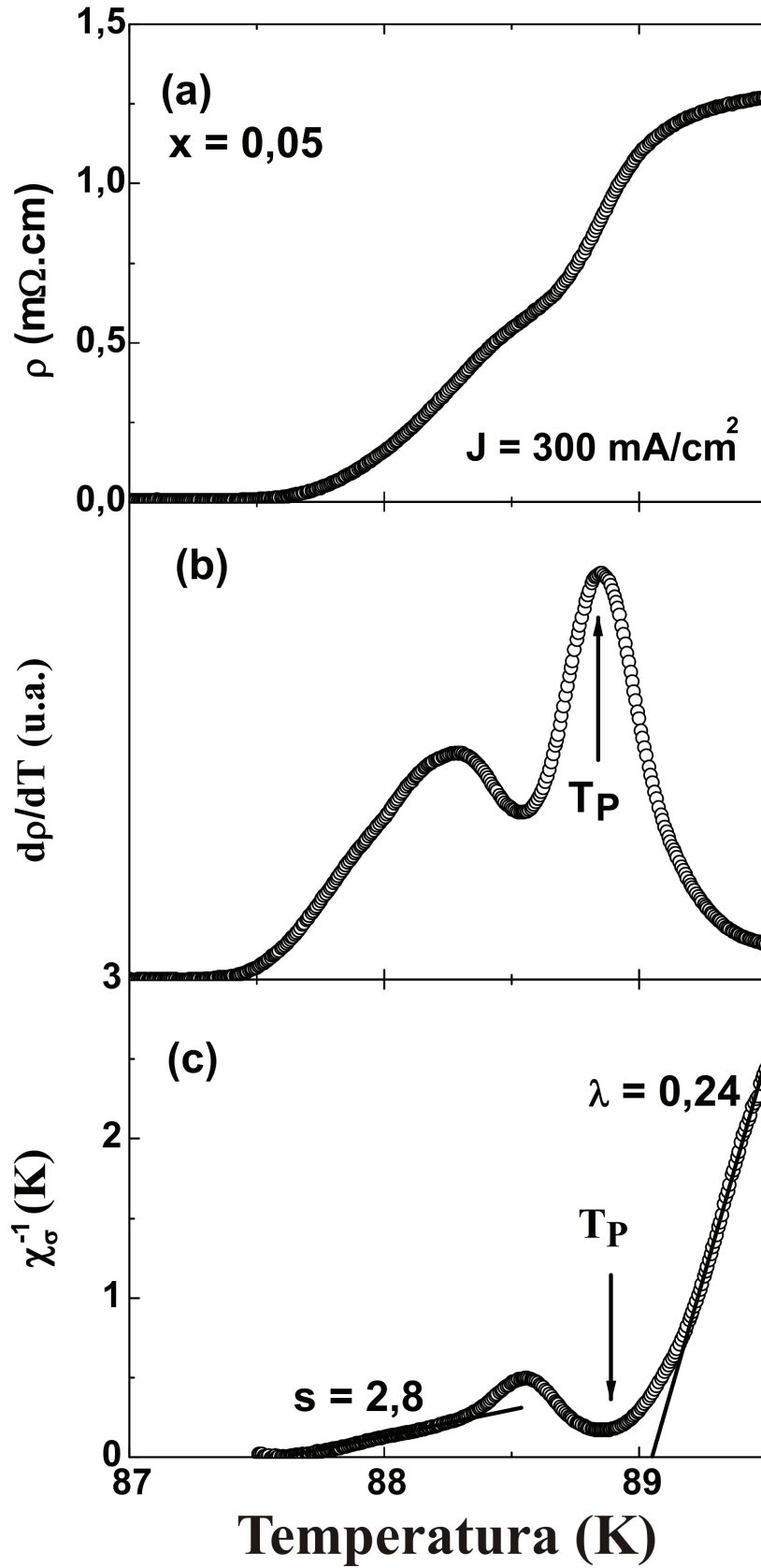


Figura 5.8: Resultados representativos da transição resistiva para a amostra com base em $Tm_{0.95}Pr_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A transição supercondutora é mostrada como (a) resistividade em função da temperatura, (b) $d\rho/dT$ em função da temperatura e (c) inverso da derivada logarítmica da condutividade χ_σ^{-1} em função de T [84].

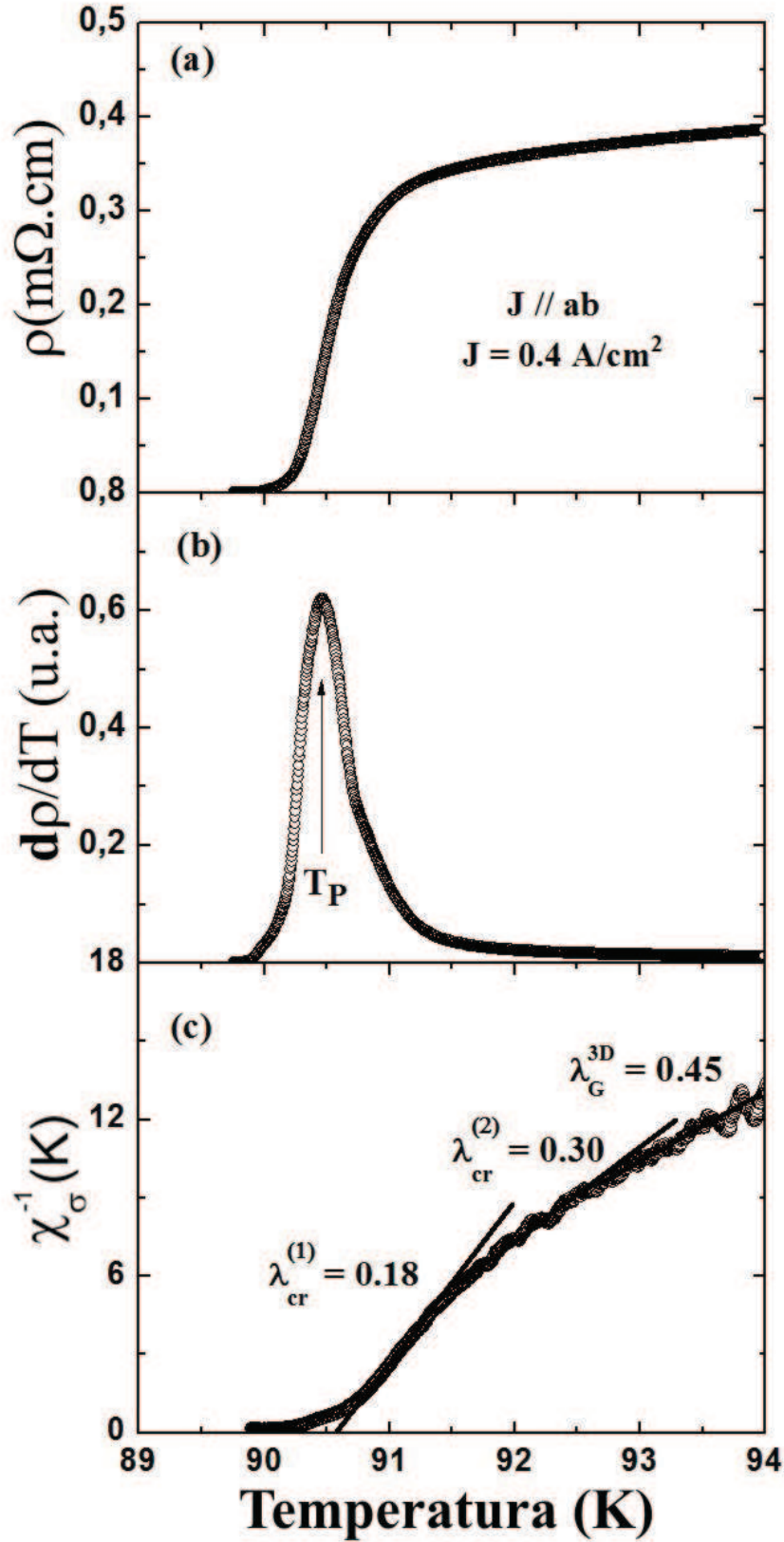


Figura 5.9: (a) Resistividade elétrica em função da temperatura, (b) derivada da resistividade em função da temperatura e (c) χ_σ^{-1} em função da temperatura para a amostra texturizada com base em $Y_{0.90}Ce_{0.10}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A densidade de corrente elétrica foi aplicada paralelamente ao plano ab [67].

Conclusões

Foram preparadas amostras policristalinas com base em $(Er - Gd)_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x=0,00$; $0,05$ e $0,10$) usando a técnica de reação de estado sólido. Utilizando microscopia eletrônica observou-se que as amostras possuem uma estrutura granular e homogênea com tamanhos de grãos da ordem de $1-10 \mu m$. Também, todas as amostras foram caracterizadas por difração de raios X e mostraram uma estrutura cristalina ortorrômbica com célula unitária com simetria Pmmm. Para analisar os resultados, em busca das divergências em lei de potência na condutividade, foi utilizada a derivada da resistividade e a derivada logarítmica da condutividade em função da temperatura. Para as amostras com base em Er, os resultados mostraram que a transição procede em dois estágios: transições de pareamento e de coerência. Nossos resultados também mostraram um desdobramento em duplo pico da transição de pareamento, desdobramento este associado com uma separação de fase e relacionado com a presença do Pr. Por outro lado, para as amostras com base em Gd, tal estrutura não foi observada. Na aproximação ao estado de resistência nula, para amostras com Er e Gd, dopadas ou não, nossos resultados mostraram um comportamento em lei de potência. Este comportamento, associado ao caráter granular da amostra, foi relacionado a uma transição de fase de um estado paracoerente para um estado coerente.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Considerando os principais resultados obtidos através deste trabalho, sugerem-se para estudos futuros os seguintes temas:

1. Estudo sistemático dos fenômenos críticos, na transição normal-supercondutora em amostras policristalinas, com base em $RE_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$);
2. Estudo sistemático dos fenômenos críticos, na transição normal-supercondutora em amostras texturizadas e monocristalinas, com base em $(Er - Gd)_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$);
3. Substituir o íon de Pr pelo de Ce no referido sistema, para ampliar nossa compreensão da importância da dupla valência, nos regimes críticos e no desdobramento da transição de pareamento;
4. Melhorar a resolução experimental do resistômetro diferencial, para estudar com mais detalhes a fenomenologia crítica da transição normal-supercondutora de sistemas com base em $(RE)_{1-x}(Pr, Ce \text{ e } Tb)_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0, 0 \leq x \leq 1, 0$);

Referências Bibliográficas

- [1] BARDEEN, J.; COOPER, N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, dec. 1957.
- [2] FOSSHEIM, K. **Superconducting Technology - 10 Case Studies**. Singapore: World Scientific Publishing, 1991, 240 p.
- [3] KOONCE, C. S.; COHEN, M. L. Superconducting Transition Temperatures of Semiconducting $SrTiO_3$. **Physical Review**, v. 163, n. 2, p. 380-390, nov. 1967.
- [4] HORIUCHI, H.; SHISHIDO, T.; SAITOW, A. Perovskite-type $BaXO_3$: its structural control by selection of ionic radius of X . **Materials Science and Engineering**, v. 312, p. 237-473, 2001.
- [5] BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. Possible high T_C Superconductivity in the BA-LA-CU-O system. **Zeitschrift fur Physik B**, Berlin, v. 64, n. 2, p. 189-193. 1986.
- [6] CHU, C. W.; WANG, Y. Q.; HUANG, Z. J. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letter**, v. 58, n. 9, p. 908-910, 1987.
- [7] FORD, P. J.; SAUNDERS, G. A. **The Rise of the Superconductors**. Boca Raton: CRC PRESS, 2005. 227 p.

- [8] CHU, C. W.; WANG, Y. Q.; HUANG, Z. J. Superconductivity above 90K in the Square-Planar Compound System $ABa_2Cu_3O_{6+x}$ with A=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, and Lu. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 18, p. 1891-1894, apr. 1987.
- [9] KHARE, NEERAJ. **Handbook of High-Temperature Superconductor Electronics**. New York: Marcel Dekker, 2003, p. 15-20.
- [10] COOPER, L. N. Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas. **Physical Review**, v. 104, n. 4, p. 1189-1190, nov. 1956.
- [11] TRANQUADA, J. M. Antiferromagnetism in $YBa_3Cu_3O_{6+x}$. **Physical Review B**, v. 38, n. 4, p. 2477-2485, aug. 1988.
- [12] FOSSHEIM, K.; SUDBO, A. **Superconductivity Physics and Applications**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004, 427 p.
- [13] CAVA, R. J. et al. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$. **Physica C**, v. 165, p. 419-433, feb. 1990.
- [14] JORGENSEN, J. D. et al. Structural and superconducting properties of oxygen-deficient and doped $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. **Physica B**, v. 156-157, p. 877-879, jan/fev. 1989.
- [15] MATSUSHITA, Teruo. **Flux Pinning in Superconductors**. New York: Springer, 2007, 503 p.
- [16] ORLANDO, T. P.; McNiff Jr, E. J.; BEASLEY, M. R. Critical Fields, Pauli paramagnetic limiting, and material parameters of Nb_3Sn and V_3Si . **Physical Review B**, v. 19, n. 9, p. 4545-4561, may. 1979.
- [17] ZHOU, Shu-Ang. **Electrodynamics of Solids and Microwave Superconductivity**. New York: John Wiley & Sons, 1999, 626 p.

- [18] CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. Singapore: World Scientific, 1992.
- [19] POOLE Jr, C. P. **Handbook of Superconductivity**. San Diego: Academic Press, 2000, 492 p.
- [20] BENNEMANN, K. H.; KETTERSON, J. B. **SUPERCONDUCTIVITY (Vol 1 - Conventional and Unconventional Superconductors)**. Berlin: Springer, 2008, p. 119.
- [21] PHILLIPS, N. E. Specific heat of $YBa_2Cu_3O_7$. **Physical C**, v. 153-155, n. 3, p. 1092-1095, jun. 1988.
- [22] MAKOTO, K. Preparation of High-Tc Superconducting Y-Ba-Cu-O Ceramics and Their Grain Morphologies. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 26, p.1821-1823, oct. 1987.
- [23] MARTIN, A. S. et al. Temperature Dependence of the Resistivity Tensor in Superconducting $Bi_2Sr_{2,2}Ca_{0,8}Cu_2O_8$ Crystals. **Physical Review Letters**, v. 60, n. 21, p. 2194-2197, may. 1988.
- [24] DIAS, F. T. **Expansão Térmica, Magnetização e Flutuações**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- [25] JURELO, A. R. et al. Coherence Transition in granular high temperature superconductors. **Physica C Superconductivity**, v. 311(1-2), p. 133-139, jan. 1999.
- [26] OHSHIMA, S.; WAKIYAMA, T. Preparation and Superconducting Properties of the $Ba_{1-x}Y_xCuO_{3-y}$ Compounds. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 26, p. 812-814, apr. 1987.

- [27] TAMEGAI, T.; WATANABE, A.; OGURO, I. Structures and Upper Critical Fields of High Tc Superconductors $(RE)Ba_2Cu_3O_x$. **Japanese Journal of Applied Physics**, v.26, p. 1304-1306, jul. 1987.
- [28] DALICHAOUCH, Y. et al. Superconducting and normal state properties of $Y_{1-x}M_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($M = Pr, Na$). **Solid State Communications**, v. 65, n. 9, p. 1001-1006, mar. 1988.
- [29] RADOUSKY, H. B. A Review of the Superconducting and Normal State Properties of $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$. **Physica C: Superconductivity**, v. 7, p. 1917-1955, 1992.
- [30] MATSUDA, A. et al. Eletronic Properties of $Ba_2Y_{1-x}Pr_xCu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, v. 38, n. 4, aug. 1988.
- [31] GONÇALVES, A. P. et al. Transport properties of the oxides $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$): Effects of band filling and lattice distortion on superconductivity. **Physical Review B**, v. 37, p. 7476-7481, may. 1988.
- [32] MUROI, M.; STREET, R., Inhomogeneous Superconductivity in $Y_{1-x}Pr_xBa_{2-y}Sr_yCu_3O_7$. **Physica C**, 301, p. 277-293, 1998.
- [33] MICHIIHITO, M.; STREET, R., Percolative Superconducting Transition in $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$. **Physica C**, n. 216, p. 345-364, 1993.
- [34] MICHIIHITO, M.; STREET, R., On the rare-earth ionic size effect in the $R_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$ system (R=rare earth element). **Physica C**, n. 228, p. 216-226, 1994.
- [35] JURELO, A. R. et al. Analysis of Fluctuation Conductivity of Granular $Gd_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor. **Modern Physics Letters B**, v. 24, n. 24, jan. 2010.

- [36] JURELO, A. R. et al. Analysis of fluctuation Conductivity of Polycrystalline $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductors. **Brazilian Journal of Physics**, v. 39, n. 4, São Paulo, dec. 2009
- [37] VARLAMOV, A. A.; AUSLOSS, M., Fluctuation phenomena in superconductors. In: NATO ADVANCED RESEARCH WORKSHOP ON FLUCTUATION PHENOMENA IN HIGH CRITICAL TEMPERATURE SUPERCONDUCTING CERAMICS, 1996, Trieste. Fluctuation phenomena in high temperature superconductors. Edited by M. Ausloos and A. A. Varlamov. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. p.3-41.
- [38] ASLAMAZOV, L.G.; LARKIN, A.I. Effect of fluctuations on the properties of a superconductors above the critical temperature. **Soviet Physics - Solid State**, New York, v.10, n.4, p. 875-880, oct. 1968.
- [39] ABRIKOSOV, A. A. Fundamentals of the theory of metals. Amsterdam: NorthHolland, 1988. p.120-135.
- [40] PUREUR, P. Comunicação Interna. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [41] GINZBURG, V. L. Some remarks oh phase transitions of the second kind and the microscopic theory of ferroelectric materials. **Soviet Physics - Solid State**, New York. v.2, n.9, p. 1824-1834, mar. 1961.
- [42] THOMPSON, R. S. Microwave, Flux Flow, and Fluctuation Resistance of Dirty Type-II Superconductors. **Physical Review B**, v. 1, n. 1, jan. 1970.
- [43] MAKI, K.; THOMPSON, R. S, Fluctuation conductivity of high- T_C superconductors. **Physical Review B**, Woodbury, v.39, n.4, p. 2767-2770, feb. 1989.

- [44] LAWRENCE, W. E.; DONIACH, S. Theory of layer structure superconductors. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON LOW TEMPERATURE PHYSICS, 12, 1970, Kyoto. Proceedings of the... Edited by E. Kando. Kyoto: Academic Press of Japan, 1971. p. 361-362.
- [45] PUREUR, P.; COSTA, R. M.; RODRIGUES Jr, P.; et al. Critical and Gaussian Conductivity Fluctuations in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$. **Physical C**, Amsterdam, v. 235-240, p. 1939-140, dec. 1994.
- [46] PUREUR, P.; COSTA, R. M.; RODRIGUES Jr, P. Critical and Gaussian Conductivity Fluctuations in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, Woodbury, v. 47, n. 17, p. 11420-11425, may. 1993.
- [47] COSTA, R. M. **Flutuações na Condutividade Elétrica do $YBaCuO$ na Presença de Campo Magnético**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1993.
- [48] CHAR, K.; KAPITULNIK, A., Fluctuation conductivity in inhomogeneous superconductors. **Zeitschrift fur Physik B**, Berlin, v. 72, n. 2, p. 253-259. aug. 1988.
- [49] HOHENBERG, P. C.; HALPERIN, B. I., Theory of dynamics critical phenomena, **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 49, n. 3, p. 435-479, jul. 1977.
- [50] COSTA, R. E. Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Solid State Communications**, v. 113, p. 23-27, 2000.
- [51] LOBB, C., Critical fluctuations in high- t_c superconductors. **Physical Review B**, v. 36, n. 7, p. 3930-3932, sep. 1987.
- [52] PEYRAL, P. C.; HALPERIN, B. I., Theory of dynamics critical phenomena. **Reviews of Modern Physics**, New York, v. 49, n. 3, p. 435-475, jul. 1977.

- [53] GONZALES, J. et al. **Quantum Electron Liquids and High- T_C Superconductivity**. Berlin: Springer, 1995, 299 p.
- [54] MAROUCHKINE, Andrei, **Room-Temperature Superconductivity**, Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004, 310 p.
- [55] PAIVA SANTOS, Carlos de Oliveira, **Aplicações do Método de Rietveld**, Instituto de Química. UNESP
- [56] LE PAGE, Y.; et al. Structural Properties of $Ba_2RCu_3O_7$ high- T_c superconductors, *Physical Review B*, v. 32 n. 7, set. 1987.
- [57] LARSON, A.; DREELE, R. V. General structure analysis system (gsas). **Los Alamos National Laboratory Report**, v. 86, 1994.
- [58] TOBY, B., Expgui, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, apr. 2001.
- [59] GOOSSENS, D.J.; ROBINSONB, R. A.; TELLINGC, M.T.F. The antiferromagnetic structure of $BaPrO_3$, **Physica B: Physics of Condensed Matter**, v. 352, p. 105-110, oct. 2004.
- [60] OBRIEN, J. R.; OESTERREICHER, H. Cell volume expanded $ErBa_2Cu_3O_y$ near $y=6.5$ through getter annealing. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 267, n. 1, p. 70-75, mar. 1998.
- [61] ANTONY, S. A.; NAGARAJA, K. S.; SAHASRANAMAN, S. and SREEDHARAN, O. M., *Physica C*, 323,115, 1999.
- [62] PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos do Sistema Supercondutor $(Y - Er)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$** . Dissertação (Mestrado em Ciências - Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.

- [63] SOUSA, W. T. B. **Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos no Sistema Supercondutor HoPrBaCuO**. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- [64] COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSSE, S. Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Solid State Communications**, n. 113, p. 23-27, 2000.
- [65] JURELO, A. R.; KUNZLER, J. V.; SCHAF, J.; PUREUR, P.; ROSENBLATT, J. Fluctuation conductivity and microscopic granularity in Bi-based high-temperature superconductors. **Physical Review B**, v. 56, n. 22, dec. 1997.
- [66] BARROS, F. M. et al. Unconventional superconducting granularity of the $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound. **Physical Review B**, v. 73, n.9, p. 1-6, 2006.
- [67] JURELO, A. R. et al. Fluctuation Conductivity and Phase Separation in Polycrystalline $Y_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductors. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 23, p.247-252, 2010.
- [68] KOUVEL, J. S.; FISCHER, M. E. Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point. **Physical Review**, New York, v. 136, n. 6A, p. 1626-1632, dec. 1964.
- [69] ROSENBLATT, J., in Percolation, Localization and Superconductivity, Vol. 109 of NATO Advanced Study Institute, Series B-Physics, edited by A. M. Goldman and S. A. Wolf, New York: Plenum, p. 431, 1984.
- [70] JURELO, A. R.; RODRIGUES Jr, P.; FLEMMING, J. Fluctuation conductivity in $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors where RE is a natural mixture of rare earth elements. **Physica C: Superconductivity**, v. 75, p. 75-82, jan. 2001.

- [71] ALEXANDER, S.; ORBACH, R. Density of states on fractals : «fractons». **Journal de Physique-Lettres**, v. 43, n. 17, p. 625-631, set. 1982.
- [72] PEYRAL, P.; LEBEAU, C.; ROSENBLATT, J.; RABOUTOU, A.; PERRIN, C.; PENA, O. and SERGENT, M. Scaling in superconducting ceramics. **Journal of the Less Common Metals**. v. 151, p. 49-54, may. 1989.
- [73] JURELO, A. R. et al. Critical and Gaussian Conductivity Fluctuations in Granular $Ho_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductor. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, p. 1557-1939, apr. 2010.
- [74] COSTA, R. M. et al. Splitting of the bulk resistive transition in high-Tc superconductors: Evidence for unconventional pairing. **Physica C**, v. 251, p. 175-182, sep. 1995.
- [75] FABIRS, F. W. et al. Splitting of the resistive transition in MgB_2 . Superconductor Science and Technology, v. 19, p. 405-409, mar. 2006. 405.
- [76] ASLAMAZOV, L. G.; LARKIN, A. I. Effect of Fluctuations on the Properties of a Superconductor Above the Critical Temperature.[Fiz. Tverd. Tela (Leningrad) 10 (1968) 1104]. Sov. Phys. Solid State 10, p. 875-880, 1968.
- [77] HOHENBERG, C.; HALPERIN, B. I. Theory of dynamic critical phenomena. **Reviews of Modern Physics**, v. 49, p. 435-479, jul. 1977.
- [78] ROA-ROJAS, J.; JURELO, A. R.; COSTA, R. M. **Physica C: Superconductivity**, v. 341-348, p. 1911-1912, nov. 2000.
- [79] BARROS, F. M.; VIEIRA, V. N.; FABRIS, F. W. Magnetoresistivity, fluctuation conductivity and magnetic irreversibility in the $Y_{0.95}Pr_{0.05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ compound: a case of split pairing transition. **Physica C**, V. 408-410, p. 632-633, 2004.

- [80] JURELO, A. R. et al. Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, advance online publication, doi: 10.1007
- [81] JURELO, A. R. et al. "Analysis of fluctuation conductivity of polycrystalline $Er_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors". Accepted for publication in Brazilian Journal of Physics.
- [82] PUREUR, P. et al. Anisotropic magnetic irreversibility in single crystals and oriented grain systems of $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_y$ and $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductors. **Physica C**, v. 235-240, p. 2803-2804, dec. 1994.
- [83] JURELO, A. R. et al. $Ho_{1-x}Ce_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **submetido para publicação**, Brazilian Journal of Physics.
- [84] JURELO, A. R. et al. $Tm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **submetido para publicação**, Modern Physics Letters B.