



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

**OS EFEITOS DA DESORDEM QUÍMICA NA ENERGIA CINÉTICA DE
CONDENSAÇÃO DOS PARES DE COOPER NO SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** ¹

Ana Paula Aguiar de Mendonça

Dissertação realizada sob a orientação do *Prof. Valdemar das Neves Vieira* e apresentada ao Instituto de Física e Matemática da UFPEl em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Pelotas
Agosto - 2013

¹ Trabalho financiado pela CAPES

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”. (Martin Luther King)

Agradecimentos

- A Deus por sua grandeza e pelo seu amor incondicional. Por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar o caminho nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.
- Ao meu orientador, prof. Valdemar das Neves Vieira, pelo aprendizado, pela amizade, pela compreensão, pessoa esta a qual tenho grande respeito e admiração. Obrigada pelo incentivo, pelas conversas e risadas diárias e principalmente pela paciência.
- À Capes, fomentadora de minha bolsa, pela oportunidade de realizar um mestrado com dedicação exclusiva.
- Aos meus pais Antonio Virgílio e Marisa Inês, que amo muito e as minhas irmãs, não teria chegado até aqui sem o apoio deles. Obrigada pela compreensão nas horas ausentes e pelo carinho e paciência nos momentos difíceis.
- Aos professores, Alexandre Diehl, Fábio Dias, Douglas Langie e Paulo Pureur pelas disciplinas ministradas ao longo da pós-graduação.
- Ao Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS, em especial ao professor Paulo Pureur, por se colocar sempre a inteira disposição em nos apoiar no desenvolvimento deste estudo.
- À minha irmã, Ana Lúcia, pela amizade, pelo acolhimento, compreensão e força ao longo da jornada.
- Aos meus queridos amigos de Fé, irmãos camaradas, meu tudo e meu nada, desnecessário citá-los, eles sabem do meu reconhecimento, obrigada pela amizade, companheirismo e compreensão nos momentos ausentes.
- Aos professores e colegas do Grupo de Supercondutividade da UFPel, valeu pela parceria e a amizade ao longo destes anos.

- Aos colegas e amigos do Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS, em especial ao Moisés Leonardi Almeida e ao Fabiano Mesquita que não cessaram em nos ajudar em tudo que necessitávamos. Meu sincero reconhecimento.
- Aos colegas e amigos da graduação e pós, pelos momentos descontraídos, turbulentos, loucuras, conversas e confraternizações. Obrigada Andreia, Leonardo, Maurício, Rosália, Cristol, Fabinho, Dani, Dudu, Lutiene, Yuri, Luís, Kellen, Sabrina, Fernanda, Bruno, Rován, Robson, Rafael, Catiane, Tiagão, Larissa, Luiz Rafael, Felipe, Mônica, Silvava, Cláudia, Jean, e aos demais que por ventura tenha esquecido.
- Às colegas e grandes amigas Andreia Gorgeski, Fernanda Machado, Sabrina Nunes e Sandra Jaeckel, pelo companheirismo e amizade ao longo desta jornada. Mesmo com algumas distâncias, conseguimos vencer mais esta etapa em nossa formação e tenho a certeza que cada uma conquistará o seu espaço merecido.
- Aos colegas de pesquisa e amigos, Rován Lopes e Fábio Silva, que sempre se colocaram a inteira disposição para ajudar na hora do sufoco do trabalho, meu agradecimento.
- Ao meu querido colega, amigo e grande professor, Bruno Moreira, não tenho palavras para agradecer por todo o ensinamento transmitido. Não basta saber, é preciso saber transmitir e ninguém como ele sabe fazer melhor isso. Obrigada de coração.

Resumo

A presente dissertação consiste na realização de um estudo experimental de magnetometria *DC* sobre os efeitos da desordem química na densidade de energia cinética, $K_S(T, B)$, de condensação dos pares de Cooper do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, sobre o ponto de vista do Teorema Virial da Supercondutividade (TVS). Para tanto, foram produzidas amostras monocristalinas e policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0,01$ e $0,005$) e $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$, as quais tiveram o comportamento da magnetização de equilíbrio registrado para $\mu_0 H \leq 5 T$. A densidade de energia cinética foi determinada a partir da aplicação da expressão $K_S(T, B) = -M \cdot B$. A substituição parcial do *Y* por *Ca* e do *Ba* por *Sr*, produziu um decréscimo na temperatura de transição crítica das amostras e também introduziu um caráter inomogêneo a dinâmica de fluxo magnético destas. O comportamento de $K_S(T, B)$ em função da temperatura caracteriza-se por apresentar um valor máximo para $T < T_c$ o qual passa a decrescer assintoticamente a medida em que $T \rightarrow T_c$ até anular-se em $T = T_c$. O comportamento anterior foi verificado para todas as amostras pesquisadas. A aplicação de campo magnético aumenta sensivelmente a intensidade de $K_S(T, B)$. A dopagem com átomos de *Ca* e *Sr* produz uma redução significativa da intensidade de $K_S(T, B)$ quando comparado ao sistema puro. O comportamento de $K_S(T, B)$ para $\mu_0 H \geq 2,5 T$ é descrito satisfatoriamente pela aplicação do formalismo de Abrikosov ao TVS. Entretanto, para $\mu_0 H \leq 2,5 T$, contribuições à energia cinética do condensado supercondutor correspondente a região de campos intermediários tornam-se relevantes. Neste cenário o comportamento de $K_S(T, B)$ passa a ser descrito pelo formalismo de London, cuja aplicação permitiu a obtenção de uma estimativa para parâmetros supercondutores como o comprimento de penetração, o campo crítico superior e o parâmetro efetivo G-L. A análise dos valores obtidos para os parâmetros anteriores sugere que uma contribuição adicional a densidade de energia cinética do condensado supercondutor, relativa ao caráter granular supercondutor das amostras, pode desempenhar um papel relevante para o comportamento de $K_S(T, B)$.

Abstract

This work has the aim of execute an DC magnetization experimental study about chemical disorder effects on the kinetic energy density, $K_S(T, B)$ of Cooper pairs of the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ superconductor in the light of superconductivity virial theorem (SVT). The $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0,01 \text{ e } 0,005$) and $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$ ceramic and single crystals samples were prepared and its equilibrium DC magnetization was recorded to $\mu_0 H \leq 5 \text{ T}$. The kinetic energy density was colleted by the application of the $K_S(T, B) = -M \cdot B$. The partial substitution of the Y for Ca and Ba for Sr produces a lower transition temperature value and introduces a inhomogeneous character to the samples flux dynamic. The $K_S(T, B)$ behavior as a temperature function is characterized by a maxim intensity value to $T < T_c$ that decreases as $T \rightarrow T_c$ until become zero at $T = T_c$. The magnetic field application increases the $K_S(T, B)$ intensity. The Ca and Sr chemical doping lowers the $K_S(T, B)$ intensity as compare to the pure sample. When $\mu_0 H \geq 2,5 \text{ T}$ are applied the $K_S(T, B)$ behavior is successively described by Abrikosov's approach to the SVT. By another hand when $\mu_0 H \leq 2,5 \text{ T}$ are applied the $K_S(T, B)$ behavior is successful described by London's approach to the SVT. The application of the London's approach to the $K_S(T, B)$ understanding permitted to obtain a estimation of the penetration deep, the upper critical field and the G-L effective parameter values. The critical analysis of the last data indicates that an additional contribution to the superconductor condensate kinetic energy density originated from the granular character of the samples must be considerate.

Índice

Introdução

i

Capítulo 1

A Densidade de Energia Cinética Supercondutora

01

1.1- Supercondutividade e Materiais Supercondutores: Fundamentação Básica 02

1.1.1- Resistência Nula e Diamagnetismo Perfeito 02

1.1.2 - Os Pares de Cooper 03

1.1.3 – Parâmetros Característicos do Estado Supercondutor 05

1.1.4 - Supercondutor do tipo II: O Estado de Vórtices 08

1.1.5 – A Linha de Irreversibilidade Magnética (*LIM*) 11

1.2- A Teoria de Ginzburg-Landau (G-L) e o Parâmetro de Ordem 14 supercondutor

1.3- A Energia Livre de Ginzburg-Landau 16

1.4- Os Pares de Cooper e a Energia Cinética 18

1.5- Teorema Virial da Supercondutividade (TVS) e a Densidade de Energia 20 Cinética dos Pares de Cooper

1.5.1- O comportamento da densidade de energia cinética na 26 aproximação de Abrikosov.

1.5.2- O comportamento de $E_K(T, B)$ na aproximação de London 28

Capítulo 2

Aspectos gerais do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ quando parcialmente dopado com Sr e Ca	32
--	----

2.1- Estrutura Cristalina	33
2.2- Comportamento da Temperatura Crítica de Transição, T_c	38

Capítulo 3

Técnicas Experimentais: Procedimentos e Equipamentos	46
---	----

3.1- Produção de Amostras	46
3.1.1- Amostras Monocristalinas	47
3.1.2- Amostras Policristalinas	51
3.2- A Técnica de Raios-x	52
3.3- Microscopia Eletrônica de Íons Focalizados (FIB)	53
3.4- Medidas de Magnetização	54
3.4.1- O Magnetômetro SQUID	55
3.4.2- Montagem experimental e Procedimentos de Medidas	57

Capítulo 4

Resultados e Discussões	60
--------------------------------	----

4.1- Caracterização Estrutural	61
4.1.1- Microscopia de Feixe de Íons Focalizados (FIB)	61
4.1.2- Difração de raios-x	62
4.2- Medidas de Magnetização DC	65

4.2.1- O Comportamento de T_C	66
4.2.2- A Linha de Irreversibilidade Magnética (<i>LIM</i>)	67
4.2.2.1- Obtenção de $T_{irr}(H)$	68
4.2.2.2- Amostras monocristalinas: <i>LIM</i>	69
4.2.2.3- Amostras policristalinas: <i>LIM</i>	74
4.3 - Densidade de Energia Cinética	81
4.3.1- A Densidade de Energia Cinética na aproximação de Abrikosov	87
4.3.2- Densidade de Energia cinética na aproximação de London (Campos Intermediários)	93
Conclusões	105
Apêndice A - Teorema Virial da Supercondutividade (TVS) – Dedução	110
Apêndice B - A energia cinética na aproximação de London (Regime de campos intermediários)	113
Referências Bibliográficas	117

Introdução

O estudo da densidade de energia cinética, $K_S(T, B)$ vem sendo empregado como uma ferramenta relevante na busca da compreensão dos mecanismos responsáveis pela transição condutor normal - supercondutor em supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC, sigla em inglês).^[1-3] Especificamente, o seu estudo fornece informações que colaboram para a qualificação do comportamento do parâmetro de ordem supercondutor nas proximidades da temperatura crítica de transição, fornecendo, portanto, informações relevantes a respeito do comportamento desta grandeza que é tida como fundamental para a elaboração de uma proposta teórica que elucide o mecanismo responsável pela supercondutividade nos HTSC.^[1]

Segundo a teoria BCS, o estado eletrônico dos supercondutores adquire energia cinética durante a condensação do estado normal para o supercondutor. Resultados provenientes de experimentos de radiação infravermelho e de refletividade óptica revelam larga transferência do montante espectral para o condensado superfluido nos HTSC.^[2] Esta transferência seria proveniente da atuação de um mecanismo motor associado à energia cinética planar do condensado. Tais medidas ópticas apresentam os seus resultados fortemente dependentes da qualidade da superfície refletora empregada. Em particular, a obtenção de bons dados a partir da aplicação de técnicas de refletividade requer que o material pesquisado tenha uma superfície limpa e homogênea o que no caso de supercondutores é muito difícil de configurar.

Uma alternativa para a obtenção de $K_S(T, B)$ frente às limitações descritas no parágrafo anterior seria a aplicação do teorema virial da supercondutividade

(TVS) à resposta reversível da magnetização DC de supercondutores do tipo II, o qual sob este ponto de vista fornece $K_S(T, B) = -M \cdot B$.

Neste contexto, a obtenção de $K_S(T, B)$ se daria a partir da aplicação do referido teorema ao comportamento reversível da magnetização DC “zero field cooled”, $M_{ZFC}(T, H)$ e “field cooled cooling”, $M_{FCC}(T, H)$ obtidas a partir da realização de medidas experimentais de magnetometria. Nesta técnica a qualidade da superfície do material não influencia de maneira significativa os resultados obtidos experimentalmente como no caso das técnicas de radiação e refletividade.

Na literatura, escassos são os trabalhos que empregam o TVS na determinação de $K_S(T, B)$. Estudos realizados com $SmBa_2Cu_2O_{7-\delta}$ ^[4,5] policristalino mostram que efeitos de granularidade provenientes da microestrutura das amostras afetam o comportamento de $K_S(T, B)$, o que em determinadas situações impede que a teoria de Abrikosov seja aplicada na íntegra para a interpretação do comportamento de alguns parâmetros supercondutores, como o campo magnético crítico superior, $H_{C2}(T)$, mas sim, estimar o parâmetro efetivo GL, κ_{eff} . Porém, a descrição de $K_S(T, B)$ por meio da aproximação de London (aproximação por campos intermediários), possibilita estimar o campo crítico superior e o comprimento de penetração na região de temperaturas próximas a T_C , obtendo-se valores próximos aos esperados teoricamente.^[4,6,7-11]

Motivados pela premissa de ampliar este quadro de caracterização experimental do comportamento de $K_S(T, B)$ sob a perspectiva do TVS em supercondutores do tipo II é que propusemos a realização de um estudo experimental focado em elucidar a maneira que os efeitos provenientes da indução de pressão química da dopagem por lacunas na estrutura de supercondutores policristalinos e monocristalinos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ afetam o comportamento de $K_S(T, B)$ neste sistema.

Para tanto, foram preparadas amostras monocristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0,01$) e $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$ e policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ($x = 0, 0,05$ e $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$).

A densidade de energia cinética foi obtida por meio da aplicação do TVS ao comportamento reversível da magnetização DC “zero field cooled”, $M_{ZFC}(T, H)$ e “field cooled”, $M_{FCC}(T, H)$ nas amostras monocristalinas e policristalinas de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde a substituição parcial do Ba por Sr e

do Y por Ca foram responsáveis em proporcionar os efeitos de pressão química sobre as estruturas.

Do estudo do comportamento da energia cinética frente as aproximações de Abrikosov e London foram possíveis obter valores de parâmetros importantes da supercondutividade, tais como: comprimento de penetração, λ , campo crítico superior, $\mu_0 H_{C2}$ e parâmetro efetivo G-L, κ_{eff} . Tais parâmetros vão de encontro com valores reportados pela literatura.^[7-15]

A presente dissertação está estruturada da seguinte maneira:

No Capítulo 1 são apresentadas as propriedades básicas dos HTSC assim como a contextualização de tópicos relevantes sobre $K_S(T, B)$, tendo como objetivo fornecer a fundamentação teórica necessária para a interpretação dos resultados experimentais relativos ao fenômeno pesquisado.

No Capítulo 2 são apresentadas algumas das particularidades do sistema estudado $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, focalizando, principalmente, efeitos que as substituições parciais do sítio do Ba por Sr e do sítio do Y por Ca causam na estrutura cristalina e no comportamento da temperatura crítica, T_c e, em especial, como estas variações irão influenciar o comportamento da densidade de energia cinética do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

No Capítulo 3 são discutidas as técnicas e os procedimentos experimentais utilizados na produção e caracterização estrutural, superficial e magnética dos monocristais e policristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas quimicamente.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados provenientes das medidas de caracterização estrutural, superficial e magnética, empregando as técnicas de análise e os modelos teóricos relatados ou discutidos nos capítulos anteriores para a obtenção de parâmetros importantes, tais como: comprimento de penetração, $\lambda(T)$, comprimento de coerência, $\xi(T)$, campo crítico superior, $B_{C2}(T)$ e o parâmetro de Ginzburg-Landau, κ , para a caracterização do estado supercondutor nas amostras em questão.

Por fim, são apresentadas as conclusões deste estudo.

Capítulo 1

A Densidade de Energia Cinética Supercondutora

Este capítulo está destinado a contextualização do tema densidade de energia cinética supercondutora, E_K tendo como objetivo principal o fornecimento de subsidios teóricos que colaborem para a análise e interpretação do comportamento de $E_K(T, B)$ obtido a partir de medidas de magnetização *DC*. Buscando o cumprimento desta finalidade estruturou-se este capítulo da seguinte maneira: inicialmente será feita uma breve discussão sobre algumas das propriedades gerais de um supercondutor do tipo II, onde se dará ênfase a apresentação de teorias e conceitos que são empregados na compreensão fenomenológica do estado supercondutor nesses materiais. Particularmente neste ítem, são destacados a teoria de Ginzburg-Landau e o seu interrelacionamento com o conceito de parâmetro de ordem supercondutor aplicado a descrição do condensado supercondutor e por consequência, a própria $E_K(T, B)$. No fechamento deste será apresentado o teorema virial da supercondutividade (TVS), cuja conceção permite que a obtenção do comportamento de $E_K(T, B)$ seja realizado a partir do comportamento da magnetização *DC* em materiais supercondutores do tipo II.

1.1- Supercondutividade e Materiais Supercondutores: Fundamentação Básica

1.1.1- Resistência Nula e Diamagnetismo Perfeito

Os supercondutores são caracterizados como materiais que apresentam resistência elétrica nula e diamagnetismo perfeito. Na Fig. 1.1 está ilustrado o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura para o mercúrio sólido, o primeiro material a exibir resistência elétrica nula, quando atingida uma determinada temperatura.

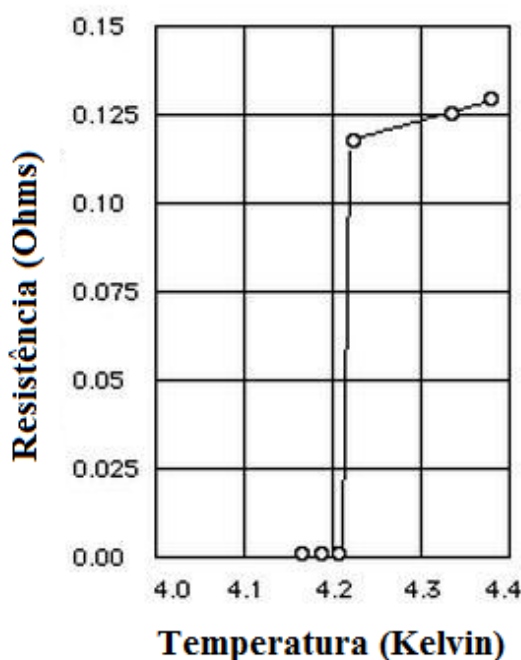


Fig.1.1 – Comportamento da resistência elétrica em função da temperatura para o mercúrio sólido.^[16]

De acordo com a Fig. 1.1 a resistência elétrica do mercúrio se anula em uma temperatura de aproximadamente 4,2K. Esta temperatura recebe a denominação de temperatura crítica, T_c . Este fenômeno foi observado pioneiramente por Kamerlingh Onnes, em 1911, que o denominou por supercondutividade.^[16] A partir daí a resistência elétrica nula tornou-se uma das propriedades que o material deve apresentar para ser classificado como supercondutor.

A outra propriedade é o efeito Meissner-Ochsenfeld.^[16,17] Esta se encontra fundamentada no fato de que um supercondutor na presença de um campo magnético fraco se comporta como um diamagneto perfeito, ou seja, apresenta indução magnética nula no seu interior em $T \leq T_c$, conforme encontra-se representado na Fig. 1.2.

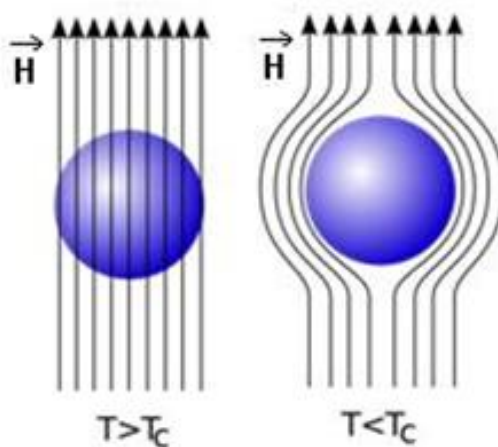


Fig. 1.2 – Representação esquemática do efeito Meissner.^[18]

De acordo com a Fig. 1.2, para $T > T_c$ o material encontra-se totalmente penetrado pelo campo magnético. Este comportamento muda radicalmente para $T \leq T_c$ quando as linhas de campo magnético são expulsas do interior do supercondutor. A justificativa deste efeito está fundamentada no surgimento de supercorrentes que se estabelecem na superfície da amostra de forma a produzir uma indução magnética que promova o cancelamento do fluxo de campo magnético no interior do material.^[17,19]

1.1.2- Os Pares de Cooper

A rápida diminuição da resistência elétrica até seu desaparecimento em $T = T_c$, observado para a amostra de mercúrio da Fig. 1.1, é atribuída em parte a formação dos pares Cooper os quais são tidos como os agentes responsáveis pela condução eletrônica no estado supercondutor.^[16,20,21]

De uma maneira bastante simplificada pode-se conceber um par de Cooper como sendo constituído por dois elétrons os quais, sobre devidas circunstâncias, interagem atrativamente entre si. A mediação desta interação é realizada por meio da troca de um fônon oriundo da rede cristalina.^[21]

A Fig. 1.3 mostra um diagrama esquemático ilustrando a possível polarização de elementos da rede cristalina pela movimentação de um elétron. Neste cenário, esta movimentação resulta na vibração da rede cristalina que se encontra positivamente carregada e desta maneira atrai um segundo elétron que se movimenta em sentido contrário ao primeiro elétron, ou seja, a situação mais favorável para a estabilização de um par de Cooper ocorre para elétrons de vetores de onda opostos, $\vec{k}$ e $-\vec{k}$, situados sobre a superfície de Fermi, e spins também opostos.^[17,22]

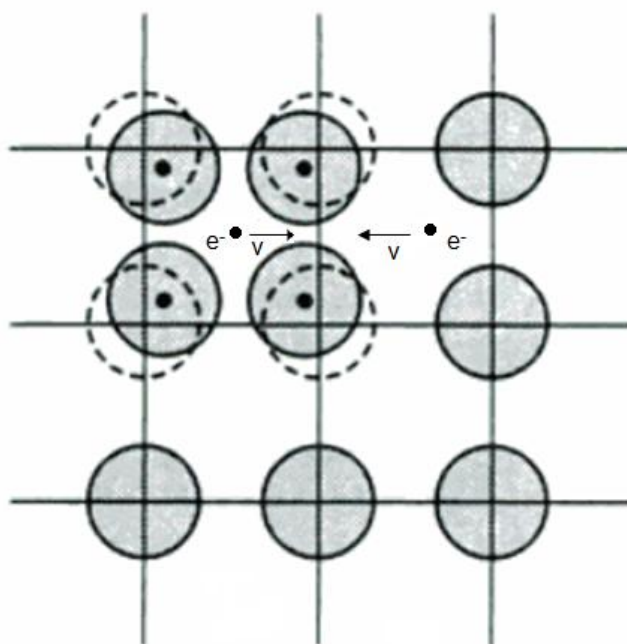


Fig. 1.3 – Formação de um par de Cooper (modificado a partir da original).^[22]

Do ponto de vista termodinâmico os elétrons que constituem o par de Cooper estão arranjados em um estado ligado de menor energia quando comparado a energia que ambos apresentam quando associados. A formação destes pares mostra-se fortemente dependente da microestrutura do material a qual afeta a forma da rede cristalina e, portanto, na interação entre os elétrons que constituem o par.^[20,21] É importante destacar que um par de Cooper somente pode existir na presença de um “background” formado pelo mar de Fermi, cuja existência bloqueia a

participação de elétrons localizados abaixo do nível de Fermi via princípio de exclusão.^[21]

1.1.3- Parâmetros Característicos do Estado Supercondutor

O estado supercondutor é caracterizado por alguns parâmetros fenomenológicos característicos entre os quais se destacam os comprimentos de coerência, ξ , e de penetração, λ_L , e o parâmetro de Ginzburg-Landau, $[\kappa]$.^[21,23]

Uma das interpretações para o comprimento de coerência é fornecida pela teoria de Ginzburg-Landau, a qual será apresentada de forma geral na seção 1.2 deste capítulo.

De acordo com a teoria G-L, $\xi(T)$ é empregado para quantificar a variação espacial apresentada pela densidade de superpartículas, $n_s(x)$ nas proximidades da interface normal-supercondutor, localizada junto à superfície de um material supercondutor, veja Fig. 1.4.^[23]

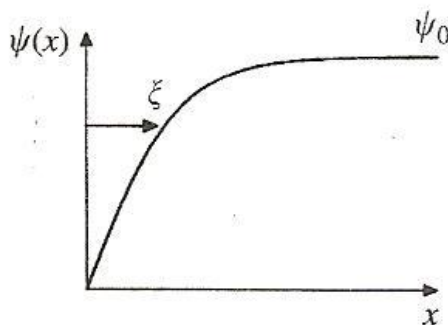


Fig. 1.4 – Comportamento do parâmetro de ordem supercondutor perto de uma superfície.^[23]

Na figura anterior, $\psi(x)$ representa o parâmetro de ordem supercondutor, o qual, de acordo com a teoria G-L, é dado por $n_s = |\psi(x)|^2$ e ψ_0 representa o valor médio deste parâmetro através do volume do material.^[23]

Ainda, segundo a teoria G-L, $\xi(T)$ tem a sua dependência em relação a T dada pela seguinte expressão.^[23]

$$\xi(T) = \xi(0)(t)^{-1/2} \quad (1.1)$$

Na Eq. 1.1, $t = (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida, $\xi(0)$ é o comprimento de coerência para $T = 0$. É possível verificar que a Eq. 1.1 é caracterizada por um expoente crítico igual a $1/2$, o qual é o valor típico sugerido pelas teorias de campo médio e $\xi(T)$ diverge quando $T = T_c$.^[23]

O comprimento de penetração, λ , é empregado na quantificação da extensão da penetração do campo magnético externo a partir da superfície do material supercondutor, onde atuam as supercorrentes de blindagem responsáveis pela efetivação do efeito Meissner.^[6,21]

O estudo do comportamento de $\lambda(x)$ em função da temperatura é relevante para a compreensão do estabelecimento do fenômeno da supercondutividade nestes materiais. O comportamento de $\lambda(T)$ será estimado a partir do comportamento de $K_S(M, B)$, conforme será proposto na continuidade desta dissertação.^[6,21]

De acordo com a teoria de campo médio, o comportamento de $\lambda(x)$ em função da temperatura, encontra uma aproximação satisfatória para $T \approx T_c$, de acordo com a Eq. 1.2.^[5,6,20]

$$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_0 t^{-1/2} \quad (1.2)$$

Onde λ_0 é o comprimento de penetração em $T = 0$ e $t = \frac{T_c - T}{T_c}$ é a temperatura reduzida. É importante esclarecer que as Eq. 1.1 e Eq. 1.2 empregadas para a descrição do comportamento de $\xi(T)$ e $\lambda(T)$ foram concebidas no chamado limite “limpo”, onde o livre caminho médio, l_e , é muito maior que o comprimento de coerência, ξ , ($l_e \gg \xi$). Onde, por exemplo, para o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $l_e \approx 10\xi$.^[6]

Na Tab. 1.1, são apresentados a faixa de valores para $\xi(0)$ e $\lambda(0)$, levando em conta a anisotropia planar dos HTSC.

Tab. 1.1 – Temperatura crítica e estimativas do comprimento de penetração, λ_i , do comprimento de coerência, ξ_i , para três óxidos HTSC ($i = ab$ ou c) (modificado a partir do original).^[6]

Amostra	$T_c(K)$	$\lambda_{ab}(\text{\AA})$	$\lambda_c(\text{\AA})$	$\xi_{ab}(\text{\AA})$	$\xi_c(\text{\AA})$
$La_{2-x}Sr_xCu_4$	38	800	4000	35	7
$Y_1Ba_2Cu_3O_7$	92	1500	6000	15	4
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	2000	10000	13	2

A razão entre os comprimentos de penetração e de coerência, recebe a denominação de parâmetro de Ginzburg-Landau, κ .

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (1.3)$$

Na Eq. 1.3, constata-se que κ é aproximadamente independente da temperatura. Supercondutores que apresentam $\kappa < 1/\sqrt{2}$ são classificados como tipo I, ao passo que os materiais que apresentam $\kappa > 1/\sqrt{2}$ são classificados como tipo II. A Tab. 1.2 apresenta valores característicos de κ para alguns materiais supercondutores classificados como tipo I ou tipo II.

Tab. 1.2 – Comprimento de penetração, $\lambda(0)$, comprimento de coerência, $\xi(0)$, e parâmetro G-L, κ , para alguns supercondutores importantes. Valores de dados tomados por Poole (2000). (Tabela modificada a partir da original).^[23]

	$T_c(K)$	$\lambda(0)(nm)$	$\xi(0)(nm)$	κ
Al	118	45	1550	0,03
Sn	3,72	42	180	0,23
Pb	7,20	39	87	0,48
Nb	9,25	52	39	1,3
Nb₃Ge	23,2	90	3	30
YNi₂B₂C	15	103	9,1	12,7
K₃C₆₀	19,4	240	2,8	95
YBa₂Cu₃O_{7-δ}	91	156	1,65	95

1.1.4- Supercondutor do tipo II: O Estado de Vórtices

Da seção anterior, verifica-se que os HTSC, como por exemplo, o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, são caracterizados por apresentarem $\lambda \gg \xi$, particularidade que os caracterizam como supercondutores do tipo II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$). A Fig. 1.5 ilustra o diagrama de fase $H - T$ para um supercondutor do tipo II.^[21,24]

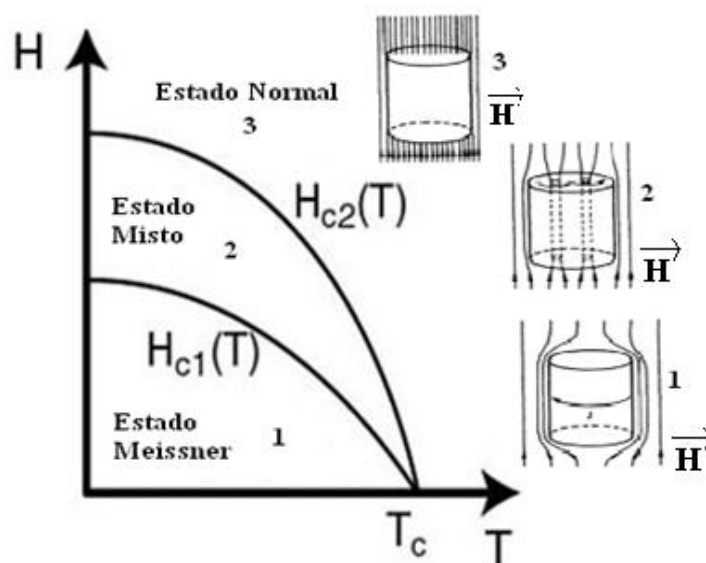


Fig. 1.5 – Diagrama $H-T$ para um supercondutor Tipo II.^[10]

Uma das particularidades dos supercondutores do tipo II que os diferenciam em relação aos supercondutores do tipo I, resume-se a existência do estado misto no diagrama $H - T$ da Fig. 1.5^[24] O estado misto é marcado pela coexistência de magnetismo e supercondutividade no material. O surgimento de regiões magnéticas no estado misto está associado ao fato de que $\lambda \gg \xi$ nos supercondutores do tipo II, o que acarreta em uma energia de superfície negativa que propicia a formação de regiões normais no material, onde o campo magnético pode se estabelecer.

Na Fig. 1.5, observa-se que o estado misto ao longo do diagrama $H - T$ é delimitado inferiormente em relação ao estado Meissner pelo campo crítico inferior, $H_{c1}(T)$. Este campo marca a penetração do campo magnético no interior do supercondutor. Por outro lado, o estado misto é delimitado no seu limite superior em relação ao estado normal pelo campo crítico superior, $H_{c2}(T)$. Este campo marca o desaparecimento da supercondutividade no material do tipo II.

O campo crítico superior, $H_{C2}(T)$, é um parâmetro relevante para a avaliação de aplicabilidade tecnológica de um supercondutor do tipo II. De acordo com a teoria de Abrikosov,^[21] pode-se relacionar o campo crítico superior ao comprimento de coerência G-L, através da seguinte equação:

$$\mu_0 H_{C2}(T) = B_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi \xi(T)^2} \quad (1.4)$$

Onde $B_{C2}(T)$ é o campo de indução magnética e Φ_0 é o quantum de fluxo magnético. Esta expressão nos remete a uma maneira simplificada de determinar $\xi(0)$, para isso basta apenas aplicar a Eq. 1.1 a Eq. 1.4, desta maneira, obtém-se:

$$\mu_0 H_{C2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{t}{\xi(0)^2} \quad (1.5)$$

Assim como, o comprimento de penetração, $\lambda(T)$, pretende-se obter ao longo deste estudo uma estimativa para a intensidade de $B_{C2}(T)$ empregando o comportamento de $E_k(T, B)$, cujo formalismo será discutido ao longo deste capítulo. A partir desta ação pretende-se obter uma estimativa para a intensidade de $B_{C2}(0)$ das amostras que serão pesquisadas neste estudo, sendo necessário o emprego da seguinte expressão:

$$B_{C2}(T) = 1,83 B_{C2}(0) t \quad (1.6)$$

Onde a expressão anterior é oriunda das teorias de campo médio e $B_{C2}(0)$ é o campo Crítico superior em $T = 0$.

De acordo com a literatura, várias aproximações têm sido empregadas para o cálculo de $B_{C2}(0)$.^[25-27] Em particular, para o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino o valor de $B_{C2}(0)$ varia entre 56 T a 120 T para campos magnéticos aplicados perpendicularmente aos planos de $CuO_{(2)}$ ($H // c$) e entre 190 T a 600 T para campo magnéticos aplicados paralelamente aos planos de $CuO_{(2)}$ ($H // ab$).

A forma que o campo magnético assume no estado misto da Fig. 1.5 encontra-se esquematizada ao lado da mesma, a qual é identificada pelo numeral 2.

Esta forma recebe a denominação de vórtices ou fluxóides, os quais são blindados por supercorrentes.^[24]

Na Fig. 1.6 encontra-se representada a idealização teórica para um vórtice e as grandezas referentes ao estado supercondutor que a ele encontram-se relacionadas.

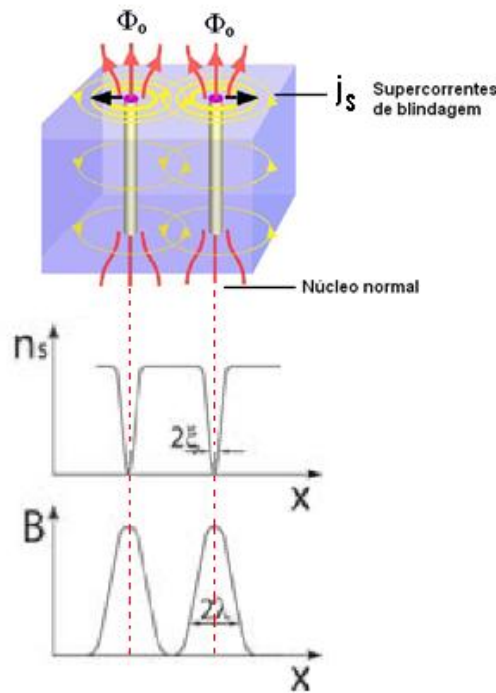


Fig. 1.6 – Idealização da estrutura de um vórtice no estado misto de um supercondutor do tipo II.^[28]

Na figura temos que j_s representa as supercorrentes de blindagem constituídas por pares de Cooper, Φ_0 é o quantum de fluxo magnético, $\xi(x)$ é comprimento de coerência, $\lambda(x)$ é o comprimento de penetração e $n_s(x)$ é a densidade de superpartículas, discutidas na seção anterior.

Na representação gráfica dos comportamentos de $n_s(x)$ e $B(x)$ na Fig. 1.6 é possível constatar que no centro do vórtice a densidade de superpartículas é nula e a intensidade de $\vec{B}$ é máxima. É possível também verificar que $n_s(x)$ varia sua intensidade de um patamar máximo até atingir o seu valor mínimo ao longo de uma distância proporcional ao raio do vórtice, o qual é aproximadamente igual a $\xi(x)$, ou seja, apresenta valores entre 10 e 20 Å.^[29] Por outro lado, a variação da intensidade de $B(x)$ de um patamar mínimo (nulo) até um valor máximo se dá ao longo de uma distância proporcional ao comprimento de penetração, $\lambda(x)$, o qual corresponde a

distância das correntes de blindagem, j_s , até o centro do vórtice a qual assume valores entre 1000 e 2000 Å^[29] nos HTSC.

1.1.5- A Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM)

Conforme discutido nos parágrafos anteriores a região mista de um supercondutor do tipo II é particularizada pela existência de vórtices os quais tem sua densidade aumentada à medida que o campo aplicado vai se aproximando de $H_{c2}(T)$. É importante ressaltar que a maioria dos supercondutores do tipo II são materiais com uma estrutura inhomogênea, fruto de defeitos estruturais intrínsecos, onde vacâncias de oxigênio e maclas são os mais comuns.^[24] Estes defeitos, onde a supercondutividade é localmente penalizada, podem atuar como centros aprisionadores para os vórtices, restringindo assim a sua movimentação e dissipação de energia. A ativação e a ação desses centros aprisionadores sobre a dinâmica de vórtices nos HTSC é indicada pela Linha de Irreversibilidade Magnética (LIM), ao qual aparece em destaque no diagrama H - T , da Fig. 1.7.^[24]

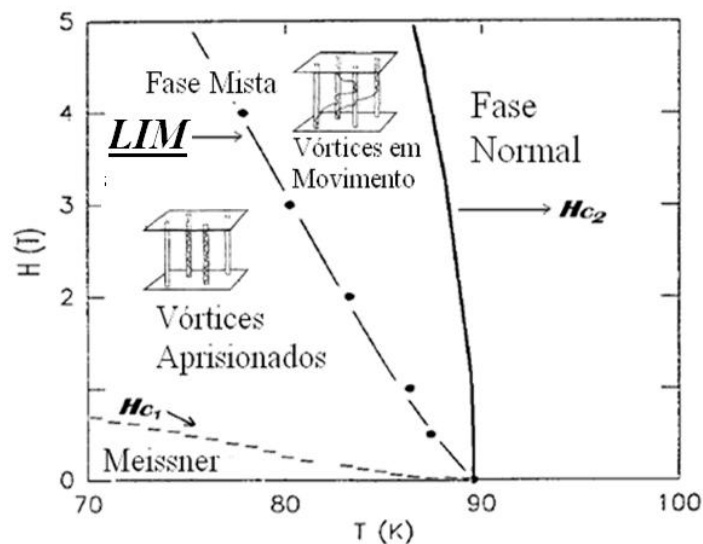


Fig. 1.7 – Diagrama H - T para supercondutor do tipo II. Na fase mista apresentam-se duas regiões distintas separadas pela Linha de Irreversibilidade Magnética, LIM (adaptado).^[24]

Conforme propõe a Fig. 1.7, a LIM divide o estado misto em duas regiões, ambas caracterizadas por comportamentos distintos no que se refere a dinâmica de

vórtices. A região denominada de líquidos de vórtices é caracterizada pela livre movimentação desses os quais interagem entre si. Nesta fase o supercondutor apresenta magnetização reversível particularizado por um comportamento de equilíbrio do ponto de vista termodinâmico. A região denominada de sólido de vórtices é marcada pelo aprisionamento destes pelos potenciais de “pinning” provenientes dos defeitos estruturais ativos da estrutura. Nesta região o comportamento da magnetização é irreversível e, portanto, de não equilíbrio.^[24]

O estudo do comportamento de $E_K(T, B)$ será realizado em termos do comportamento da magnetização de equilíbrio obtida na região líquido de vórtices onde os efeitos de não-equilíbrio sobre a magnetização não estarão atuando e portanto não serão levados em consideração.^[2,30]

No que tange o estudo da *LIM* nos HTSC, alguns modelos teóricos são empregados para se compreender o comportamento desta linha. Entre eles destacam-se os de “flux creep” gigante^[31], “flux melting”^[32], vidro supercondutor^[33], vidro de vórtices^[34] e vidro de Bose.^[35] Destes modelos citados,^[31,32,33,36] uma parcela interpreta a *LIM* como uma linha de transição de fase^[32,36] e outra parcela interpreta a mesma como uma linha de “depinning” termicamente ativado.^[31,36]

Nos modelos de “flux creep” gigante, “flux melting” e vidro supercondutor o comportamento da *LIM* é ajustado segundo a lei de potências dada de forma geral pela seguinte equação:

$$H_{irr}(T) = H_0 \left(1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)}\right)^\alpha \quad (1.7)$$

Na Eq. 1.7, $H_{irr}(T)$ e H_0 são respectivamente os campos de irreversibilidade magnética em uma temperatura T e em $T = 0$, da mesma forma para as temperaturas $T_{irr}(H)$ e $T_{irr}(0)$. O expoente α pode variar entre os valores de 0,5 e 2.

O modelo de “flux creep” gigante fundamenta-se nos efeitos de ativação térmica na rede de vórtices de Abrikosov sob a ação de uma força motora e interpreta a *LIM* como sendo uma linha de “depping” em analogia ao modelo de “flux creep” convencional. Ou seja, de acordo com essa interpretação, os vórtices encontram-se aprisionados abaixo da *LIM* e se movimentarão livremente acima desta. Esse modelo é aplicado na região de altos campos em amostras granulares e em amostras homogêneas se aplica na sua íntegra para a descrição de toda a *LIM*.

A lei de potências dada pela Eq. 1.4 assume valor teórico para o expoente de $\alpha = 3/2$.^[24,31]

No modelo de “flux melting”, o comportamento da *LIM* é analisado como a linha que marca a fusão da rede de vórtices de Abrikosov devido à existência de flutuações térmicas. Tais flutuações térmicas produzem deslocamentos aleatórios de grande amplitude a partir das posições de equilíbrio dos vórtices da rede de Abrikosov. Estes deslocamentos provocam uma possível perda das correlações existentes entre os mesmos. A lei de potências, no caso deste modelo, tem seu expoente $\alpha = 2$.^[24,32]

O modelo de vidro supercondutor, por sua vez, prevê a existência de uma fase de baixa temperatura na *LIM*, denominada de vidro supercondutor. Nesta fase, predomina a ocorrência do fenômeno de frustração, devida à existência de desordem e de acoplamentos de fase conflitantes. Pelo fato da lei de potências deste modelo se assemelhar a lei de potências de vidros de spin, é possível então descrever o comportamento da *LIM* nos HTSC na região de baixos campos magnéticos aplicados, por uma lei de potências do tipo “Almeida-Thouless” (AT) e na região de campos intermediários por uma lei de potências do tipo “Gabay-Toulouse” (GT).

Ambas as leis de potências “AT” e “GT”, seguem o mesmo padrão da Eq. 1.4, porém com valores de expoente α diferentes. No ajuste seguindo a lei de potências do tipo “AT”, o expoente assume valor $\alpha = 3/2$. Enquanto que no ajuste seguindo a lei de potências do tipo “GT” o expoente assume valor $\alpha = 1/2$. A Fig. 1.8 apresenta o comportamento da *LIM* frente a aplicação dos modelos “flux creep” gigante, e ajuste “AT” e “GT”, citados acima.

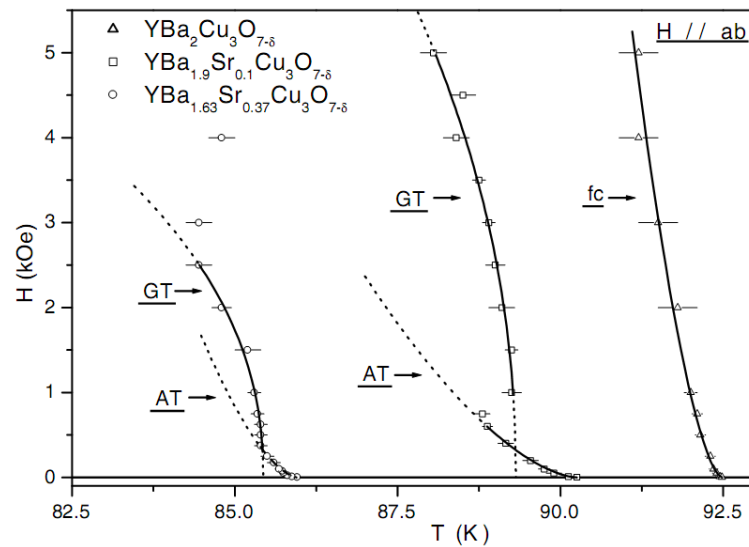


Fig. 1.8 – Comportamento da *LIM* para as amostras monocristalinas de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0; 0,1; 0,37$) para $H//ab$, segundo a aplicação da lei de potência dada pela Eq. 1.4, seguindo os modelos de “flux creep” gigante (fc) e os ajustes tipo “Almeida-Thouless” (AT) e tipo “Gabay-Toulouse” (GT).^[37]

Segundo a Fig. 1.8, pode-se verificar para as amostras $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x=0,1$ e $0,37$), que no regime de baixos campos magnéticos aplicados a dinâmica de vórtices de Josephson prepondera, enquanto que para a amostra pura, por se tratar de uma amostra homogênea, o comportamento da *LIM* pode ser descrito em toda a extensão do diagrama $H - T$ pela teoria de “flux creep” gigante. No caso das amostras dopadas, o comportamento AT-GT, observado nas mesmas, para a *LIM* é um comportamento característico de um sistema que apresenta efeitos de desordem e frustração.^[37]

1.2- A Teoria de Ginzburg-Landau (G-L) e o Parâmetro de Ordem Supercondutor

A teoria G-L da supercondutividade é fundamentada nas concepções de Landau sobre as transições de fase de segunda ordem em sistemas magnéticos,^[17] portanto, ela encontra-se atrelada ao conceito do parâmetro de ordem, $\psi(\vec{r}, T)$, que no estado supercondutor, apresenta uma dependência em termos da temperatura conforme descreve na Fig. 1.9.^[17,38]

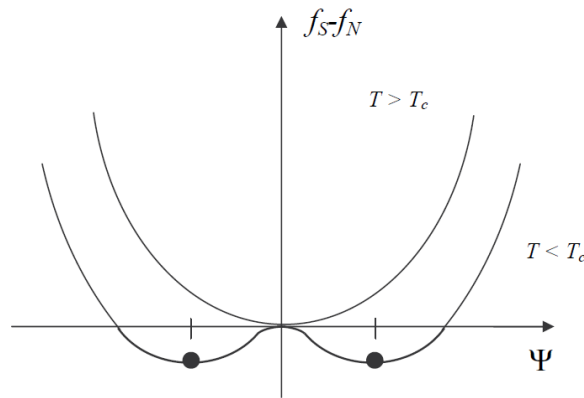


Fig. 1.9 – Densidade de energia livre, $f_S - f_N$, em função do parâmetro de ordem, ψ , para $T > T_c$ e $T < T_c$.^[38]

Na figura, $f_S - f_N$ representa a diferença entre as densidades de energia livre dos estados supercondutor e normal. É importante notar que $\psi(\vec{r}, T) = 0$ quando $T > T_c$ e assume um valor finito quando $T < T_c$.^[17,38] Por outro lado, a teoria G-L concebe $\psi(\vec{r}, T)$ como sendo uma função de onda complexa definida pela Eq. 1.8.

$$\psi(\vec{r}) = |\psi_0(\vec{r})| e^{i\phi(\vec{r})} \quad (1.8)$$

Na Eq. 1.8, $\psi_0(\vec{r})$ é a amplitude e $\phi(\vec{r})$ é a fase desta função de onda complexa. A teoria G-L permite que $\psi(\vec{r}, T)$ seja associado a densidade local de superpartículas, n_s , conforme afirmado na seção 1.1.4, por meio da aplicação da relação descrita na Eq. 1.9.^[17]

$$|\psi(\vec{r})|^2 = n_s(\vec{r}) \quad (1.9)$$

Além de $\psi(\vec{r}, T)$ ser função da temperatura e da posição, ele também pode ter seu comportamento influenciado pela aplicação de campo magnético.^[38]

1.3- A Energia Livre de Ginzburg-Landau

O conceito de parâmetro de ordem $\psi(\vec{r}, T)$ permitiu a Landau expressar o comportamento da energia livre de qualquer sistema físico submetendo o seu parâmetro de ordem a uma expansão da série de potências centrada nas proximidades do ponto crítico em questão onde $\psi(\vec{r}, T)$ apresentaria um valor próximo de zero.^[17,38]

As variações de $\psi(\vec{r})$ são determinadas através da minimização da energia livre de Helmholtz, cuja expressão é a versão supercondutora da expansão em série de potências do parâmetro de ordem da teoria de Landau para as transições de fase de segunda ordem.^[17]

A forma da energia livre de campo médio na concepção da teoria G-L pode ser escrita como uma série de potências do parâmetro de ordem, a qual necessita apresentar a obrigatoriedade de se manter uniforme e suas variações espaciais poderão dar origem a termos relativos à existência de gradientes.

Assim, a densidade de energia livre G-L na ausência de campo magnético no estado supercondutor, $f_S(|\psi|, T)$, será dada por:^[17,20]

$$f_S(|\psi|, T) = f_N(T) + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi|^4 + \gamma|\nabla\psi|^2 \quad (1.10)$$

onde, $f_N(T)$ é a energia livre no estado normal, α, β e γ são parâmetros fenomenológicos dependentes de T , $|\nabla\psi|^2$ representa o gradiente correspondente a penalização em energia livre em virtude de $|\psi|$ não apresentar uma variação espacial uniforme.

A ausência na Eq. 1.7 de termos de ordem ímpar, como $|\psi|$ e $|\psi|^3$, é justificada pelo fato de que a presença do primeiro impede que o $|\psi| = 0$, o que exclui a $f_N(T)$ como estado de equilíbrio e a existência do segundo estaria relacionando o comportamento de $f_S(|\psi|, T)$ a uma transição de primeira ordem.^[21]

A presença de $\vec{H}$ em partículas carregadas promove a seguinte modificação quantum-mecânica:^[17,38]

$$\frac{\hbar}{i}\nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i}\nabla - e^*\vec{A} \quad (1.11)$$

Seja aplicada a expressão de $f_S(|\psi|, T)$ da teoria G-L. Na eq. 1.11, $\hbar = h/2\pi$ representa a constante de Planck, $e^* = 2e$ representa a carga de um par de Cooper, sendo e a carga do elétron, e, $\vec{A}$ o potencial vetor. Desta forma a Eq. 1.10 assume a seguinte forma:^[38]

$$f_S(|\psi|, T, \vec{h}) = f_N(T) + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (1.12)$$

Na Eq. 1.12, $m^* = 2m$ representa a massa das superpartículas e h representa o campo microscópico em um dado ponto no interior do supercondutor. O último termo na Eq. 1.12 é referente à contribuição da energia magnética no sistema.

Note que se $\psi = 0$, $f_S(|\psi|, T)$ se reduzirá a energia no estado normal na presença de um campo magnético.

Da minimização da energia livre G-L em relação à variação do parâmetro de ordem supercondutor e do potencial vetor, obtém-se as equações de Ginzburg-Landau, representadas pelas Eq. 1.13 e 1.14.^[38]

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (1.13)$$

$$\vec{J} = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - e^{*2} \psi^* \psi \vec{A} \quad (1.14)$$

A Eq. 1.13 é a forma completa da 1ª equação G-L, que descreve a variação $\psi(\vec{r})$ no interior de uma amostra supercondutora, uma vez conhecido o potencial vetor $\vec{A}$. A Eq. 1.14, por sua vez, é obtida através da minimização de energia livre em relação ao potencial vetor $\vec{A}$ e fornece o comportamento das supercorrentes frente à aplicação do campo magnético.

1.4- Os Pares de Cooper e a Energia Cinética

Como já discutido anteriormente o estado supercondutor é constituído por superelétrons os quais apresentam um valor de energia mais baixo no estado supercondutor do que no estado normal, sendo que esses encontram-se em um estado ordenado em $T \leq T_C$.^[16]

Quando existe uma interação efetivamente atrativa entre dois elétrons com energias próximas à energia de Fermi, a distribuição de Fermi-Dirac se torna instável frente à formação de um par de Cooper. Então mais e mais pares devem condensar até que se estabeleça uma situação de equilíbrio onde o estado do sistema estará tão modificado que a energia de ligação, para formar um par adicional, será reduzida a zero.^[17,20]

Nos HTSC, à medida que a densidade de vórtices no estado misto aumenta (veja Fig. 1.7), a energia cinética total, E_K eventualmente irá atingir seu máximo, posteriormente passando a diminuir, pois a medida que a densidade de vórtices na fase mista do material tende a atingir $H_{C2}(T)$ os núcleos dos vórtices começam a se sobreporem cancelando o fluxo de corrente entre os mesmos. No ponto em que esta densidade atinge o campo crítico superior, $H_{C2}(T)$, a energia cinética se torna nula.^[20,30]

A energia de condensação corresponde à diferença de energia interna entre os estados normal e supercondutor em temperatura zero, como mostra a relação a seguir:^[20]

$$U_S(0) - U_N(0) = -\frac{1}{2}N(0)\Delta^2(0) \quad (1.15)$$

Na equação anterior $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi e $\Delta(0)$ é o “gap” de energia em $T = 0$.^[20,21]

Supondo que a densidade de estados varia lentamente com a energia nas proximidades da energia de Fermi ($\xi = 0$), no limite de acoplamento fraco, em que Δ é obtido no que $N(0)V \ll 1$, na Eq. 1.15:^[17,20]

$$\Delta \simeq 2\hbar\omega_c e^{-1/N(0)V} \quad (1.16)$$

Onde w_c é a energia de corte do potencial atrativo BCS.

A energia no estado fundamental será dada por:

$$\sum_{\vec{k}} \left(\xi_{\vec{k}} - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V} \quad (1.17)$$

Na equação anterior, $\xi_{\vec{k}}$ representa a energia de partícula medida em relação à energia de Fermi. Note que no estado normal em que $T = 0$, estaremos tratando do estado BCS,^[4] definido a partir da teoria microscópica BCS da supercondutividade a qual prevê que nesse cenário $\Delta = 0$, o que implica em $E_{\vec{k}} = |\xi_{\vec{k}}|$ permitindo obter:

$$\sum_{|\vec{k}| < k_F} 2\xi_{\vec{k}} \quad (1.18)$$

O termo para $|\vec{k}| > k_F$ vai a zero desde que $E_{\vec{k}} = \xi_{\vec{k}}$, assim, a diferença de energia entre o estado normal e o estado supercondutor será:

$$\langle E \rangle_S - \langle E \rangle_N = \sum_{|\vec{k}| > k_F} \left(\xi_{\vec{k}} - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right) + \sum_{|\vec{k}| < k_F} \left(\xi_{\vec{k}} - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V}$$

O termo $-\frac{\Delta^2}{V}$ a variação de energia potencial^[20]

$$\langle E \rangle_S - \langle E \rangle_N = 2 \sum_{|\vec{k}| > k_F} \left(\xi_{\vec{k}} - \frac{\xi_{\vec{k}}}{E_{\vec{k}}} \right) - \frac{\Delta^2}{V}$$

Usando o limite de acoplamento fraco com Δ sendo dado pela Eq. 1.16 podemos reescrever a equação acima como:

$$\langle E \rangle_S - \langle E \rangle_N = \left[\frac{\Delta^2}{V} - \frac{1}{2} N(0) \Delta^2 \right] - \frac{\Delta^2}{V} \quad (1.19)$$

A Eq. 1.19 pode ser interpretada como a energia de condensação em temperatura nula.^[20] Nos supercondutores de baixa temperatura estima-se que a diferença de energias cinéticas dos estados supercondutor e normal seja da ordem de $(10^{-6}-10^{-8})$ eV/átomo,^[39] e nos HTSC essa diferença seja da ordem de $(10^{-3}-10^{-2})$ eV/átomo.^[39]

1.5- O Teorema Virial da Supercondutividade (TVS) e a Densidade de Energia Cinética dos Pares de Cooper

O estudo de $E_K(T, B)$ dos portadores de carga no HTSC tem se mostrado uma ferramenta eficiente empregada na compreensão da dinâmica apresentada por estes na transição normal-supercondutor. Por exemplo, na presença de campo magnético, o estudo do comportamento de $E_K(T, B)$ fornece informações relevantes sobre a amplitude do parâmetro de ordem supercondutor.^[1,30]

A determinação da diferença de energia cinética entre os estados normal e supercondutor de elétrons, é comumente realizada por meio de medidas de refletividade óptica.^[30] Na presença de campo magnético e em particular no estado misto dos HTSC esta técnica apresenta o inconveniente de vincular a qualidade dos resultados por ela fornecido a homogeneidade da superfície do material, ou seja, na presença de campo magnético aplicado os vórtices tornam a superfície altamente inhomogênea dificultando, assim o emprego desta técnica na determinação de E_K .^[30]

Cientes desta situação anterior, Doria e colaboradores^[3] propuseram que o comportamento de E_K pode ser determinado para supercondutores com $\kappa > 3$ nas proximidades de H_{C2} das medidas de magnetização DC, empregando o teorema virial da supercondutividade (TVS), o qual passa a ser discutido no próximo parágrafo.

Em analogia ao teorema virial da mecânica clássica,^[4] o qual é empregado para a obtenção da energia cinética em sistemas complexos que não proporcionem uma solução exata para o cálculo desta energia, o teorema virial da supercondutividade, (TVS), proposto por Doria e colaboradores,^[3] dado pela Eq. 1.20, (veja dedução no *apêndice A*) é fundamentado como uma consequência da invariância numa transformação de escala.

$$\vec{H} \cdot \vec{B} = 4\pi(E_k + 2E_f) \quad (1.20)$$

onde,

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

é a energia cinética expressa em termos do parâmetro de ordem ψ e do potencial vetor $\vec{A}$ que é dado por $(\vec{A} \rightarrow \vec{D}\psi \equiv \frac{\hbar\nabla}{i} - \frac{q\vec{A}}{c})$.^[30]

A energia do campo magnético será:

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

Onde o campo magnético local $\vec{h} = \nabla \times \vec{A}$.

De posse do TVS, é possível deduzir a energia cinética do condensado por meio do mesmo. Do *apêndice A*, temos que a energia de condensação é dada por:

$$E_K = \frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar\nabla}{i} - \frac{2e^*\vec{A}_\lambda}{c} \right) \psi_\lambda(x') \right|^2 \quad (1.21)$$

Note que, essa energia corresponde a uma média que envolve unicamente os elétrons pareados que formam o condensado supercondutor.^[2,30] A mesma está relacionada com a indução magnética mediante o teorema virial, Eq. 1.20.^[2,3,30]

Sabendo que a energia do campo pode ser descrita como:^[30]

$$E_f = \left\langle \frac{h^2}{8\pi} \right\rangle \quad (1.22)$$

Onde, h corresponde ao campo magnético local e é dado por:

$$\vec{h} = \nabla \times \vec{A}$$

Considerando que $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$, a Eq. 1.17 pode ser reescrita como:^[30]

$$-\vec{M} \cdot \vec{B} = E_k + 2 \left\langle \frac{(\vec{h} - \vec{B})^2}{8\pi} \right\rangle \quad (1.23)$$

Por definição,^[30]

$$\vec{B} = \langle \vec{h} \rangle$$

Considerando que o campo local não difere muito do seu valor médio ($h \approx \langle h \rangle$), então, o último termo da Eq. 1.23 torna-se nulo, ou seja, a Energia cinética de condensação, E_K , será dada por:

$$E_k = -\vec{M} \cdot \vec{B} \quad (1.24)$$

Onde, $\vec{B}$ é a indução magnética e $\vec{M}$ a magnetização do material.^[1,3,30] A Eq. 1.24, como visto, é uma consequência direta do TVS,^[3] o qual se encontra fundamentada na teoria de vórtices de Abrikosov^[30,40] no equilíbrio termodinâmico, portanto, a análise de $E_k(T)$ a partir da aplicação deste teorema, restringe-se a região líquido de vórtices da Fig. 1.7. Este regime encontra-se compreendido entre $T_C(H)$ e $T_{IRR}(H)$ nas curvas de $M_{ZFC}(T,H)$ e $M_{FCC}(T,H)$,^[30,40] como ilustra a Fig. 1.10 para a amostra monocristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (McY) quando $H = 30KOe$ aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c ($H // c$).

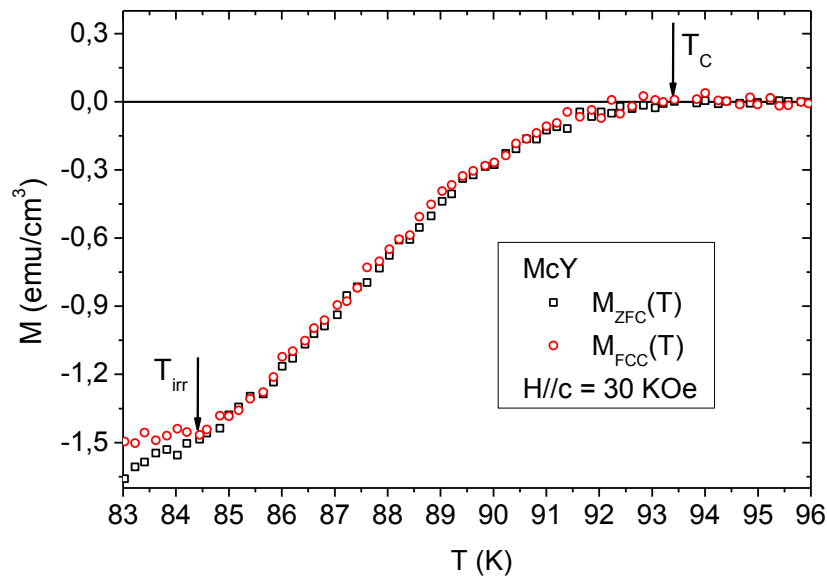


Fig. 1.10 – Curvas de magnetização DC adotando os procedimentos experimentais ZFC (“zero field cooling”) e FCC (“field cooled cooling”) para o monocristal McY. A região magneticamente reversível encontra-se definida entre $T_{irr}(H)$ e $T_c(H)$.

A partir deste momento nos referimos a densidade de energia cinética dada pela aplicação do TVS no texto como $K_S(T, B)$ de forma a diferenciá-la de E_K , assim, reescrevendo a Eq. 1.21, temos:

$$K_S(T, B) = -\vec{M}(T) \cdot \vec{B} \quad (1.25)$$

É interessante ressaltar algumas características importantes a respeito do comportamento de $K_S(T, B)$ do produto dado pela Eq. 1.25, pois ele fornece uma interpretação interessante a respeito da densidade de energia cinética obtida através das curvas de magnetização DC. Nos campos críticos, H_{C1} e H_{C2} a indução magnética, $\vec{B}$ será nula em H_{C1} enquanto que o vetor magnetização $\vec{M}$ será nulo em H_{C2} . Logo, como o produto $-\vec{M} \cdot \vec{B}$ se anula nos dois campos extremos do estado misto então, necessariamente, deve-se ter um mínimo absoluto entre eles, possivelmente acrescido de vários mínimos locais, conforme discutido na seção 1.1.4.^[30]

Na literatura escassos são os estudos a respeito do comportamento da $E_K(T, B)$, entre estes encontra-se estudos com amostras policristalinas de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $La_{1,9}Sr_{0,1}CuO_4$ e monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $BiSr_2CaCu_2O_8$.

Estudos recentes realizados por Peña e colaboradores,^[4] ressaltam o comportamento da densidade de energia cinética no regime de magnetização reversível em amostras de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Sm} - 123$) policristalino. A Fig. 1.11 apresenta o comportamento da densidade de energia cinética, $E_K(T, B)$, por eles obtido para as amostras Sm123-I e Sm123-II.

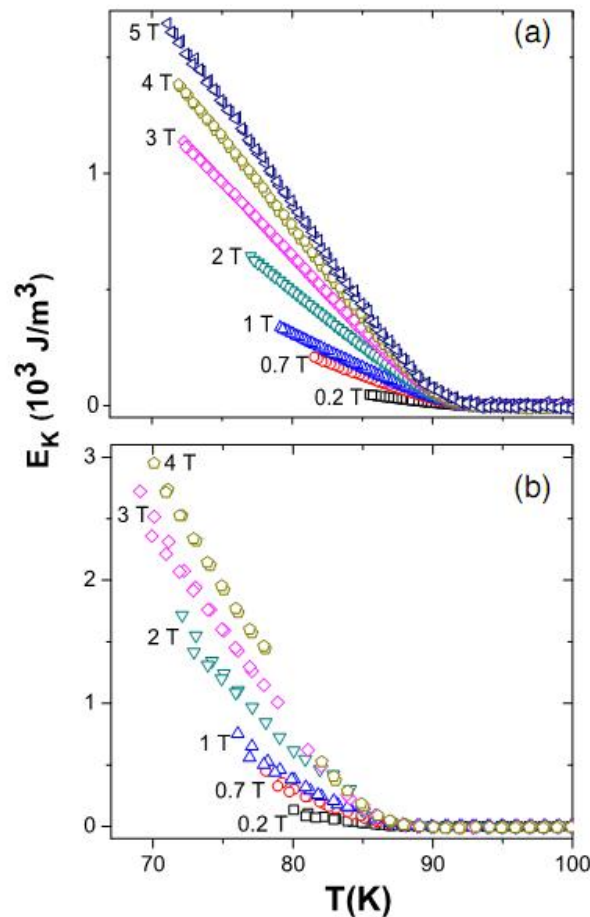


Fig. 1.11 – $E_K(T, B)$ para amostras **a)** Sm-123-I e **b)** Sm-123-II.^[4]

Note que, segundo a Fig. 1.11, tanto para a amostra Sm-123-I quanto para a amostra Sm-123-II, em temperatura fixa, a energia cinética cresce continuamente conforme o campo aplicado aumenta. Assim como, observa-se que esta energia também é dependente da temperatura, uma vez que a mesma tem seu valor diminuído conforme a temperatura aumenta, anulando-se em $T = T_c$.^[4] Sendo que de acordo com as figuras esta temperatura tende a diminuir a medida em que o campo magnético aplicado aumenta. No que diz respeito a diferença em energia cinética das amostras Sm-123-I e Sm-123-II, os autores afirmam que por se tratar de

HTSC, o comportamento magnético destes materiais é dependente da granularidade, e a dissimilitude entre as energias cinéticas atribui-se justamente às diferenças na microestrutura provocadas pelos processos de preparação das mesmas. Segundo os autores, tais processos, provavelmente levaram a formação de morfologias granulares diferentes.

O comportamento da energia cinética em função do campo e temperatura aplicados das amostras de Sm-123-I e Sm-123-II, contrastam com resultados observados por Doria e colaboradores, nos compostos de alta temperatura crítica, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ^[1] e La_2SrCuO_4 ^[41], conforme pode ser observado na Fig. 1.12 à seguir. Particularmente, para os monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $K_S(T, B)$ foi pesquisada para $H \leq 6 \text{ KOe}$ aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico c e para o sistema de grãos alinhados La_2SrCuO_4 , os campos magnéticos aplicados foram de até 55 KOe .

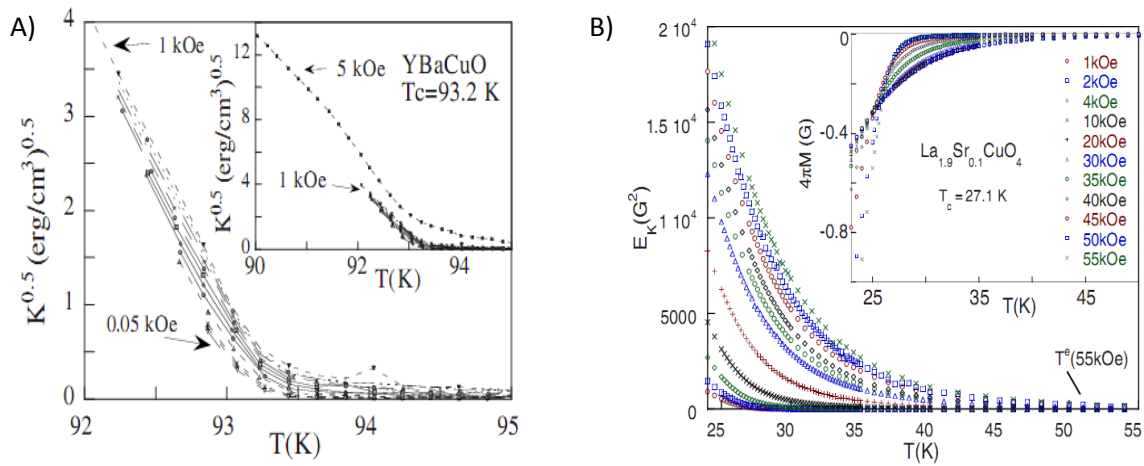


Fig. 1.12 – A) Energia cinética em função da temperatura para o composto $YBaCuO$ ^[1]; **B):** Energia cinética em função da temperatura para o composto $LaSrCuO$ ^[41].

Novamente, na Fig. 1.12, pode-se observar o comportamento da densidade de energia cinética, $\sqrt{K}$ e E_K , em função do campo magnético aplicado apresenta um comportamento semelhante ao das amostras de $SmBa_2Cu_2O_{7-\delta}$, entretanto, é possível observar, especialmente para a figura da letra B), que a densidade de energia cinética cai a zero em um valor de temperatura $T^e(H)$, onde $T^e > T_c$, cuja magnitude vai tornando-se maior em função do aumento da intensidade do campo magnético aplicado. A temperatura $T^e(H)$ é reportada como sendo até 6 KOe maior do que T_c para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com $T_c \approx 45 \text{ K}$.^[41] Este resultado, segundo os autores^[1,41] mostra uma extensão considerável dos efeitos da energia do

condensado supercondutor acima da temperatura crítica de transição, tal como proposto por uma das interpretações do fenômeno de pseudo-gap.^[1]

1.5.1 – O comportamento da densidade de energia cinética na aproximação de Abrikosov

Do tratamento dado por Abrikosov a teoria de G-L obtém-se que a energia cinética média de condensação, Eq. 1.25, nas proximidades da transição supercondutora recai para:^[1]

$$E_{k_A} = \frac{p^2}{2m} \langle |\psi|^2 \rangle = \frac{H[H_{C2}(T) - H]}{8\pi k^2 \beta_A} \quad (1.26)$$

Onde E_{k_A} faz referência a densidade de energia cinética segundo o formalismo de Abrikosov, β_A é a constante adimensional da rede de vórtices, k é o parâmetro G-L e p é o momento, sendo dado por: ^[1]

$$p = \hbar \sqrt{\frac{2\pi H}{\Phi_0}} \quad (1.27)$$

onde, $\hbar = h/2\pi$ é a constante reduzida de Planck e Φ_0 é o quantum de fluxo magnético.

Ao passo que $H_{C2}(T)$, como já visto anteriormente é dado pela Eq. 1.5.^[1]

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

A Eq. 1.26 também pode assumir a forma expressa na Eq. 1.28:

$$E_k = \frac{\mu_0}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} (H_{C2} - H) \left(H - \frac{H_{C2} - H}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} \right) \quad (1.28)$$

A Eq. 1.28 é empregada para o estudo do comportamento da densidade de energia, E_k , com a variação do campo magnético, H , nas proximidades do campo crítico superior segundo o formalismo da teoria de Abrikosov. Por se tratar de supercondutores de alta temperatura crítica, devemos considerar $\kappa \gg 1$ e $\beta_A \approx 1$ (para uma rede de vórtices triangular).^[4] Desta maneira, podemos reescrever a Eq. 1.28, como:

$$E_{k_A} = \frac{\mu_0}{2\kappa^2} H(H_{C2} - H) \quad (1.29)$$

O conhecimento do comportamento de $K_S(T, B)$, extraído do formalismo de E_k , pode ser empregado como uma ferramenta relevante para a determinação do comportamento de diversos parâmetros relevantes para o estado supercondutor nos materiais supercondutores.^[4] Uma dessas grandezas é o parâmetro G-L, cujo estimativa é obtido a partir aplicação da Eq. 1.29, para $H = 0$.^[4]

A Fig. 1.13 ilustra a aplicação da Eq. 1.29 ao comportamento de várias curvas isotérmicas de $(E_K/\mu_0 H)$ em função de $\mu_0 H$ para uma amostra policristalina de $SmBa_2Cu_2O_{7-\delta}$.^[5]

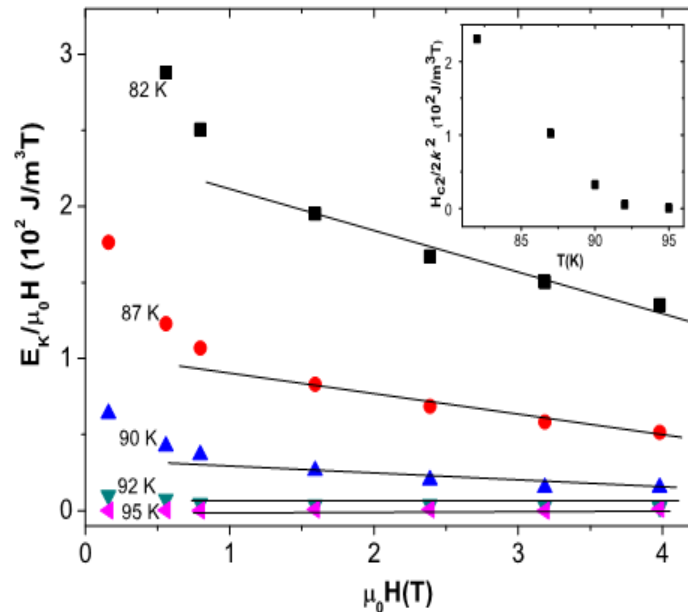


Fig. 1.13 - Energia cinética normalizada como função do campo aplicado na amostra Sm123-I, segundo a aproximação de Abrikosov. No “inset” da figura é ilustrado a interseção das retas ajustadas para os campos mais altos com o eixo vertical em função da temperatura, $H_{C2}(T)/2k_{eff}^2$.^[5]

De acordo com a Fig. 1.13, o comportamento de $(E_k/\mu_0 H)$ em função de $\mu_0 H$ é ajustado pela Eq. 1.29 para campos magnéticos aplicados superiores a 1 T , dependendo da temperatura considerada. No “inset” da Fig. 1.13 estão dispostos os valores em função da temperatura da extrapolação do comportamento linear de $(E_k/\mu_0 H)$ em função de $\mu_0 H$ para $H = 0$.^[5]

A partir desta aproximação os autores da referência [5] obtiveram da Eq. 1.29, $(E_k/\mu_0 H) \approx H_{C2}/2\kappa^2$. Da literatura, têm-se que a taxa de variação de $H_{C2}(T)$ para monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é de $\approx -1,9\text{ T/K}$ para a configuração $H // c$ e $\approx -10,5\text{ T/K}$ para a configuração $H // ab$.^[23]

Dessa forma aproximando a taxa de variação de $H_{C2}(T)$ das amostras policristalinas à da observada para o monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ aos dados obtidos do “inset” da Fig. 1.13, Peña e colaboradores obtiveram um valor médio de $\kappa \approx 207$ para uma amostra policristalina de Sm-123. Este valor é sensivelmente superior a $\kappa \approx 100$ tido como padrão para amostras monocristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando $H // c$.^[5]

Os autores justificam a observação de $\kappa \gg 100$ nas suas amostras policristalinas devido ao fato de que em sistemas granulares o comprimento de penetração é aumentado em relação ao valor intrínseco de London. Desta forma, é de se esperar que o parâmetro efetivo G-L, κ_{eff} , obtido a partir do comportamento da magnetização de sistemas granulares seja proporcional ao nível de granularidade do sistema, o que ocorre nos sistemas policristalinos de $SmBa_2Cu_2O_{7-\delta}$.^[5]

1.5.2 – O comportamento de $E_K(T, B)$ na aproximação de London

Da seção anterior é possível verificar que o emprego do formalismo de Abrikosov para a obtenção da estimativa de κ_{eff} a partir do comportamento de $E_K(T, B)$ tem funcionado adequadamente quando a região de campos magnéticos aplicados é próxima a $H_{C2}(T)$, onde, a aplicabilidade deste formalismo é recomendada.

Peña e colaboradores^[4], cientes desta limitação e motivados pela perspectiva de que a interpretação do comportamento de $E_K/\mu_0 H$ em função de $\mu_0 H$,

apresentado na Fig. 1.13, possa ser estendido para os demais valores de campo magnético aplicado, propuseram que o comportamento de $E_K(T, B)$ possa ser descrito pela aplicação do formalismo de London para a magnetização de supercondutores na região de campos intermediários ($H_{C1}(T) \ll H(T) \ll H_{C2}(T)$) no TVS.^[6,20,42]

De acordo com Peña e colaboradores^[4], o fato de que os campos magnéticos utilizados para o estudo do comportamento de $E_K(T, B)$ nas amostras de Sm-123 apresentarem intensidade variando entre $0,2 T \leq \mu_0 H \leq 5 T$ e este supercondutor apresentar $\kappa \gg 1$, colabora para que a distância média entre os centros dos vórtices na presença de campos magnéticos intermediários seja muito maior que o comprimento de coerência deste ($d \gg \xi$), o que torna a sobreposição entre os vórtices mínima. Neste cenário a densidade de pares de Cooper pode ser considerada como uniforme ao longo da extensão da amostra, exceto na posição dos vórtices, o que torna propícia a aplicação do formalismo de London.^[4,6,20]

Neste formalismo o comportamento da magnetização é determinado a partir do funcional da energia livre na aproximação de London, a qual é comumente tratada por magnetização de London e é dada pela seguinte equação:^[4,6]

$$M(H) = -\frac{\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\beta_L H_{C2}}{H}\right) \quad (1.30)$$

Onde ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético, μ_0 é a permeabilidade do vácuo, β_L é uma constante de ordem involuntária, λ é o comprimento de penetração e H_{C2} é o campo crítico superior.

A expressão obtida por Peña e colaboradores para o comportamento de $E_K(T, B)$ a partir da incorporação do formalismo de London ao TVS no limite de campos intermediários ($\frac{\phi_0}{\lambda^2} \ll \mu_0 H \ll \frac{\phi_0}{\xi^2}$), é dada por:^[4]

$$\frac{E_{K_L}(\mu_0 H)}{\mu_0 H} = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2\mu_0} \ln\frac{\beta_L\mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H} - \left(\frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2}\right)^2 \frac{1}{\mu_0^2 H} \left(\ln\frac{\beta_L\mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H}\right)^2 \quad (1.31)$$

O *apêndice B* deste trabalho é dedicado a apresentação do desenvolvimento da expressão 1.31, bem como da aplicação das principais aproximações e considerações empregadas no seu desenvolvimento.^[4]

Entretanto, quando o valor do campo aplicado atingir patamares, tais que, $\mu_0 H \gg \phi_0/\lambda^2$, a sobreposição entre vórtices pode tornar-se relevante e a Eq. 1.31 deve ser corrigida segundo o modelo de Hao-Clem, que leva em conta a contribuição da energia dos centros desses vórtices na derivação da expressão da magnetização no regime de campos citados acima. De acordo com esse modelo a energia cinética da Eq.1.31 tomará a forma descrita pela Eq. 1.32.^[4,5]

$$\frac{E_{KL}(x)}{x} = \alpha_{HC} m_0 \ln \left(\frac{\beta_{HC} b}{x} \right) - m_0^2 \frac{\mu_0}{x} \left(\ln \frac{\beta_{HC} b}{x} \right)^2 \quad (1.32)$$

Onde,

$$m_0 = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2\mu_0} ,$$

$$b = \mu_0 H_{C2}$$

e

$$x = \mu_0 H.$$

As constantes α_{HC} e β_{HC} dependem unicamente do campo reduzido $h = H/H_{C2}$, para $\kappa \gg 1$.^[43] Por exemplo, para o intervalo de $0,02 \leq h \leq 0,3$, o qual se aplica para o regime de campos magnéticos empregados neste trabalho, $\alpha_{HC} = 0,77$ e $\beta_{HC} = 1,44$.^[4]

A Fig. 1.14 apresenta a aplicação da Eq. 1.32 ao comportamento de $E_K/\mu_0 H$ em função de $\mu_0 H$ da amostra policristalina de Sm-123 do trabalho de Peña e colaboradores.^[4,5]

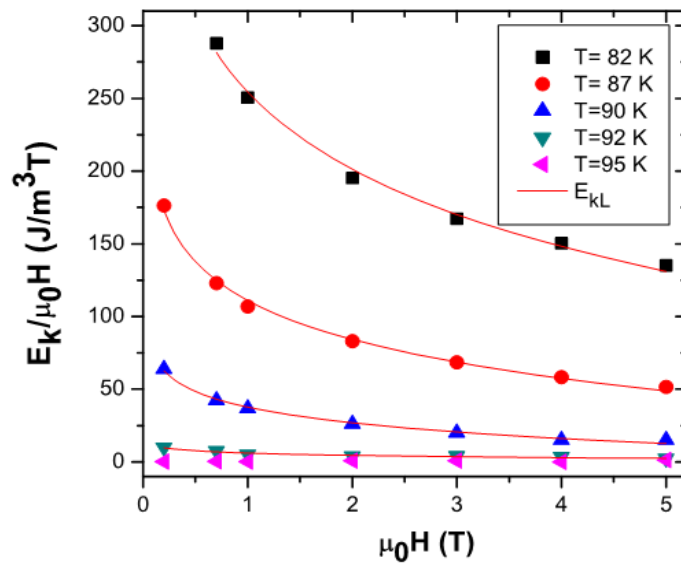


Fig. 1.14 – Energia cinética normalizada como função do campo aplicado para a amostra Sm123-I. As linhas sólidas são obtidas do ajuste dos pontos experimentais à energia cinética calculada pela Eq. 1.32.^[4,5]

De acordo com o ajuste realizado na Fig. 1.14, os autores observam que a amostra Sm123-I apresenta um comportamento magnético típico do regime de campos intermediários descrito pela aproximação de London. O comportamento de E_k , com esta aproximação favorece estimar o campo crítico superior, H_{C2} , e o comprimento de penetração, λ , na região de temperaturas próximas a T_C .

Capítulo 2

Aspectos gerais do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando parcialmente dopado por átomos de Sr e Ca

Um dos materiais que se encontra entre um dos mais pesquisados de todos os tempos pela comunidade científica é o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Desde seu descobrimento, inúmeros estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de elucidar as propriedades físicas, químicas e supercondutoras desse material.^[24,38]

Dentre estes estudos, destaca-se a relevância do efeito das substituições químicas na estrutura e nas propriedades supercondutoras deste. Especificamente, na identificação de componentes ativos e suas ligações com a estrutura, na concentração de portadores, no valor de T_c , no mecanismo de quebra de pares e no estudo da correlação entre as propriedades do estado normal-supercondutor.^[24]

Portanto, neste capítulo apresentam-se algumas das particularidades do composto $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, focalizando principalmente nos efeitos que as substituições parciais do sítio do Ba por Sr e Y por Ca causam na estrutura cristalina e no comportamento de T_c destes sistemas e em especial como estas variações poderão influenciar o comportamento de $K_s(T, B)$.

2.1 - Estrutura cristalina

Primeiramente nos ateremos a caracterização geral da estrutura do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para aí sim tratarmos dos efeitos provenientes da substituição parcial do bário por estrôncio e do ítrio por cálcio na estrutura cristalina deste sistema.

Na fase supercondutora a estrutura cristalina do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é do tipo perovskita ($ACuO_3$), onde A é uma terra-rara ou alcalino-terrosa. O termo $7 - \delta$ da estequiometria implica em uma certa deficiência de oxigênio.^[44] Se $\delta \approx 0$ a estrutura do material é ortorrômbica, entretanto, no caso de $\delta \approx 0.5$ a estrutura será tetragonal.^[44] Somente a fase ortorrômbica é supercondutora e apresenta, para os parâmetros de rede os seguintes valores: $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ e $c = 11,69 \text{ \AA}$.^[24] Na figura 2.1 encontra-se ilustrada a sua estrutura.

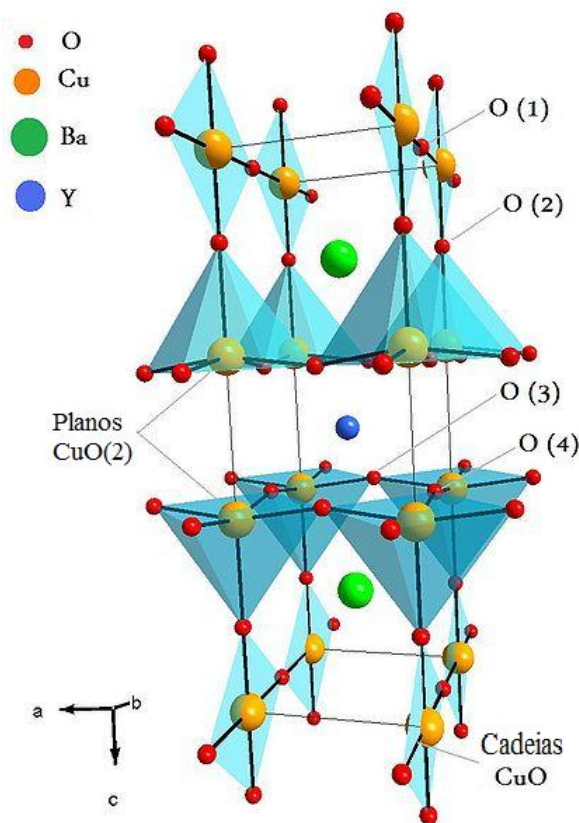


Fig. 2.1 – Estrutura cristalina do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. (modificada a partir da original)^[45]

A estrutura cristalina apresenta uma formação lamelar com dois planos de $CuO_{(2)}$ adjacentes, separados por um plano atômico de Y por cela unitária. As camadas que separam esses planos de $CuO_{(2)}$, por sua vez, contêm camadas de bário e as cadeias lineares de CuO ordenados e justapostos ao longo do eixo c .^[24,38]

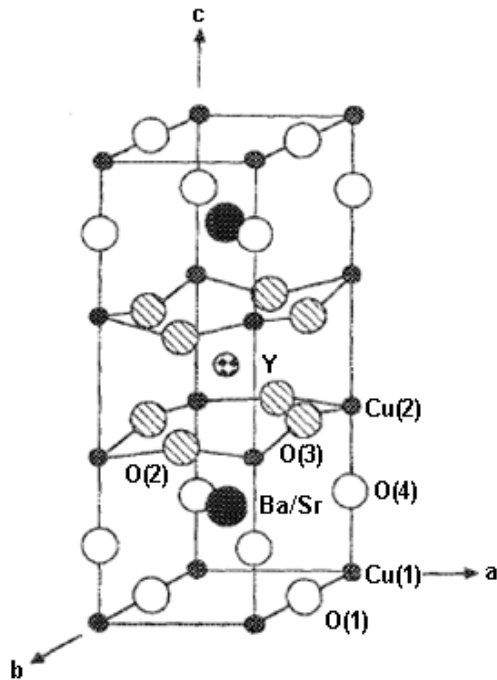
Resumidamente podemos dizer que o sistema é constituído pela seguinte sequência ao longo do eixo cristalográfico c : $CuO - BaO - CuO_{(2)} - Y - CuO_{(2)} - BaO - CuO$. Seguindo esta configuração temos que o sanduíche $CuO_{(2)} - Y - CuO_{(2)}$ recebe a denominação de camada de condução, enquanto que a estrutura $BaO - CuO - BaO$ é denominada de reservatório de carga.^[24] Os planos duplos de $CuO_{(2)}$ são separados por uma distância da ordem de $3,4 \text{ \AA}$ e a distância entre os subsequentes planos de condução é da ordem de $8 \text{ \AA}$.^[46]

Os átomos de Cu que fazem parte dos planos de $CuO_{(2)}$ tem coordenação cinco e estão fortemente ligados a cinco átomos de oxigênio, formando um poliedro de base planar quadrada. Os átomos de Cu que integram as cadeias lineares de $CuO_{(2)}$ ao longo do eixo cristalográfico b estão ligados a outros quatro oxigênios.

Estudos realizados no composto $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ revelam que os átomos de Sr substituem diretamente os átomos de Ba em uma proporção bastante elevada. Em particular, estudos de difração de raios-x, realizados em amostras preparadas a pressão ambiente, revelaram que a substituição de 50 % do Ba por Sr ($x = 1$) não provocou o aparecimento de nenhuma fase estrutural diferente daquelas conhecidas para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[47,48] De acordo com Kakihana e colaboradores^[48] a substituição parcial do Ba por Sr tende a comprimir a cela unitária do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma vez que o raio atômico do Sr é menor que o raio atômico do Ba .^[47,48]

A Fig. 2.2-a ilustra a estrutura apresentada na Fig. 2.1 com destaque para a localização dos átomos de Sr nesta.^[47] Na Fig. 2.2-b aparecem em destaque o comportamento das principais distâncias interatômicas do composto $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($0 < x < 1$) estudadas por Kakihana e colaboradores.^[48]

a)



b)

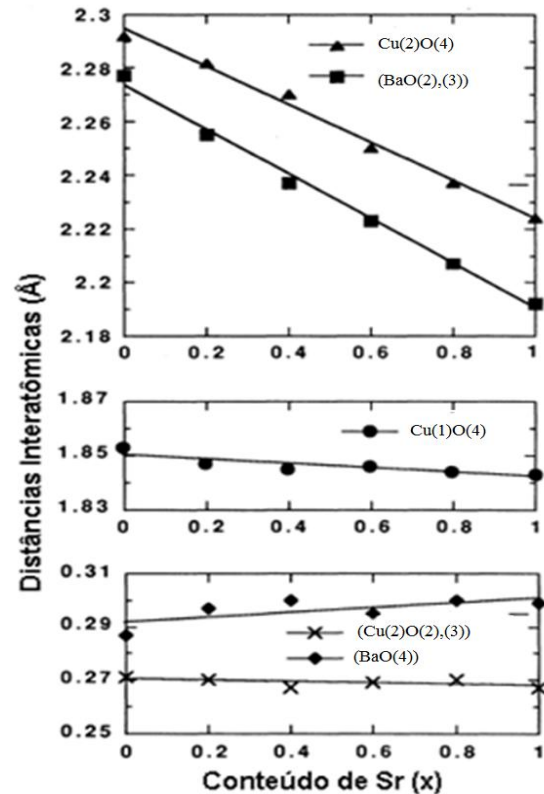


Fig. 2.2 – a) Representação esquemática da Cella unitária do $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ^[47]; b) Comportamento das distâncias interatômicas dos elementos que compõem o composto $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ quando $(0 \leq x \leq 1)$.^[48]

De acordo com o apresentado na Fig. 2.2-b, pode-se observar que a distância interatômica entre os átomos de $Cu(2)O(4)$ decresce rapidamente com o aumento da concentração de Sr ao passo que a distância de separação entre os átomos de $Cu(1)O(4)$ diminui suavemente. Além disso, a compressão da cela unitária ao longo do eixo cristalográfico c acontece na região compreendida entre os planos de $CuO(2)$ e as cadeias de CuO .^[24,48] Ainda de acordo Kakihana e colaboradores,^[48] este nível de substituição parcial do Ba por Sr no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ não resulta na tetragonalização estrutural da estrutura e nem altera a concentração de lacunas ao longo dos planos de $CuO(2)$ uma vez que os átomos de Ba e Sr compartilham da mesma valência.^[47,48]

Quando compara-se os efeitos estruturais dados pela substituição parcial do Ba por Sr com os efeitos provenientes da substituição parcial do Y por Ca , algumas diferenças podem ser observadas. Estudos de difração de nêutrons,^[49,50] de espectroscopia Raman^[51] e difração de raios-x^[51], indicam que o Ca^{2+} entra no sítio do Y^{3+} sem provocar distorções relevantes a estrutura ortorrômbica do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, uma vez respeitado o limite de solubilidade deste no sítio do ítrio, que de acordo com a literatura é de aproximadamente 30% para amostras policristalinas^[52,53] e de até 15% para monocristais^[54,55]. Neste cenário o íon divalente de Ca assume número de coordenação igual a seis e raio iônico igual a $1,00\text{\AA}$, valor este compatível ao raio iônico do Y ($1,02\text{\AA}$), o qual é trivalente e apresenta número de coordenação igual a oito. Portanto, a substituição parcial do Y por Ca proporciona a criação de vacâncias de oxigênio junto aos planos adjacentes de $CuO_{(2)}$, fator este que proporciona a diminuição do conteúdo de oxigênio na estrutura do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando comparado ao sistema puro.^[56]

A afirmação do parágrafo anterior encontra suporte nos dados apresentados na Tab. 2.1, para amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando observado os comportamentos do conteúdo de oxigênio ($7 - \delta$) e da valência efetiva dos átomos de Cu quando se é incrementado.^[57]

Tab. 2.1 – Dados quantitativos para o sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (modificada a partir da original).^[57]

Amostra	$\rho(250\text{ K})$ $\Omega^{-1}cm$	$\rho(\text{inicio})$ $\Omega^{-1}cm$	T_c (K)	$T_c(\text{inicio})$ (K)	$T_c(\chi)$ (K)	a ($\text{\AA}$)	b ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	Conteúdo oxigênio	Valência efet. Cu
Y 1:2:3	0,90	0,40	93	94,5	92	3,82	3,88	11,68	6,93	2,31
5% Ca	1,15	0,60	88	88	89	2,82	3,87	11,67	6,82	2,29
10% Ca	1,50	0,80	84	87	84	3,81	3,87	11,67	6,80	2,30
15% Ca	1,70	1,00	75	81	77	3,81	3,86	11,66	6,69	2,28

A diminuição no montante do conteúdo de $(7 - \delta)$ indica perda de oxigênio pela estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ que resulta na observação da suave variação do valor da valência média do Cu . Desta forma, é sugerido na literatura^[56-58] que a diminuição do conteúdo de oxigênio a medida em que x aumenta é motivada,

essencialmente, pela compensação do balanceamento de carga junto ao plano de $CuO_{(2)}$ em razão da diferença de valência entre os átomos de Y e Ca , o que resulta na observação do nível de valência média dos átomos de Cu praticamente inalterado em função de x .

Outra característica relevante apresentada pela Tab. 2.1 resumi-se ao fato de que os eixos cristalográficos a , b e c das amostras policristalinas são suavemente afetados quando o montante de Y substituído por Ca se matem dentro do limite de solubilidade, o que de certa forma é observado para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ conforme sugere os dados apresentados pela Tab. 2.2, onde a ortorrômbicidade do sistema, parâmetro $(b-a)/(b+a)$ permanece inalterado para concentrações de Ca inferiores a aproximadamente 15%.

Tab. 2.2 – Parâmetros de célula unitária e T_C para monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. (Modificada a partir da original) ^[54]

No.	1	2	3	4	5	8	7*
$Ca/(Ca+Y)^{**}$	0	0.1	0.2	0.3	0.75	1.0	0.75
a (Å)	3.8184	3.8144	3.8177	3.8187	3.8193	3.8149	3.8218
b (Å)	3.8807	3.8799	3.8817	3.8760	3.8777	3.8759	3.8804
c (Å)	11.706	11.700	11.719	11.717	11.725	11.696	11.718
$(b-a)/(b+a)$ (10^{-3})	8.09	8.51	8.31	7.44	7.59	7.93	7.61
T_C^{ox} (K)	93.2	91.0	89.0	88.3	81.1	75.7	81.0

Na Tab. 2.2, (*) $BaZrO_3$; (**) refere-se a composição inicial de Ca empregado no crescimento dos monocristais.

De acordo com alguns autores, o fato da substituição do Y por Ca , respeitando o limite de solubilidade, não propiciar uma variação significativa da ortorrômbicidade do sistema fica evidenciado que o Ca^{2+} é substituído no sítio do Y^{3+} com mesmo raio iônico ^[58], onde neste cenário o íon divalente de Ca assume número de coordenação seis e raio iônico igual a 1,00 Å, valor este que é compatível com o do raio atômico do Y (1,02 Å), ^[56] conforme dito anteriormente.

Ao finalizar esta seção gostar-se-ia de registrar a grande diferença entre o limite de solubilidade do Ca no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para amostras monocristalina e policristalinas. De acordo com Chen e colaboradores^[54] esta diferença de solubilidade do Ca no Y que varia até 50%, se deve ao fato de que apenas uma pequena porção do montante de Ca empregada durante o crescimento dos monocristais é incorporada à estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Segundo o autor, o coeficiente de distribuição de átomos de Ca entre a fase sólida e líquida é muito menor que um, o que inviabiliza a obtenção de monocristais de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com concentração de cálcio maior que 22%.^[54]

2.2 - Comportamento da Temperatura Crítica de Transição, T_c

As propriedades físicas do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ são fortemente dependentes da concentração e distribuição do conteúdo de oxigênio na célula unitária.^[59,60] Como visto anteriormente, os planos de $CuO_{(2)}$ são denominados de planos de condução e as cadeias de $CuO_{(1)}$ são denominadas de reservatório de cargas e, de acordo com estas definições subentende-se que a supercondutividade neste sistema depende fortemente da concentração de portadores nos planos de $Cu_{(2)}O_{(2)}$ e da carga armazenada pelos átomos de oxigênio nas cadeias de $CuO_{(1)}$.^[36,59]

Esta relação entre temperatura crítica de transição, T_c e a deficiência de oxigênio, δ foi verificada por Jorgensen e colaboradores.^[59] A Fig. 2.3 ilustra essa dependência de T_c em função do conteúdo de oxigênio no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

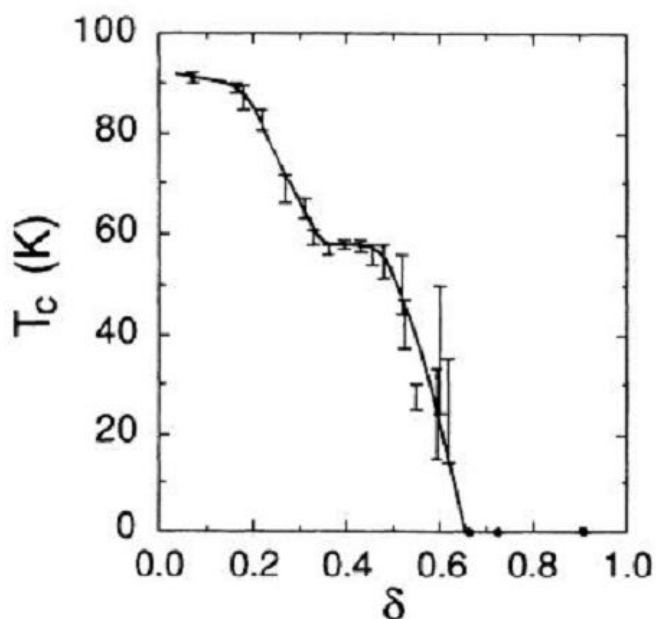


Fig. 2.3 – Dependência de T_c em função da concentração de oxigênio no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[59]

De acordo com a Fig. 2.3, observa-se a forte dependência do valor de T_c em função do desvio estequiométrico, δ , de oxigênio. Jorgensen e colaboradores, referem-se a existência de dois platôs distintos.^[59] O primeiro compreendido entre $0 < \delta < 0,2$, onde T_c varia ligeiramente com o conteúdo de oxigênio. E o segundo compreendido no intervalo entre $0,3 < \delta < 0,5$, onde T_c permanece constante. Este comportamento é explicado pelo modelo de transferência de carga.^[59] As temperaturas referentes a esses dois platôs estão próximos de 92 K e 60 K . Note que para concentrações de $\delta \geq 0,65$, T_c se torna nulo, uma vez que ocorre a mudança estrutural da fase ortorrômbica para a fase tetragonal no composto.^[59]

Outra maneira de se estudar o comportamento da temperatura crítica de transição no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é através da realização de substituições químicas. O efeito causado por dopagem na estrutura cristalina do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, na maioria das situações, tem resultado no decréscimo de T_c . Dependendo do dopante empregado e principalmente de sua localização na estrutura cristalina podem-se observar variações significativas de T_c .

A substituição parcial do Ba por Sr , por sua vez, provoca modificações na estrutura cristalina do $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$. Tais modificações como a contração da cela unitária, decréscimo da distância entre o plano formado por $Ba(Sr)$, os duplos

planos de $CuO_{(2)}$ e a insignificante variação na disposição dos planos $CuO_{(2)} - Y - CuO_{(2)}$ provocam a distorção da estrutura local criando, por vezes, vacâncias de oxigênio adicionais na estrutura do material, contribuindo assim para a deterioração da supercondutividade no sistema.^[4,24]

A Fig. 2.4 contesta o comportamento de $T_c(x)$ para o sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, quando o Ba é substituído parcialmente por átomos de Sr , e, como apresentado, o Cu é parcialmente substituído por átomos de Al , Co e Fe .^[48]

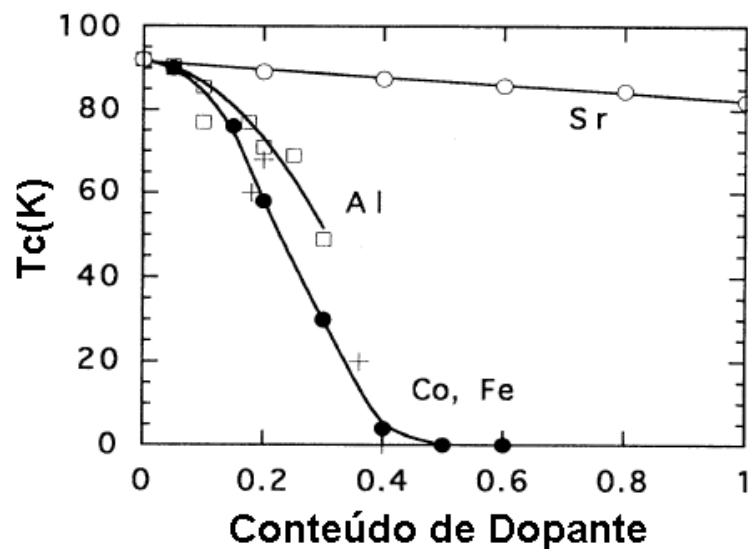


Fig. 2.4 – Comportamento de T_c em relação as substituições químicas de Sr no sítio do Ba e Al , Co e Fe no sítio do Cu , empregadas no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[48]

De acordo com a Fig. 2.4, observa-se que o efeito sobre T_c devido a substituição parcial do sítio do Cu por dos átomos de Al , Co e Fe no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é mais acentuado quando comparado ao efeito produzido pela substituição parcial de átomos de Ba por Sr . Segundo Kakihana e colaboradores, isto se justifica pelo fato de que os átomos de Al , Co e Fe , para as concentrações fitadas, localizarem-se nas cadeias de $CuO_{(1)}$.^[48]

Outro estudo envolvendo o comportamento de $T_c(x)$ no sistema $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ monocristalino foi desenvolvido por Vieira e Schaf.^[40] A Fig. 2.5 ilustra o comportamento de $T_c(x)$ obtida por esses autores para este composto.

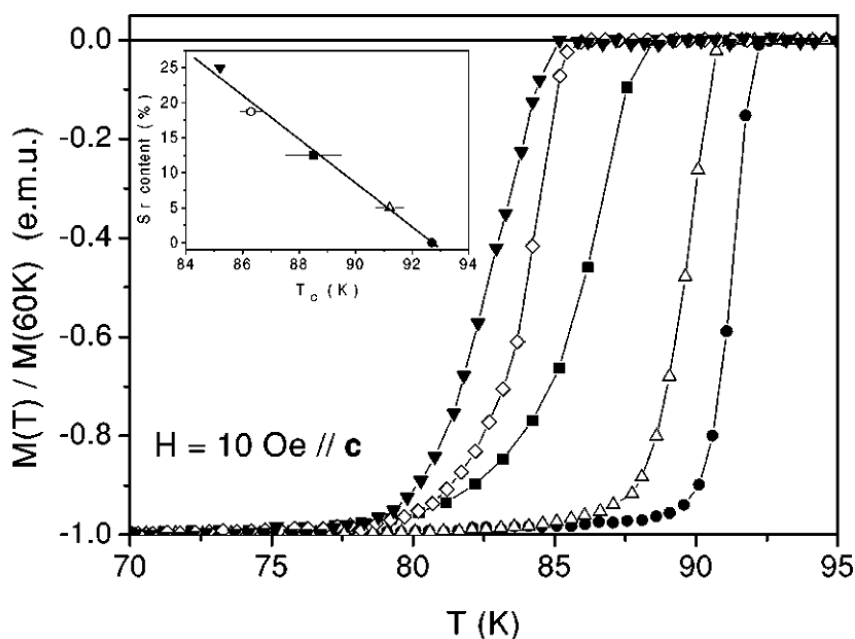


Fig. 2.5 – Curvas de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0; 0,1; 0,25; 0,25; 0,37$ e $0,5$). O "inset" mostra o valor de T_c em função da concentração de Sr .^[40]

As curvas de $M_{ZFC}(T)$ dos monocristais de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$, da Fig. 2.5, estão normalizadas em função de uma temperatura fixa. O valor e o comportamento de T_c em função da concentração de Sr é ressaltado no "inset" desta. De acordo com a Fig. 2.5, observa-se que o valor de T_c decresce linearmente com a concentração de Sr (até 25%), o que vem de encontro aos resultados reportados pela literatura.^[47,48]

De acordo com alguns autores^[47,48], as distorções na estrutura local seriam as responsáveis pelo acionamento do mecanismo de transferência de cargas, responsável pelo controle de $T_c(\delta)$ no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e também seriam responsáveis pela depressão de $T_c(x)$ observada para esse composto, conforme ilustra a Fig. 2.2.

Entretanto, um trabalho empregando cálculos de soma de valência de bandas (BVS) no sistema $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ aponta uma diferente perspectiva para esta questão.^[46] Os resultados obtidos para esses cálculos em função da concentração de Sr são ilustrados conjuntamente com o comportamento de $T_c(x)$ na Fig. 2.6.

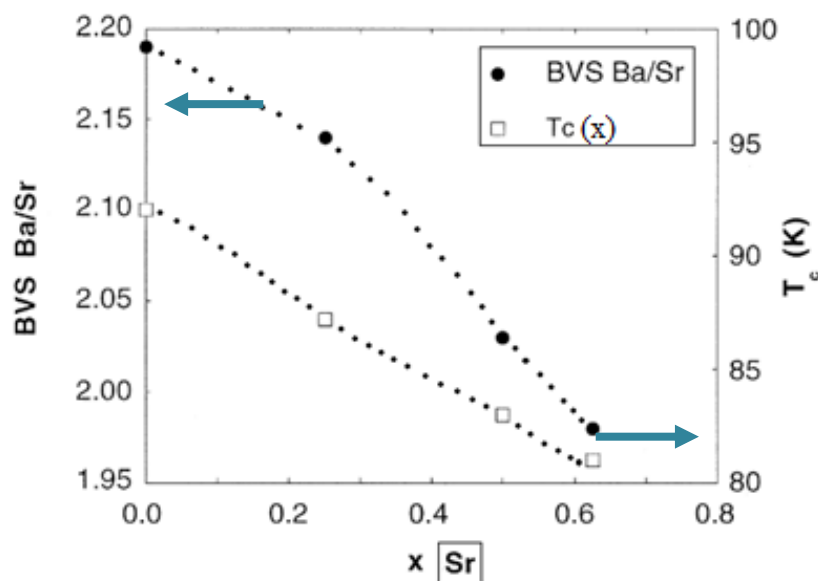


Fig. 2.6 - Soma de valência de bandas do Ba/Sr e T_c no sistema $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ como função da concentração de Sr (adaptado).^[46]

De acordo com os autores a BVS é calculada a partir da distância interatômica entre cátion-ânion. Se a estrutura não está tencionada, o resultado da BVS resulta no valor da valência do cátion ou ânion em questão. Ainda segundo esses autores, um alto grau de tencionamento por parte da estrutura colaboraria definitivamente para o acionamento do mecanismo de transferência de cargas entre as cadeias de $CuO_{(1)}$ (reservatórios de carga) e os planos de $CuO_{(2)}$ (planos de condução), conforme observado ocorrer no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em virtude da diminuição de δ .^[46]

De acordo com a Fig. 2.6 o comportamento de BVS em função de x no composto $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$, para um conteúdo otimizado de oxigênio é linearmente decrescente, em função do aumento deste, assumindo o valor 2^+ quando 50% do Ba é substituído por Sr . Os autores concluem que este comportamento sugere que o aumento do tencionamento do plano $Ba-O$ não ocorre em função do aumento de x , neste composto, o que implicaria que a redução de $T_c(x)$ a qual, igualmente, decresce aproximadamente de forma linear em função do aumento de x , estaria relacionada ao acionamento de outro mecanismo de transferência de carga e não apenas ao processo usual que ocorre no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[24,46]

No que diz respeito aos mecanismos de supressão de $T_c(x)$ no sistema $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, este comportamento é fortemente dependente da quantidade de lacunas introduzidas junto aos planos de $CuO_{(2)}$ devido a diferente valência dos átomos de Ca e Y .^[61]

De acordo com as Tab. 2.1 e Tab. 2.2, observa-se, tanto para o composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino, quanto para o policristalino, um declínio no valor de $T_c(x)$.^[54,57]

Schlachter e colaboradores^[55], estudaram em detalhe o comportamento apresentado por $T_c(y, x)$ para monocristais de $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ em função da concentração de Ca ($y \leq 0,22$) e do conteúdo de oxigênio (x). A Fig. 2.7, ilustra os resultados obtidos pelos autores.

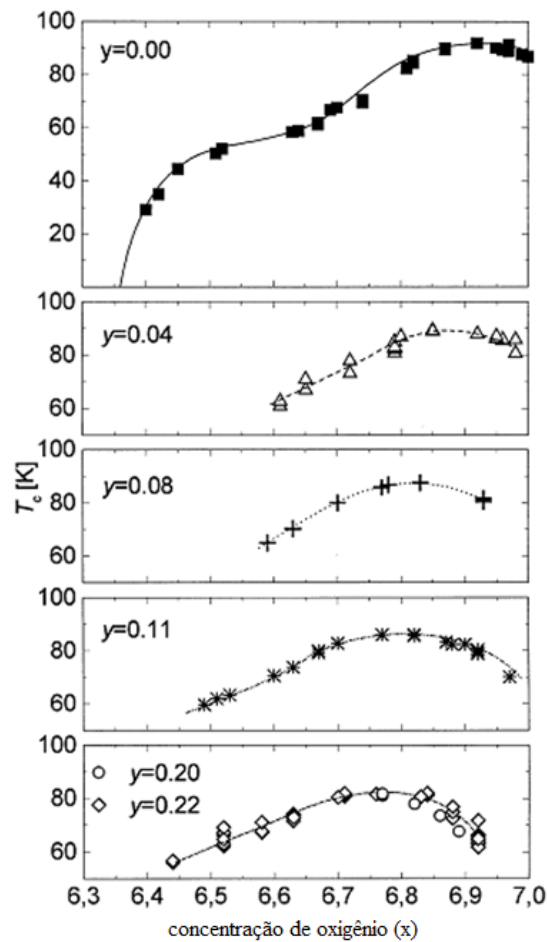


Fig. 2.7 - $T_c(x)$ para o composto $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_{7-x}$ onde x representa o conteúdo de oxigênio, à pressão atmosférica, empregado em diferentes concentrações de Ca , representadas pela letra y .^[55]

De acordo com a Fig. 2.7, percebe-se que T_C atinge um valor máximo para menores concentrações de oxigênio, x , à medida que o conteúdo de Y substituído por Ca aumenta.^[55]

Esse comportamento de decréscimo em T_C foi observado também por Tallon e colaboradores^[61]. A Fig. 2.8 apresenta os valores encontrados pelos autores para amostras sobredopadas e subdopadas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ no que tange ao seu conteúdo de oxigênio.

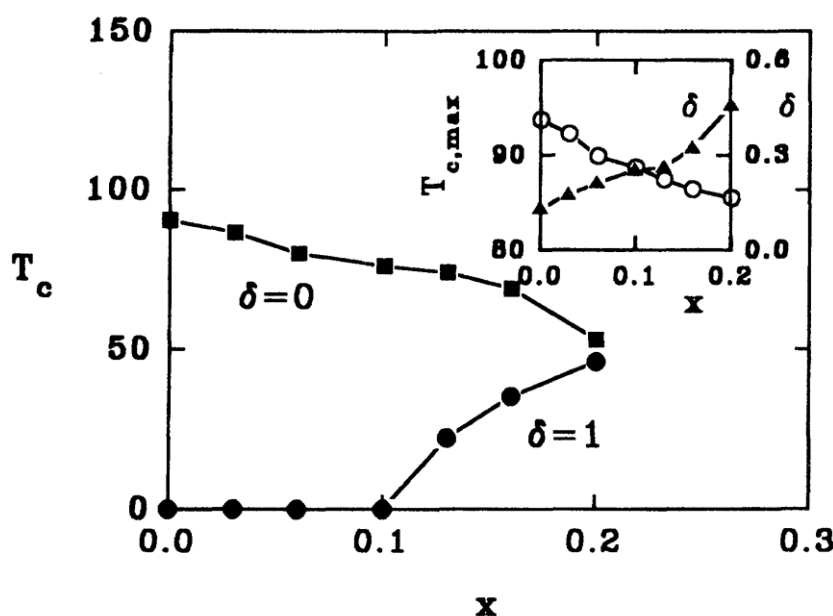


Fig. 2.8 – Valores de $T_C(x)$ para amostras de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Uma sobredopada com ($\delta = 0$) e outra subdopada com ($\delta = 1$). O “inset” da figura: $T_{C,max}$ e δ em função de x .^[61]

De acordo com a Fig. 2.8, pode-se observar que o comportamento de $T_C(x)$ é diretamente dependente do conteúdo de Ca substituído no sítio do Y . No entanto, há diferença desta dependência em relação às amostras, pois na medida em que x aumenta, T_C diminui gradativamente para a amostra sobredopada ($\delta = 0$) enquanto que para a amostra subdopada ($\delta = 1$) o T_C passa a apresentar valor diferente de zero quando $x > 0,1$, ou seja, neste caso a amostra deixa de ser isolante e passa a ser supercondutora. Já o comportamento de $T_C^{max}(x, \delta)$ observado para amostras policristalinas de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ está de acordo com o observado por Schlachter e colaboradores para monocristais deste composto.^[55]

Muitos trabalhos na literatura^[25-27,56,54,55,61] elegem a dinâmica proveniente da coexistência de cátions e vacâncias de oxigênio junto aos planos de $CuO_{(2)}$ como prováveis responsáveis pela depressão de $T_C(x)$ no composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

De acordo com Sedky e colaboradores,^[56] o fato da reorganização do conteúdo de oxigênio junto aos planos de $CuO_{(2)}$ não produzir distorção ortorrômbica relevante a estrutura deste composto, descarta a possibilidade de que o conteúdo de oxigênio fornecido para esta reorganização seja proveniente das cadeias de $CuO_{(1)}$. Ainda segundo esses autores, a observação de uma curvatura na região normal das curvas de $\rho(T)$ ($T > 120 K$) do composto $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x \geq 0,5$) é um indicativo da ocorrência de uma desordem estrutural neste composto, possivelmente associada à mobilidade do oxigênio nos planos de $CuO_{(2)}$. Além disso, os autores associam a observação do aumento de $\rho(T)$, na fase normal e a redução de T_C , ambos em virtude do aumento de x , veja Tab. 2.1, como a assinatura de uma possível intervenção dos planos de $CuO_{(2)}$, os quais são majoritariamente responsáveis pela supercondutividade no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais: Procedimentos e Equipamentos

Neste capítulo serão descritos os equipamentos e os processos experimentais empregados para a produção das amostras monocristalinas e policristalinas, as técnicas de difração de raios-x e microscopia de feixe de íons focalizados (FIB) empregadas na caracterização morfológica das amostras. Também será descrita, com especial detalhamento, a técnica utilizada nas medidas de magnetização DC, em função da temperatura e campo magnético aplicados, empregada para a obtenção da $T_{irr}(H)$ e $K_S(T, B)$.

3.1- Produção de Amostras

As amostras foram produzidas no laboratório de materiais supercondutores (LMS) da UFPel. O LMS apresenta estrutura apropriada para o crescimento de amostras policristalinas e monocristalinas supercondutoras. Ele dispõe de reagentes químicos de alta pureza, fornos mufla e tubular com rigoroso controle de temperatura, balança analítica de precisão, almofariz, cadinhos de alumina e zircônia e etc. A seguir serão descritos os processos empregados na produção dos monocristais e policristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puros e dopados.

3.1.1- Amostras monocristalinas

Foram crescidos monocristais de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ com ($x = 0$ e $0,25$) e de $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com ($x = 0,01$), ambos, segundo a aplicação do método de auto-fluxo.^[24] Este método caracteriza-se pelo crescimento de monocristais em temperaturas abaixo da fase líquida,^[24] ou seja, ele prevê que alguns dos elementos utilizados no processo sejam adicionados em excesso para que os mesmos atuem como aditivo durante o crescimento dos monocristais. Neste caso, os elementos utilizados em excesso foram o carbonato de bário ($BaCO_3$) e o óxido de cobre (CuO). O fluxo excedente da mistura dos reagentes, por sua vez, atuará como meio líquido onde os outros elementos serão dissolvidos a partir da mistura estequiométrica onde os futuros monocristais serão nucleados.

Para a produção dos monocristais foram utilizados carbonatos e óxidos precursores de alta pureza, tais como o óxido de ítrio (Y_2O_3), com pureza de 99,999%, o carbonato de bário ($BaCO_3$), com pureza de 99,999%, o carbonato de estrôncio ($SrCO_3$), com pureza de 99,995%, o óxido de cobre (CuO), com pureza de 99,9999% e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), com pureza de 99,995%.^[24] A estequiometria inicial empregada foi: YBa_4Cu_{10} , onde o Y foi substituído parcialmente por Ca e o Ba foi substituído parcialmente por Sr de acordo com os montantes citados anteriormente.

Inicialmente, os reagentes químicos empregados no processo passaram por uma etapa de desumidificação. Após a realização desta etapa os mesmos foram pesados com o auxílio de uma balança de precisão seguindo a proporção desejada e logo após foram macerados até que a sua mistura apresentasse um caráter homogêneo. Após a realização desse processo a mistura obtida foi acondicionada em um dos lados de um cadinho de zircônia de formato retangular. Este conjunto foi colocado no forno tipo mufla onde a face interior do cadinho permaneceu inclinada a 20° em relação ao lado inferior do forno. O tratamento térmico empregado durante o processo de crescimento aparece ilustrado na Fig. 3.1.

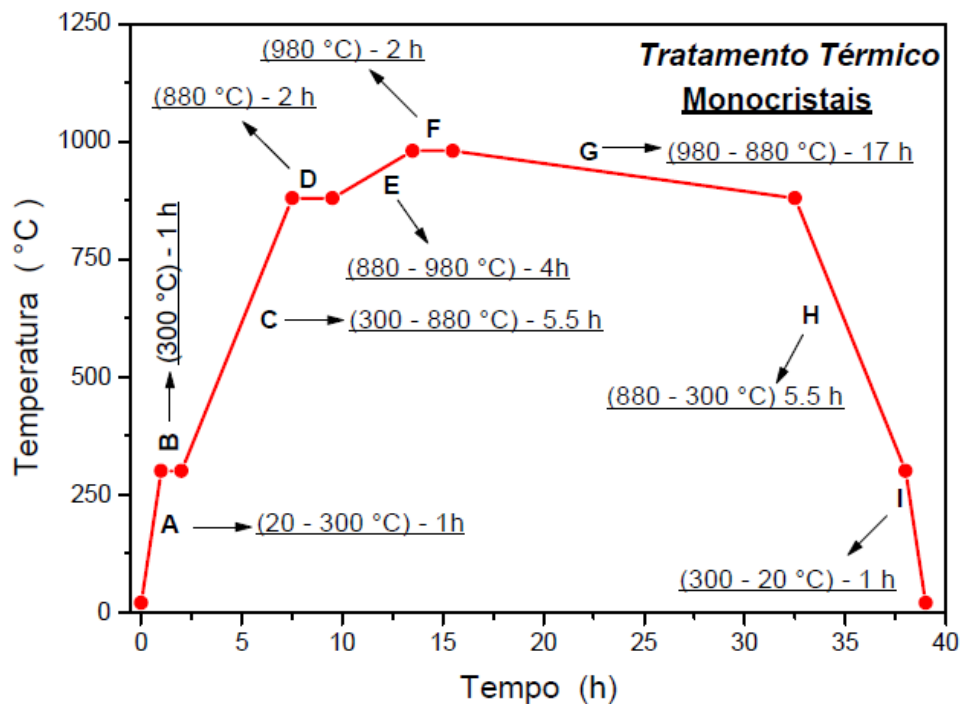


Fig. 3.1 – Tratamento térmico utilizado no crescimento dos monocristais.^[24]

O tratamento térmico representado pela figura acima, segue as seguintes etapas:^[24]

Etapa A: Consiste na elevação da temperatura de 20°C até 300°C a uma taxa de 280°C/h.

Etapa B: A temperatura é mantida em 300°C por uma hora com o objetivo de eliminar qualquer eventual umidade decorrente dos processos de pesagem e maceração.

Etapa C: Nesta etapa a temperatura é elevada de 300°C para 880°C empregando uma taxa de 105,45°C/h. Espera-se que nessa etapa haja uma queima total dos carbonos da reação.

Etapa D: A temperatura é mantida em 880°C durante 2h.

Etapa E: Consiste na elevação da temperatura de 880°C para 980°C a uma taxa de 25°C/h. Nesta etapa ocorre a formação inicial do fluxo de $BaO - CuO$ saturado de Y_2O_3 , SrO_3 e CaO_3 .

Etapa F: A temperatura é mantida em 980°C por um período de 2h. Nesta etapa ocorre a chamada dissolução iônica. As soluções saturadas formadas na Etapa E, onde o BaO e o CuO são os solventes e Y_2O_3 , SrO_3 e CaO_3 são os solutos, ocorrem na medida em que estas escorrem para o lado inferior do cadinho de zircônia ao mesmo tempo que o fluxo de $CuO - BaO$ começa a evaporar.

Etapa G: A temperatura é decrescida de 980°C para 880°C a uma taxa de -5,88°C, esta etapa marca a fase mais importante do processo. Durante este período ocorre a evaporação do fluxo e o surgimento de alguns centros de nucleação resultando no crescimento dos monocristais.

Etapa H: A temperatura é decrescida de 880°C para 300°C a uma taxa de -105,45°C/h. Esta etapa marca o fim do processo de crescimento dos monocristais e o início da transição estrutural tetragonal-ortorrômbica nestes cristais.

Etapa I: Marca o decréscimo da temperatura de 300°C para a temperatura ambiente a uma taxa de -280°C/h.

A utilização da estequiometria 1:4:10 para a mistura inicial, juntamente com os processos de homogeneização e de tratamento térmico apropriado, proporcionaram a obtenção de uma grande quantidade de monocristais que na sua grande maioria apresentam a forma de plaquetas de aproximadamente 0,1 mm de espessura.^[24]

Cabe salientar que os cristais obtidos por meio desta técnica são deficientes em oxigênio e, portanto, os mesmos devem passar por um processo de oxigenação adicional, voltado a otimização do conteúdo de oxigênio na estrutura. Uma vez selecionados os monocristais são encapsulados entre duas pastilhas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Este encapsulamento é realizado com o intuito de fornecer uma atmosfera de oxigênio pura e mais homogênea em torno dos monocristais. Após encapsulada o conjunto é ajustado em um cadinho de alumina e é levado posteriormente ao interior de um tubo de quartzo com atmosfera controlada. O tratamento transcorre sobre fluxo de oxigênio de alta pureza a pressão de 1atm. A Fig. 3.2 apresenta o tratamento térmico utilizado durante a execução desse processo.

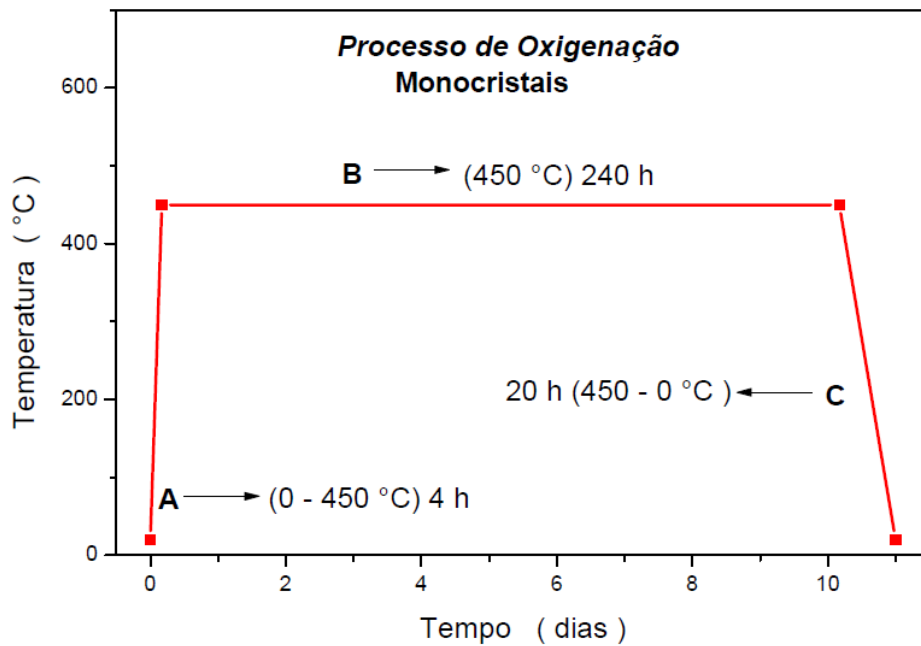


Fig. 3.2- Tratamento térmico utilizado no processo de oxigenação dos monocristais.^[24]

O tratamento térmico ilustrado na figura acima segue as seguintes etapas:

Etapa A: Nesta etapa a temperatura do forno é elevada desde a temperatura ambiente até 450 °C a uma taxa de 107,5 °C / h. Deve-se ter o cuidado com o controle da pressão de O₂ no interior do tubo de quartzo, pois o rápido aquecimento provoca elevação da pressão de O₂ no seu interior e isso pode provocar rompimentos de suas vedações.

Etapa B: Uma vez atingida a temperatura de 450 °C dá-se início a *etapa B* a qual se estende por dez dias onde durante este período ocorre a oxigenação dos monocristais.

Etapa C: Durante a *etapa C* a temperatura é decrescida de 450 °C até a ambiente, a uma razão de aproximadamente 21,5 °C / h.

3.1.2- Amostras policristalinas

Foram produzidas amostras policristalinas de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ com ($x = 0$; 0,25) e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com ($x = 0,05$). Os reagentes de alta pureza e os processos de desumidificação, pesagem e maceração, empregados no item anterior para o crescimento dos monocristais também foram utilizados na preparação das amostras policristalinas. A estequiometria empregada foi a 123. A mistura obtida sofreu uma queima inicial a 950°C por quatro horas, logo após a realização desse processo a mistura obtida foi macerada e acomodada no interior de um pastilhador para logo após ser submetida a aplicação de uma pressão hidrostática da ordem de $2,5 \text{ Kg.cm}^{-2}$. A mistura compactada na forma de um disco foi então colocada no interior do forno mufla e submetida ao tratamento térmico descrito pela Fig. 3.3.

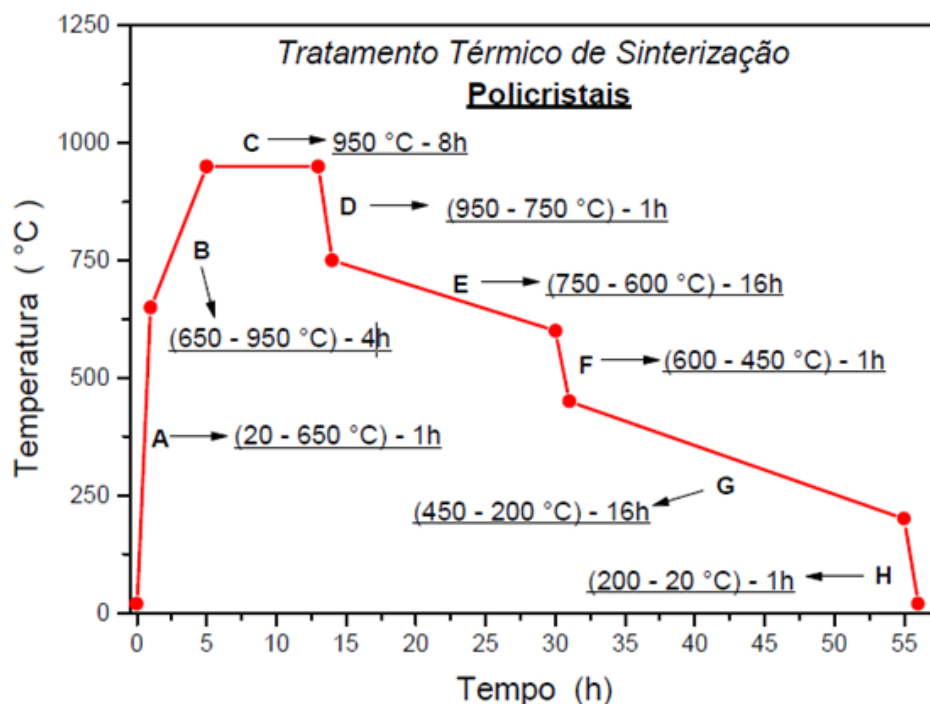


Fig. 3.3 – Tratamento térmico utilizado na produção de policristais.^[24]

Cabe salientar que durante o processo especificado pela figura acima as amostras PcY, PcSr, e PcCa foram mantidas em fluxo constante de O_2 a uma pressão de 1 atm.

3.2- A técnica de Raios-x

As amostras monocristalinas e policristalinas tiveram suas estruturas caracterizadas por meio de difração de raios-x, com intuito de identificar as fases cristalinas, assim como, determinar, quando possível, os valores dos parâmetros de rede a , b e c . As medidas foram realizadas no IF da UFRGS, com o auxílio de um difratômetro da marca Siemens utilizando-se da radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178\text{\AA}$). Na Fig. 3.4 aparece um esquema do experimento de difração de raios-x empregado na obtenção dos difratogramas das amostras deste trabalho.

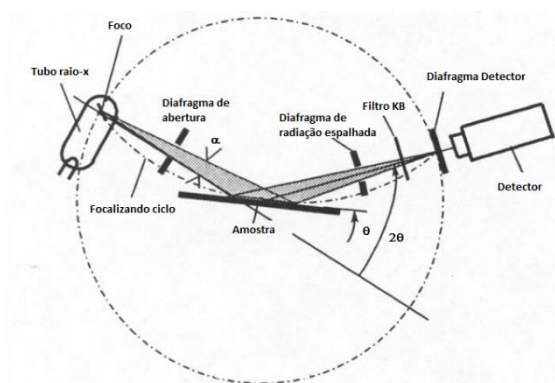


Fig. 3.4 – Difratoograma esquemático para o difratômetro de raios-X.^[62]

Esta técnica consiste em incidir um raio de luz monocromático sobre a superfície do material a ser analisada com a finalidade de determinar o espaçamento interplanar da amostra em questão. Quando as condições de Bragg para interferência construtiva são obtidas, então um máximo de intensidade é produzido, conforme pode ser observado na Fig. 3.5.^[63]

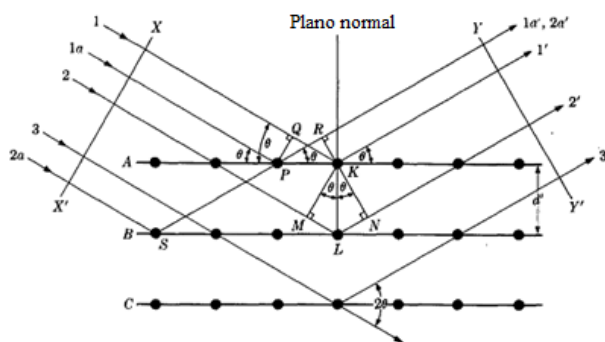


Fig. 3.5 – Difração de raios-x para um cristal.^[63]

Nos espectros obtidos pela técnica de difração de raios-X (XRD), as posições, intensidades e larguras dos picos fornecem informações importantes sobre a estrutura do material a ser analisado, assim como, mudanças na posição dos picos podem representar variação na posição e/ou composição na tensão interna das superfícies.^[63]

Os parâmetros de rede a , b e c foram calculados por meio da aplicação da Eq. 3.1, a seguir:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.1)$$

Onde h , k e l são os índices de Miller^[16] e a , b e c são os parâmetros de rede. O parâmetro d é adquirido segundo a Lei de Bragg, Eq. 3.2.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.2)$$

Onde θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos do cristal, d é a distância interplanar entre os planos de átomos e n é a ordem de difração. No caso das amostras empregadas neste trabalho, a varredura angular ocorreu com um incremento de $0,05^\circ$ para a faixa de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

3.3- Microscopia Eletrônica de Íons Focalizados (FIB)

Os monocristais, particularmente, tiveram suas dimensões adquiridas via técnica de Microscopia Eletrônica de Íons Focalizados (FIB). Essas medidas também foram realizadas no IF da UFRGS, especificamente no laboratório de conformação nanométrica desta instituição, com o auxílio de um microscópio FIB JIB 4SOU da JEOL.

A operação básica desta técnica consiste em incidir um feixe de íons de Ga ao varrer a superfície da amostra em questão. Esse feixe interage com a superfície do material produzindo partículas secundárias, as quais serão coletadas para a formação das imagens superficiais e das espessuras destas amostras.

3.4- Medidas de Magnetização DC

As medidas de magnetização DC foram realizadas através de um magnetômetro SQUID (“Superconductor Quantum Interference Device”) modelo 2000 desenvolvido pela Quantun Desing, Fig. 3.6, que encontra-se localizado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IF na UFRGS.



Fig. 3.6 - Magnetômetro SQUID (“Superconductor Quantum Interference Device”), Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS. (Foto por: Moisés Leonardi Almeida)

A seguir será descrito de maneira abreviada o funcionamento do mesmo, bem como, será explicado os procedimentos utilizados nas medidas de magnetização DC para as amostras monocristalinas e policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, puras e dopadas com Ca e Sr .

3.4.1 – O Magnetômetro SQUID

O magnetômetro SQUID (“Superconductor Quantum Interference Device”) é um equipamento, cujo sistema pode operar numa faixa de temperatura entre 1,9 K e 400 K a uma taxa de variação entre 0,01 K/min até 10 K/min com precisão de até 0,01 K.^[28] Este equipamento é um dos mais sensíveis detectores de fluxo magnético conhecidos atualmente. O princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado, utilizando propriedades da supercondutividade para transformar variações extremamente pequenas do fluxo magnético em uma tensão elétrica.^[28,64]

A fig. 3.7 apresenta um esquema geral de um magnetômetro SQUID.

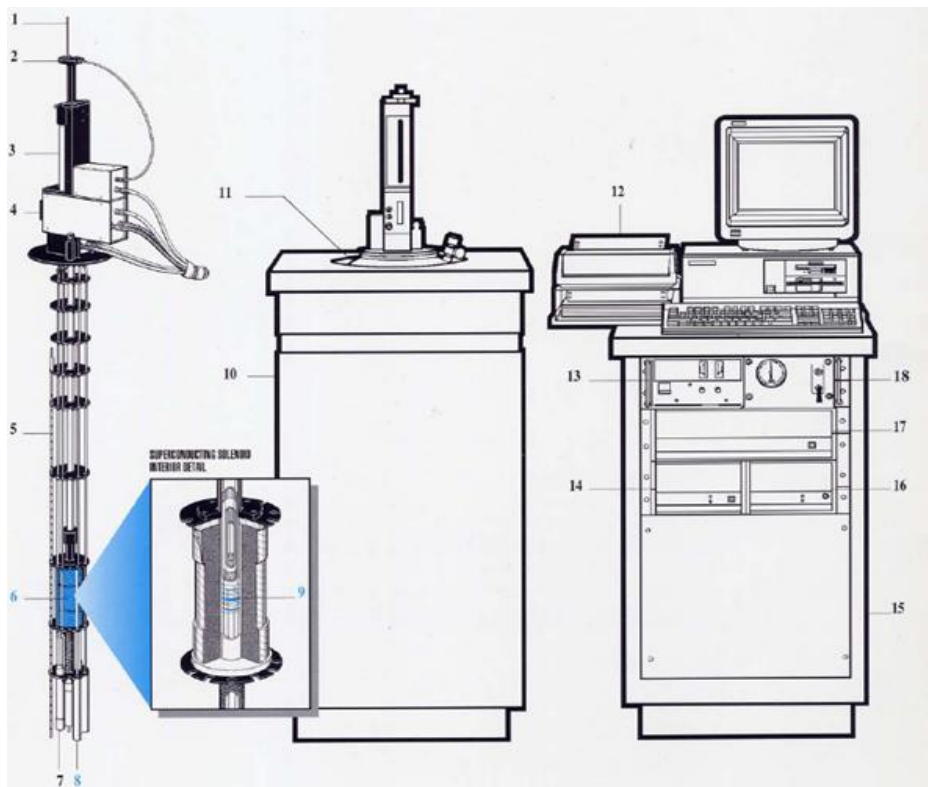


Fig. 3.7 - 1) cana, 2) rotor, 3) transporte da amostra, 4) sonda, 5) sensor nível de He, 6) solenóide supercondutor, 7) impedância para fluxo de He, 8) cápsula do SQUID, 9) bobina supercondutora “pick up” 10) Dewar do gabinete de isolamento, 11) Dewar 12) Impressora HP, 13) fonte de alimentação do magneto 14) controlador de temperatura modelo 1802, 15) gabinete do console, 16) unidade de distribuição de força 17) controlador MPMS modelo 1822, 18) unidade de controle de gás.^[28]

Basicamente, o funcionamento do magnetômetro consiste no fornecimento de corrente elétrica da fonte para as bobinas supercondutoras que geram um campo magnético na região onde se encontra localizada a amostra. Esta por sua vez é magnetizada produzindo um campo induzido cuja variação é lida pelo sensor de SQUID. Esse sensor consiste em um anel supercondutor interrompido por uma ou duas junções Josephson.^[24,36] No primeiro caso ele é denominado SQUID RF e no segundo caso ele é denominado SQUID DC.

O SQUID possui dois modos distintos de operação, o modo RSO e o modo DC. De acordo com o sistema RSO ("Reciprocating Sample Option"), o SQUID tende a operar no mesmo modo de um magnetômetro de amostra vibrante, onde a amostra vibra com uma frequência bem definida em torno de um ponto fixo centralizado em relação à bobina. Neste sistema a amostra mover-se-á senoidalmente dentro da bobina de detecção. Já de acordo com o sistema DC ("Direct Current") a amostra excursiona para fora da região central da bobina a cada ponto medido, sendo novamente colocada no centro da bobina supercondutora para a medida da magnetização no ponto seguinte.^[24,28,36]

De acordo com a Fig. 3.8, a seguir, a parte criogênica é constituída por um criostato superisolado, no qual se encontra inserido um "inset", contendo o magneto supercondutor (6), o sensor SQUID (8), o sistema de termometria e válvulas do controle de temperatura, entre outros. O interior do tubo suporte do magneto também serve de compartimento para a amostra, contendo o sensor de temperatura, bobinas de captação de sinal magnético, a haste de transporte, entre outros.^[24]

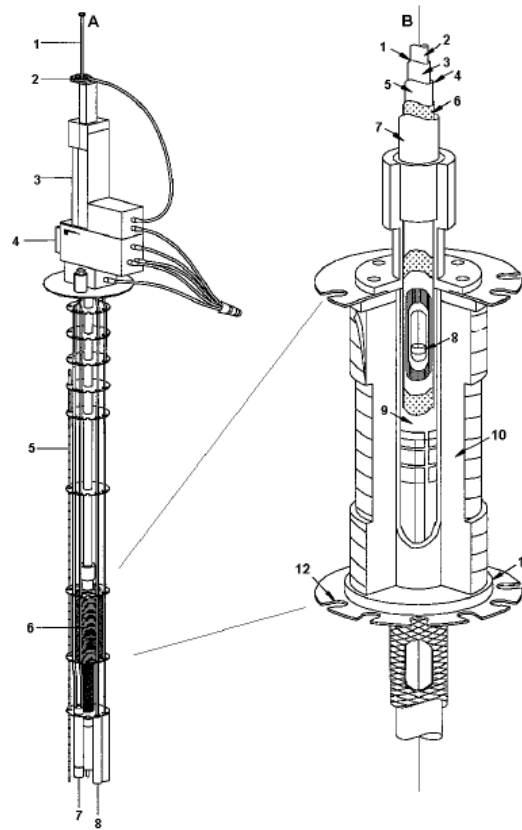


Fig. 3.8 – Em **A**) 1-cana, 2-rotor, 3-transporte DC da amostra, 4-sonda, 5-Sensor de nível de He, 6-Solenóide supercondutor, 7-Impedância para fluxo de He, 8-cápsula do SQUID. Em **B**) 1- Câmara da amostra, 2-Compartimento da amostra, 3-Folha isotérmica com aquecedor, 4-Região de isolamento térmico, 5-Parede de vácuo interno, 6-Superisolamento, 7-Parede de vácuo externo, 8- Amostra, 9- Parede interna da bobina supercondutora, 10- Solenóide supercondutor multifilamentar, 11-Parede externa da bobina, 12-Culote.^[24]

3.4.2 - Montagem das amostras e Procedimento de Medida

Os monocristais e policristais selecionados foram fixados com o auxílio de graxa de vácuo à superfície de um disco de teflon para a aplicação de campo paralelo ao eixo c , ($H//c$). Após a amostra ter sido fixada, o disco de teflon foi inserido no interior de um tubo cilíndrico de plástico que fica preso à haste de transporte da amostra. O conjunto disco de teflon e tubo cilíndrico pode ser visualizado na Fig. 3.9. Este procedimento é realizado com a finalidade de evitar possíveis vibrações.



Fig. 3.9 – Conjunto disco de teflon com amostra e tubo cilíndrico. (Foto por: Moisés Leonardi Almeida)

A etapa seguinte é baseada no processo de centragem da amostra em relação as bobinas de aplicação de campo. Este processo tem por finalidade fazer com que o sinal magnético correspondente a amostra seja determinado pelo sensor SQUID com a máxima precisão possível. Para tanto, submete-se o conjunto porta amostra e amostra ao procedimento *ZFC*, onde em $T < T_C$ sobre a ação de um campo magnético aplicado, a posição da amostra será registrada de forma que o sinal por ela fornecido seja otimizado em relação a sua posição relativa ao sensor SQUID. Uma vez centrada, anula-se o valor do campo magnético aplicado sobre a amostra e eleva-se a temperatura a um valor superior ao T_C dessa.

Foram realizadas medidas de magnetização *DC* em função da temperatura empregando o modo RSO do SQUID para um grande número de valores de campos magnéticos *DC* aplicados entre 0,002 e 50 KOe aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico *c* dos monocristais e ao longo da maior direção das amostras policristalinas. A magnetização obtida foi registrada com precisão de até $5,10^{-7}$ e.m.u, sendo estes valores de magnetização registrados para uma faixa de temperaturas compreendidas entre 0,02 e 0,2K.

As medidas de magnetização em função da temperatura com aplicação de diferentes intensidades de campo às amostras selecionadas foram realizadas seguindo dois procedimentos distintos, *ZFC* (Zero Field Cooling) e *FCC* (Field Cooled Cooling).^[24]

No procedimento *ZFC* a amostra é resfriada a campo magnético nulo a partir de temperatura acima de T_C até atingir uma temperatura $T \ll T_C$. Após atingir esta

temperatura aplica-se o campo magnético DC desejado e durante o aquecimento lento da amostra é medida a magnetização da mesma, $M_{ZFC}(T)$. Após esta etapa, dá-se início ao procedimento FCC. Sem que ocorra qualquer ajuste no equipamento a amostra é resfriada lentamente na presença de campo e então é medida a magnetização da mesma, $M_{FCC}(T)$.

Com as curvas de magnetização, seguindo estas prescrições, obtém-se a temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$, Fig. 1.10, que de acordo com a disposição de seus pontos ao longo do diagrama $H - T$ fornece a LIM , conforme ilustra a Fig. 1.7, do capítulo 1, a qual delimita a região líquido de vórtices da fase mista do material onde será pesquisado o comportamento de $K_S(T, B)$.

As curvas $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ obtidas para as amostras, tiveram a intensidade total do seu sinal descontado da contribuição magnética do porta-amostra (conjunto graxa de vácuo, disco de teflon e tubo plástico).

A resposta magnética do porta-amostra caracterizou-se por ser do tipo inverso da temperatura com amplitude de sinal crescente em função do campo magnético aplicado, entretanto, a amplitude do seu sinal, mostrou ordens de grandeza inferior ao obtido pela amostra não afetando de maneira significativa a resposta do material, cuja contribuição fora determinada.

É importante esclarecer que com o objetivo de evitar possíveis interferências da remanência na bobina do SQUID, freqüentemente fazia-se o controle dessa através do campo residual, por meio da curva de histerese magnética de uma amostra padrão de paládio.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes às medidas de magnetização *DC* realizadas nas amostras do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{1-\delta}$ e $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino para $H // c$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{1-\delta}$ e $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino voltadas à determinação do comportamento de $K_S(T, B)$. Primeiro serão apresentados resultados provenientes da caracterização de algumas propriedades estruturais das amostras. Após serão apresentados os resultados provenientes das medidas de magnetização *DC*, onde serão caracterizados o comportamento da temperatura crítica de transição, T_C , em função das substituições químicas empregadas, a obtenção da *LIM*, bem como, a análise do seu comportamento sobre o ponto de vista de alguns dos modelos teóricos que a descrevem, seguidos da análise e descrição do comportamento obtido para $K_S(T, B)$ a partir da aplicação do TVS para as amostras estudadas. Este capítulo é finalizado apresentado os resultados obtidos a partir do emprego de $K_S(T, B)$ sobre a perspectiva do TVS aplicado a alguns aspectos das teorias G-L e de London para a determinação do parâmetro efetivo G-L, κ_{eff} , o comprimento de penetração, λ_0 , e o campo crítico superior, $B_{C2}(0)$ das amostras pesquisadas. Em particular, o comportamento de $K_S(T, B)$, κ_{eff} , λ_0 , $B_{C2}(0)$ em função dos aspectos granulares das amostras empregadas.

4.1- Caracterização Estrutural

As amostras pesquisadas neste trabalho tiveram algumas de suas propriedades estruturais caracterizadas por meio da aplicação das técnicas de microscopia FIB e difração de raios-X. A seguir, serão apresentados os resultados obtidos.

4.1.1 - Microscopia de Feixe de Íons Focalizados (FIB)

A Fig. 4.1 mostra uma das imagens obtidas para o monocristal $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$, através do emprego da técnica de emissão de sinais de elétrons secundários induzidos por feixe de elétrons ou íons, com a utilização do equipamento de Feixe de Íons Focalizados, conhecido como FIB (“Focused Ion Beam”) modelo JIB 4SOU da JEOL. As amostras monocristalinas tiveram a suas dimensões caracterizadas por este método, por outro lado, os policristais tiveram as suas dimensões determinadas com o auxílio de um micrômetro.

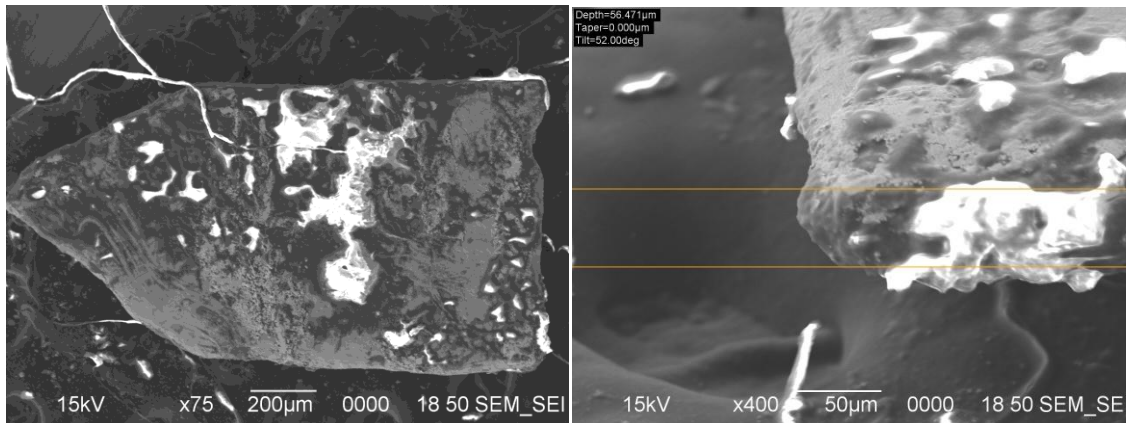


Fig 4.1 – Imagem FIB para amostras de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x=0,25$).

As imagens de microscopia FIB foram analisadas com o programa *Image J* o qual foi empregado para obtenção dos parâmetros geométricos das amostras. Por exemplo, na Fig. 4.1 aparece delineada a dimensão correspondente a espessura do monocristal. Os resíduos brancos observados na Fig. 4.1 são referentes à graxa de vácuo, empregada nas medidas de magnetização DC. Embora as amostras passem

por um processo de limpeza a superfície das mesmas sempre apresentará algum resquício desta graxa.

As amostras monocristalina e policristalinas preparadas para a realização deste trabalho são amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro e dopado, onde o sítio do Y foi parcialmente substituído por átomos de Ca na proporção nominal de 1% no caso do monocristal e 5% no caso do policristal, e onde o sítio do Ba foi parcialmente substituído por átomos de Sr na proporção nominal de 12,5%, tanto para o monocristal quanto para o policristal.

A Tab. 4.1 a seguir, apresenta as dimensões obtidas para os monocristais e policristais. Chamamos atenção para o fato de que estas serão tratadas pelas abreviaturas indicadas na primeira coluna da tabela.

Tab. 4.1 - Dimensões das amostras monocristalinas e policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro e dopado.

Amostras	Área (cm ²)	Espessura (cm)	Volume (cm ³)
Mono – $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ – McY	0,0135	0,0024	$3,2 \times 10^{-5}$
Mono – $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$ – McSr	0,01495	0,001	$1,5 \times 10^{-4}$
Mono – $Y_{0,99}Ca_{0,01}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ – McCa	0,0125	0,0032	$4,0 \times 10^{-5}$
Poli – $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ – PcY	0,0108	0,052	$5,6 \times 10^{-4}$
Poli – $YBa_{1,75}Sr_{0,25}Cu_3O_{7-\delta}$ – PcSr	0,0274	0,40	$1,1 \times 10^{-2}$
Poli – $Y_{0,95}Ca_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ – PcCa	0,2886	0,048	$1,4 \times 10^{-2}$

4.1.2 - Difração de raios-x

As figuras 4.2 e 4.3 apresentam os difratogramas das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalinas e policristalinas utilizadas neste trabalho.

No difratograma da figura 4.2 observa-se a ocorrência de picos de difração para os índices de Miller^[58] na direção $[0,0,l]$, onde $l = 1,2,3... .$

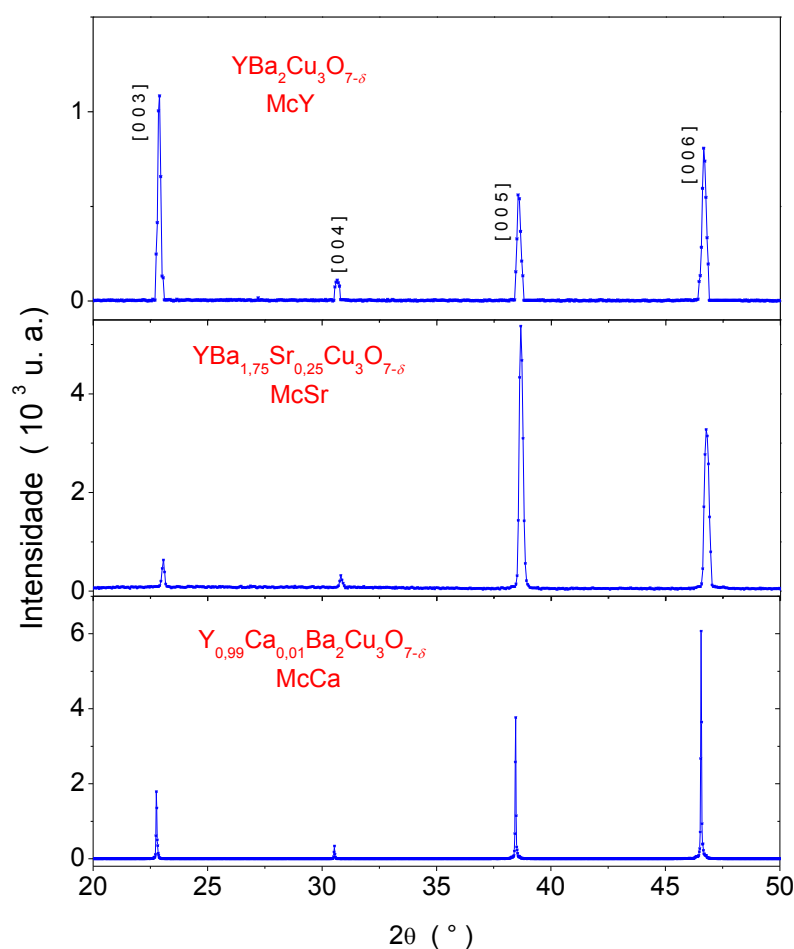


Fig. 4.2 – Difratogramas de raios-X para os monocristais de McY, McSr e McCa.

De acordo com a Fig. 4.2, através da comparação dos dois difratogramas, observa-se que a substituição parcial do *Ba* por *Sr*, em 12,5% (McSr) e do *Y* por *Ca*, em 1% (McCa), não provoca a formação de fases espúrias a fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (McY). Os valores obtidos para o parâmetro de rede (*c*) para as amostras McY, McSr e McCa através do emprego da Eq. 3.1 são apresentados na Tab. 4.2.

Tab. 4.2 – Valores determinados para o parâmetro de rede *c* para as amostras monocristalinas.

Amostra	Parâmetro de rede <i>c</i> (Å)
McY	11,650 ± 0,005
McSr	11,575 ± 0,005
McCa	11,702 ± 0,009

Os resultados encontram-se em acordo com resultados experimentais reportados na literatura.^[24,48] De acordo com as disposições angulares dos máximos dos diagramas da Fig.4.2, estes ocorrem para os índices de Miller $(0,0,l)$, sendo a incidência de raios-X ao longo do plano ab dos monocristais. Isso atesta a ótima orientação cristalográfica das amostras monocristalinas.

Na Fig. 4.3 encontra-se ilustrado os difratogramas referentes às amostras policristalinas pesquisadas onde os índice de Miller aparecem indicados no difratograma da amostra PcY.

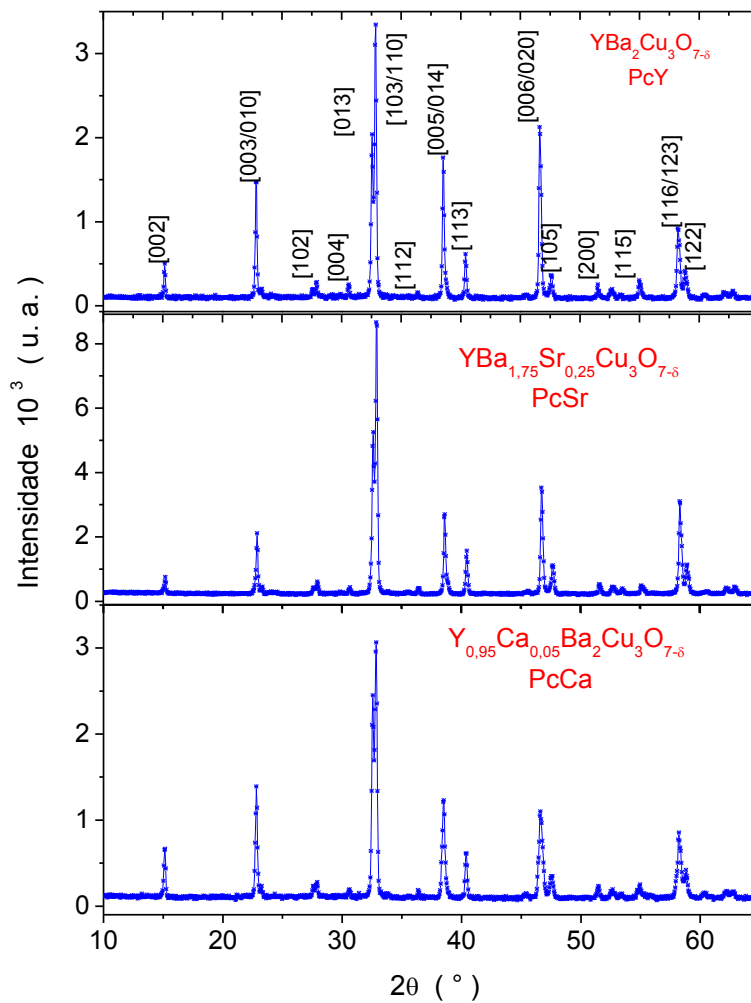


Fig 4.3 - Difratogramas de raios-x para os policristais PcY, PcSr e PcCa.

Ao comparar-se a disposição dos máximos dos difratogramas das amostras PcSr e PcCa com os da amostra PcY observa-se que a substituição parcial de *Ba* por *Sr* e *Y* por *Ca*, nos montantes indicados, não causou o surgimento de fases espúrias a fase ortorrômbica do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Os parâmetros de rede *a*, *b* e *c* para as amostras policristalinas são apresentados na Tab. 4.3

Tab. 4.3 – Valores determinados para o parâmetro de rede *a*, *b* e *c* para as amostras policristalinas

Parâmetros de rede			
Amostra	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
PcY	3,819	3,892	11,680
PcSr	3,816	3,877	11,638
PcCa	3,812	3,879	11,656

Os valores encontrados para os parâmetros de rede das amostras em questão confirmam que a substituição de 12,5% do *Ba* por *Sr* provoca a contração da cela unitária do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ao passo que a substituição parcial de 5% do valor do *Y* por *Ca* não altera significativamente o valor dos parâmetros de rede, portanto, não causando distorções relevantes na ortorrômbicidade deste sistema, conforme discutido no capítulo 2 deste trabalho.^[56,58,65]

4.2- Medidas de Magnetização DC

Neste item serão apresentados os resultados obtidos a partir da realização de medidas de magnetização DC, $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ realizadas sobre a aplicação de campos magnéticos variando entre $0,05\text{ KOe} \leq H \leq 50\text{ KOe}$ paralelamente ao eixo *c* dos monocristais, conforme especificado na introdução deste trabalho.

Antes da apresentação dos referidos resultados e as possíveis implicações relativas a eles é necessário esclarecer que além do desconto da contribuição magnética proveniente do porta-amostra, discutido na seção 3.4.2, a magnetização *ZFC* e *FCC* das amostras também teve descontado o sinal paramagnético que estas apresentam na fase normal $T > T_c$. Este sinal caracteriza-se por apresentar uma

pequena amplitude e ser independente da temperatura para $T > T_C$, portanto, não influenciando significativamente no sinal diamagnético característico da fase supercondutora das amostras pesquisadas.

Por outro lado, a contribuição do campo desmagnetizante associado ao fator geométrico das amostras, η , também teve a sua contribuição avaliada sobre a intensidade do campo magnético, B , através da equação:^[16,21]

$$B = \mu_0 H + \mu_0(1 + \eta)M \quad (4.1)$$

A apuração da contribuição do campo desmagnetizante $[(1 + \eta)M]$ mostrou-se irrelevante frente a contribuição do campo H . Desta forma foi possível aproximar o valor de B como: $B = \mu_0 H$.

4.2.1- O comportamento de T_C

As amostras monocristalinas e policristalinas tiveram a sua transição supercondutora caracterizada por medidas de magnetização DC. A Fig. 4.4 apresenta a caracterização de T_C para as amostras McY e McSr e McCa.

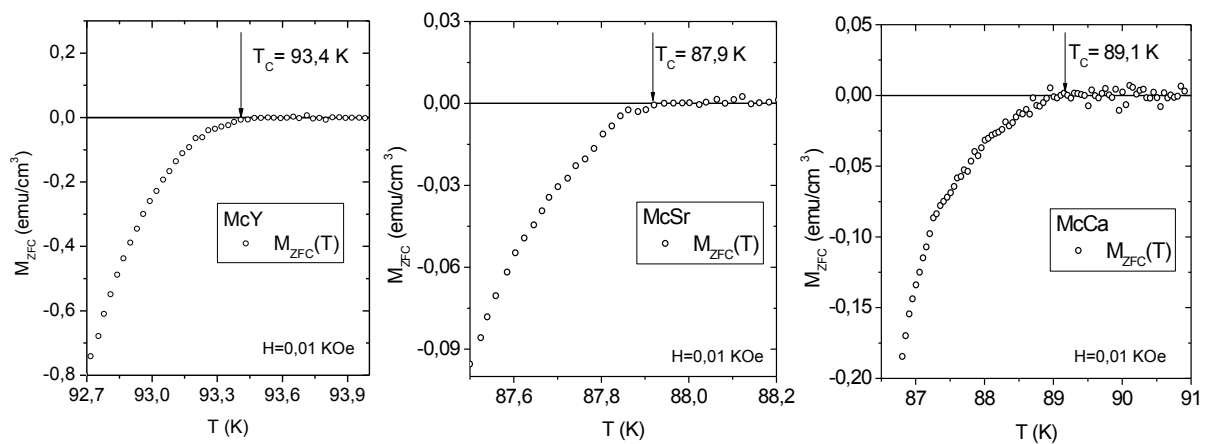


Fig. 4.4- Curvas de $M_{ZFC}(T)$ para as amostras McY, McSr e McCa, onde o campo magnético aplicado corresponde à $H = 0,01 \text{ kOe} // c$.

Como temperatura crítica de transição T_C , adotamos o ponto de desvio do comportamento linear da curva de magnetização $M_{ZFC}(T)$ para $H = 0,01 \text{ kOe} // c$. O

mesmo critério foi empregado para a determinação de T_c nas amostras policristalinas, as quais não foram apresentadas, sendo que na Tab. 4.4 aparecem listados os valores de T_c encontrados em razão da aplicação deste critério para as amostras pesquisadas nesse trabalho.

Tab. 4.4 – Valores de T_c para as amostras monocristalinas e policristalinas.

Amostra	T_c (K)
McY	$93,4 \pm 0,15$
McSr	$87,9 \pm 0,10$
McCa	$91,8 \pm 0,15$
PY	$93,3 \pm 0,10$
PSr	$89,0 \pm 0,04$
PCa	$88,4 \pm 0,10$

Avaliando a tabela e gráfico anteriores conclui-se que a dopagem com *Sr* e com *Ca* reduz gradativamente o valor de T_c em relação à amostra pura. Os valores listados para T_c na Tab. 4.4 encontram-se de acordo com valores já reportados na literatura para estas amostras,^[46,48] conforme discutido no capítulo 2, seção 2.2, deste trabalho.

4.2.2- Linha de Irreversibilidade Magnética (*LIM*)

O comportamento da irreversibilidade magnética das amostras monocristalinas e policristalinas empregadas neste trabalho foram estudadas por meio da realização de medidas de magnetização *DC*, por meio da adoção dos procedimentos *ZFC* e *FCC*, descritos na seção 3.4.2. Portanto, o conhecimento da extensão da magnetização reversível em termos da aplicação de campo magnético e temperatura é um pré-requisito essencial para o estudo do comportamento de $K_s(T, B)$. Além dessa perspectiva o estudo do comportamento da *LIM* fornece informações relevantes sobre a dinâmica de vórtices nesses materiais.

Os resultados serão apresentados de acordo com a adoção do seguinte protocolo: determinação da temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$, cuja a disposição do seu conjunto, não inferior a 20 pontos no diagrama $H - T$, fornece o perfil da LIM das amostras pesquisadas nesse trabalho. A seguir serão apresentadas as LIM obtidas para as amostras monocristalinas e policristalinas e na sequência desta apresentação será realizado um contraste a respeito do comportamento da LIM das amostras policristalinas e monocristalinas.

4.2.2.1- Obtenção de $T_{irr}(H)$

Na Fig. 4.6, encontra-se esquematizado o critério adotado para a determinação da temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$ das amostras pesquisadas nesse trabalho. Tomando como critério para a escolha de $T_{irr}(H)$ o valor da temperatura correspondente ao primeiro ponto o qual abandona a linha de base do eixo das temperaturas, obtém-se $T_{irr}(H = 20\text{ KOe}) = (80 \pm 0,5)\text{K}$, para a amostra McCa, quando $H = 20\text{ KOe} // c$

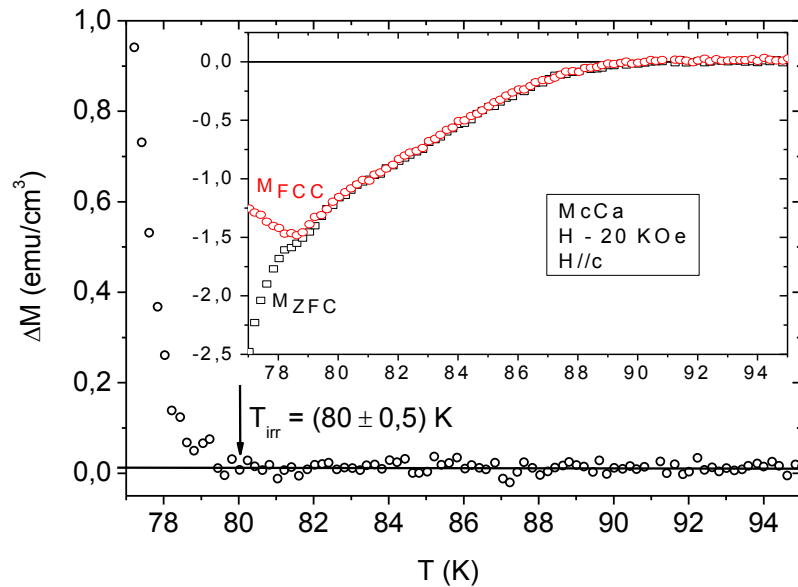


Fig. 4.6 – Ilustração do critério adotado para a determinação de $T_{irr}(H)$ para a amostra McCa, quando $H = 20\text{ KOe} // c$. No “inset” da figura são apresentados as respectivas $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ para $H = 20\text{ KOe}$.

A adoção do método $\Delta M = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T)$ para a determinação de $T_{irr}(H)$ tem se mostrado como um dos mais confiáveis. Extrair o limite de irreversibilidade T_{irr} diretamente da superposição das curvas de $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$, veja “inset” da Fig. 4.6, introduziria muitas incertezas em virtude destas se aproximarem assintoticamente, juntamente com a presença inevitável de gradiente de temperatura.

4.2.2.2- Amostras Monocristalinas: LIM

A Fig. 4.7 a seguir ilustra o comportamento das curvas $\Delta M(T)$ obtidas a campo magnético aplicado, $H = 20\text{KOe} // c$ para as amostras McY, McSr e McCa. O “inset” de cada figura apresenta as respectivas curvas de magnetização $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ a partir das quais foram obtidas as curvas de $\Delta M(T)$. Note que a temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$, é indicada nestas figuras.

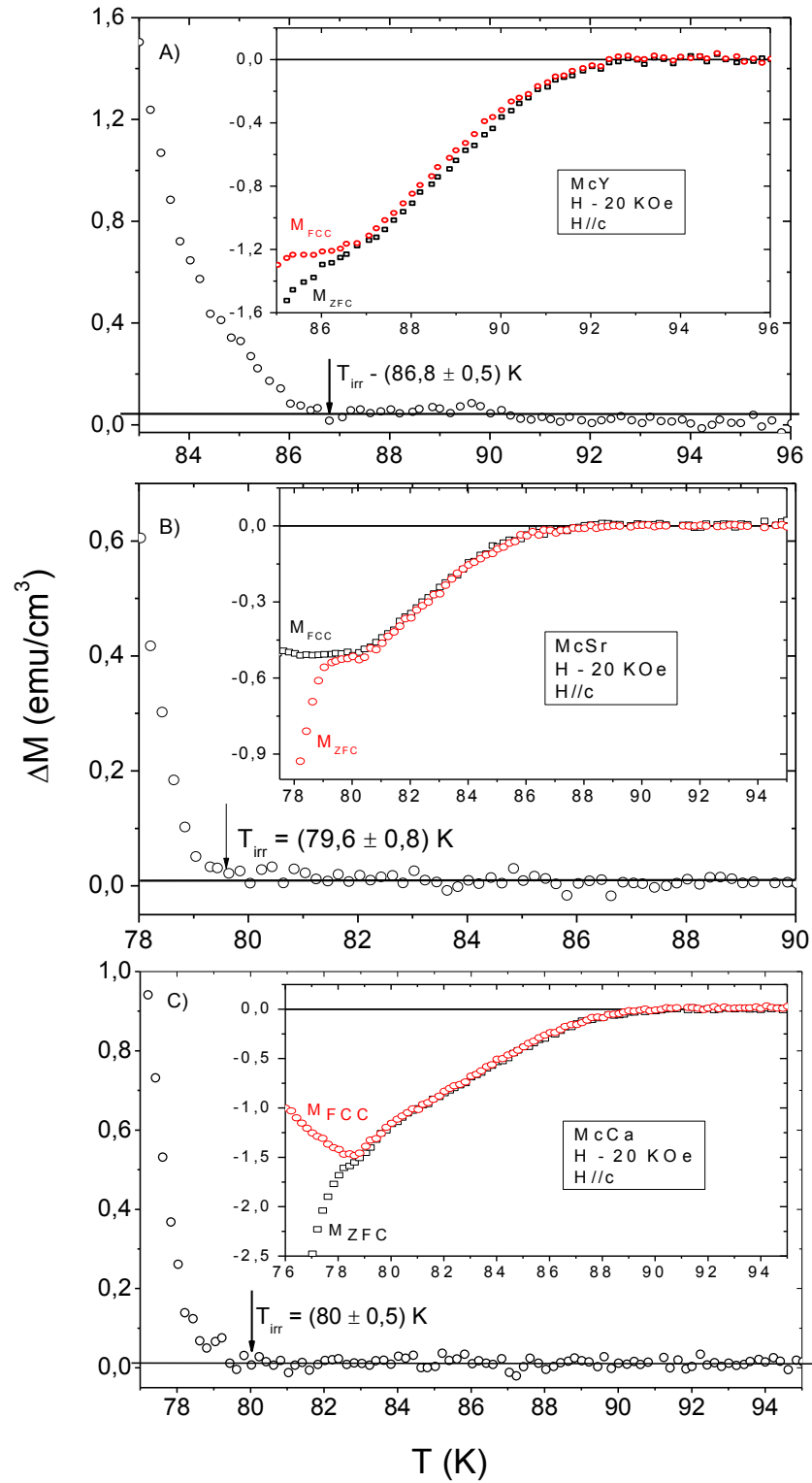


Fig. 4.7 – $T_{irr}(H)$ para as amostras McY, McSr e McCa, quando $H = 20 K O e // c$. Nos “insets” das figuras encontram-se as curvas de magnetização $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ empregadas na obtenção de $T_{irr}(H)$.

As Fig. 4.8 apresenta os comportamentos das *LIM* para as amostras McY, McSr e McCa, quando $H // c$. Chamamos a atenção para a região de baixo campo apresentada pelas amostra McSr e McCa (veja “inset” das figuras).

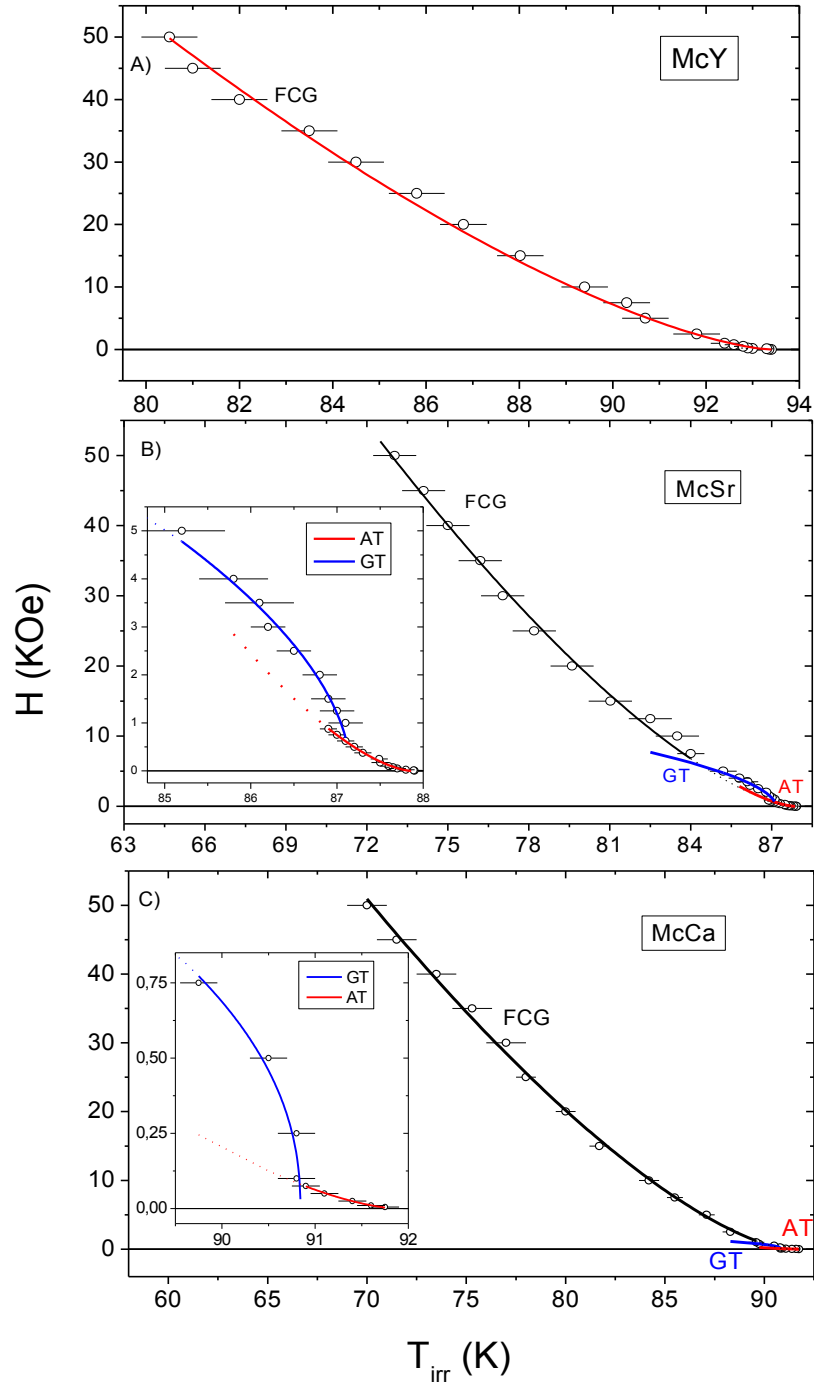


Fig. 4.8 - *LIM* para as amostras McY, McSr e McCa. O “inset” de cada figura destaca o comportamento da região de baixo campo para McSr e McCa. As linhas cheias representam ajustes seguindo as leis de potencias “flux creep” gigante (FCG), Gabay-Toulouse (GT) e Almeida-Thouless (AT).

Analisando a Fig. 4.8 percebe-se que a linha sólida que ajusta o conjunto de dados de $T_{irr}(H)$ ao longo de toda a extensão do diagrama $H - T$ foi obtida a partir da aplicação da Eq. 1.7, proveniente do modelo de “flux creep” gigante (FCG). Este ajuste também se aplica para as amostras McSr $H \geq 7,5 K0e$ e McCa $H \geq 0,75 K0e$. Entretanto, para as amostras McSr e McCa percebe-se uma mudança na disposição dos dados de $T_{irr}(H)$ para $H \leq 7,5 K0e$ em relação a amostra McY. O perfil dos dados de $T_{irr}(H \leq 7,5 K0e)$ ainda é ajustado pela Eq. 1.7, só que agora aplicado aos modelos GT e AT, igualmente discutidos na seção 1.1.5.

A Tab. 4.5 apresenta os dados relativos aos parâmetros empregados nos ajustes experimentais empregados a partir da aplicação da Eq. 1.7 às amostras McY, McSr e McCa.

Tab. 4.5 - Valores para os parâmetros de ajuste α , H_0 e $T_{irr}(0)$ para os regimes FCG, AT, GT nas amostras monocristalinas.

Amostra	Ajuste	$H_0(K0e)$	$T_{irr}(0) (K)$	α
McY	FCG	879,1	93,4	$1,45 \pm 0,08$
	FCG	669,1	87,8	$1,46 \pm 0,23$
McSr	AT	907,6	87,9	$1,53 \pm 0,09$
	GT	38,6	87,2	$0,55 \pm 0,14$
	FCG	422,6	91,2	$1,45 \pm 0,05$
McCa	AT	5,65	90,8	$0,45 \pm 0,15$
	GT	83,47	91,9	$1,55 \pm 0,23$

Nas Fig. 4.9 e 4.10, apresenta-se a disposição da *LIM* para a amostra monocristalina ao longo do diagrama $H - T$. Na Fig. 1.9 em função da temperatura e na Fig. 1.10 em função de $T_{irr}(H)/T_{irr}(0)$.

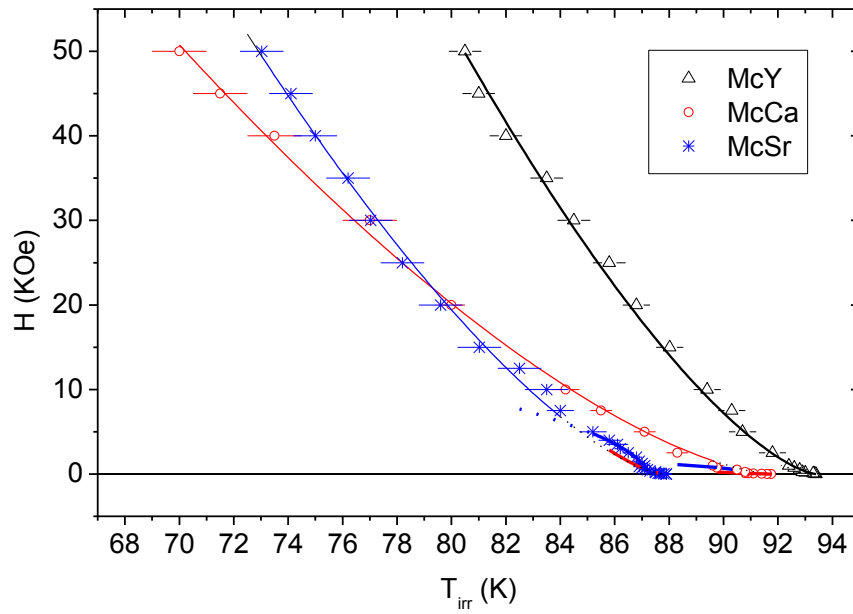


Fig. 4.9 – LIM para as amostras monocristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pura e parcialmente dopadas com Sr e Ca . As linhas cheias representam ajustes seguindo as leis de potências “flux creep” gigante (FCG), Gabay-Toulouse (GT) e Almeida-Thouless (AT).

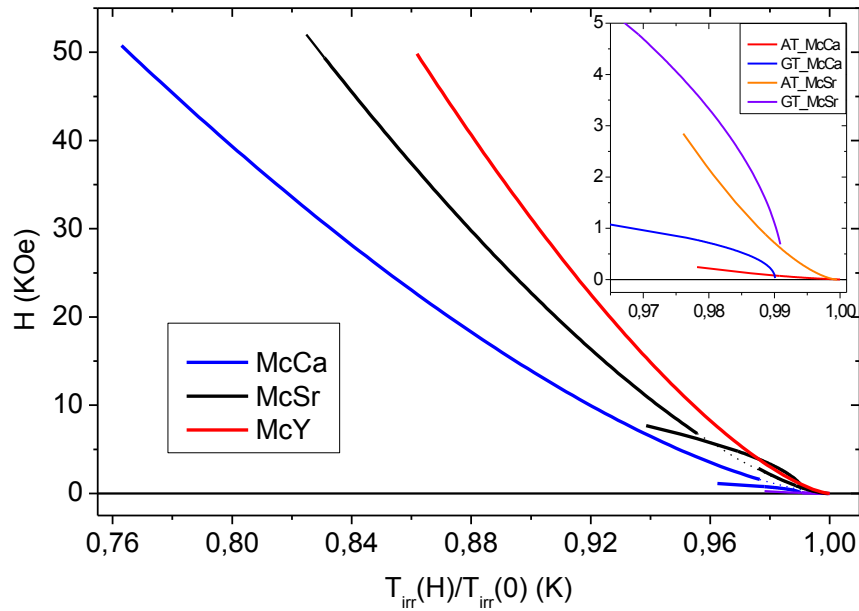


Fig. 4.10 – LIM normalizada em termos de $T_{irr}(0)$ para as amostras McY, McSr e McCa. As linhas cheias representam ajustes seguindo as leis de potências “flux creep” gigante (FCG), Gabay-Toulouse (GT) e Almeida-Thouless (AT). O “inset” destaca o comportamento da LIM na região de baixos campos no diagrama $H - T$, segundo os ajustes “AT” e “GT”.

A principal motivação em realizar esta disposição é a de verificar os efeitos provenientes das substituições químicas ao comportamento da *LIM* da amostra McY.

4.2.2.3- Amostras Policristalinas: *LIM*

A Fig. 4.11 ilustra o comportamento das curvas $\Delta M(T)$ obtidas a campo magnético aplicado, $H = 45\text{KOe} // c$ para as amostras PcY, PcSr e PcCa. O “inset” de cada figura apresenta as respectivas curvas de magnetização $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$ a partir das quais foram obtidas as curvas de $\Delta M(T)$. Note que a temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$, é indicada nestas figuras. No “inset” das Fig. 4.11 observa-se uma quebra no segmento da curva, isso se dá devido a troca do sinal paramagnético para diamagnético na medida de magnetização.

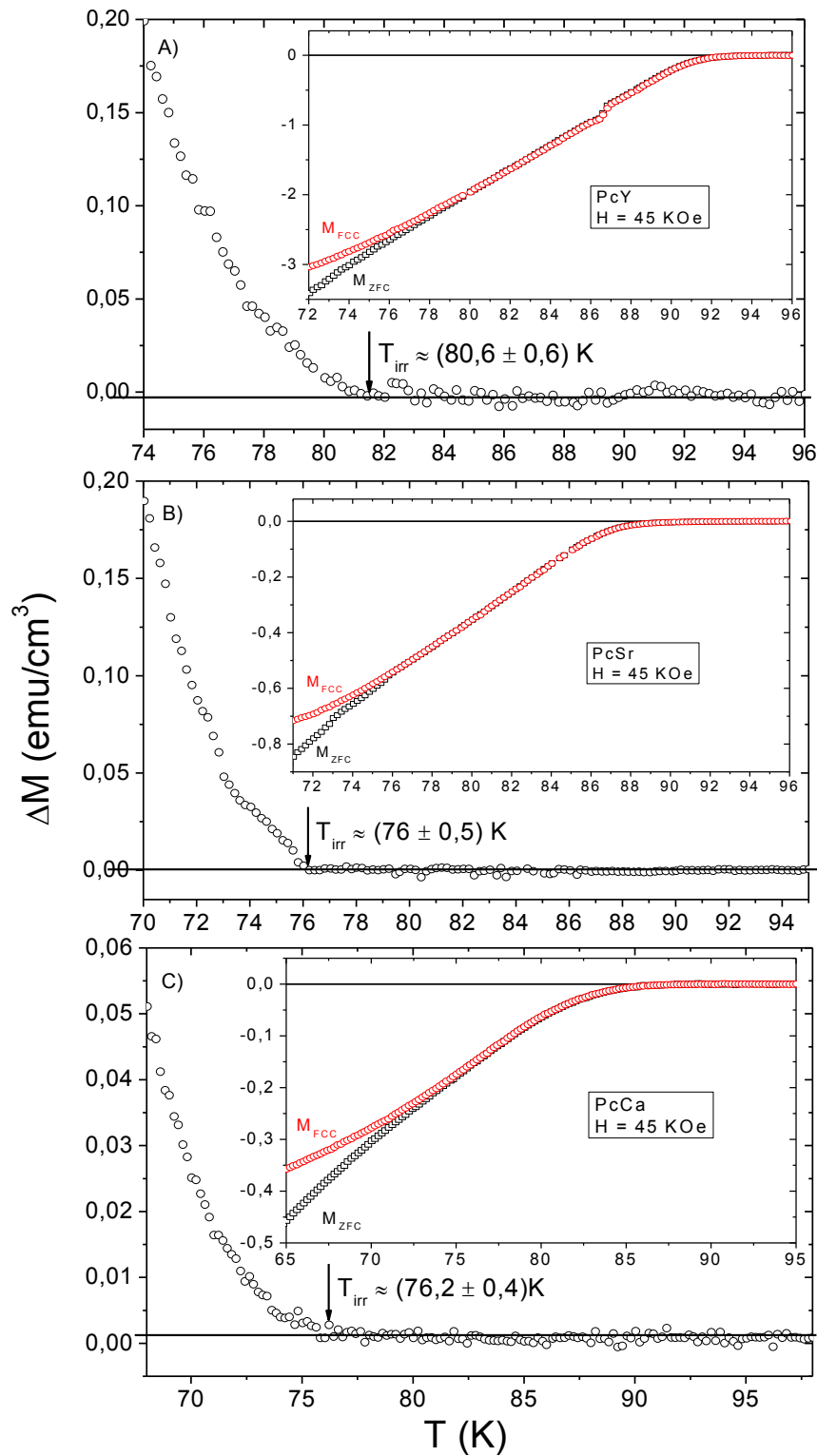


Fig. 4.11 – $T_{irr}(H)$ para as amostras PcY, PcSr e PcCa, quando $H = 45 \text{ KOe} // c$. No “inset” das figuras encontram-se a magnetização $M_{ZFC}(T)$ e $M_{FCC}(T)$.

A Fig. 4.12 apresenta os comportamentos das *LIM* para os monocristais PcY, PcSr e PcCa, quando $H // c$. Chamamos a atenção para a região de baixo campo ressaltadas no “inset” das figuras.

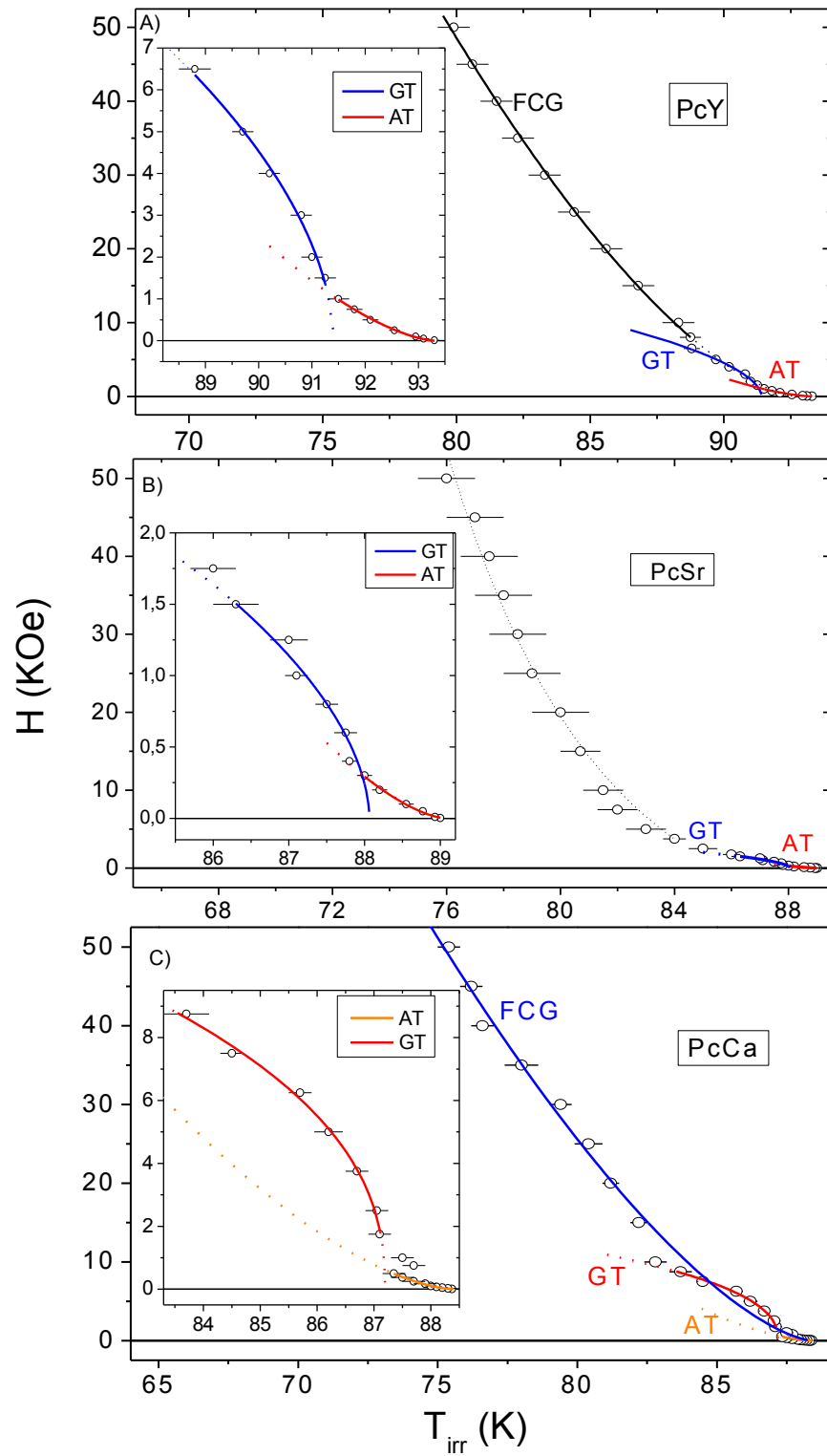


Fig. 4.12 - LIM para as amostras PcY, PcSr e PcCa. O “inset” de todas figuras destaca o comportamento das regiões de baixo campo. As linhas cheias representam ajustes seguindo as leis de potencias “flux creep” gigante (FCG), Gabay-Toulouse (GT) e Almeida-Thouless (AT).

Analisando a Fig. 4.12 percebe-se que a linha sólida que ajusta o conjunto dos dados de $T_{irr}(H)$ para a amostra PcY, quando $H \geq 7,5 K0e$ e para a amostra McCa para $H \geq 10 K0e$, percebe-se que a denominação de FCG a qual segue a lei de potencias da Eq. 1.7 para o expoente $\alpha = 1,5$, ao passo que para a amostra PcSr está dinâmica não é verificada para $H \geq 2 K0e$.

Por outro lado, verifica-se que diferentemente do que foi observado para a amostra McY as demais amostras, excluindo os policristais PcY, PcSr e PcCa, para campos magnéticos aplicados inferiores aos listados no parágrafo anterior que a dinâmica da LIM é descrita por um comportamento AT-GT, onde o conjunto de pontos experimentais de $T_{irr}(H)$ são ajustados por leis de potencias com expoente $\alpha_{AT} = 1,5$ e $\alpha_{GT} = 0,5$, respectivamente.

A Tab. 4.6, assim como, para as amostras monocristalinas, apresenta os parâmetros empregados nos ajustes experimentais realizados para a descrição do comportamento da LIM nas amostras policristalinas PcY, PcSr e PcCa.

Tab. 4.6 – Valores para os parâmetros de ajuste α , H_0 e $T_{irr}(0)$ para os regimes FCG, AT, GT nas amostras policristalinas.

Amostra	Ajuste	$H_0(K0e)$	$T_{irr}(0) (K)$	α
	FCG	1054,8	92,7	$1,55 \pm 0,12$
PcY	AT	437,9	93,3	$1,55 \pm 0,13$
	GT	45,0	91,4	$0,55 \pm 0,11$
	FCG	---	---	---
PcSr	AT	274,6	89,1	$1,55 \pm 0,23$
	GT	12,9	88,1	$0,55 \pm 0,15$
	FCG	970,4	89,5	$1,50 \pm 0,12$
PcCa	AT	1235,1	89,3	$1,60 \pm 0,09$
	GT	19,8	89,2	$0,56 \pm 0,14$

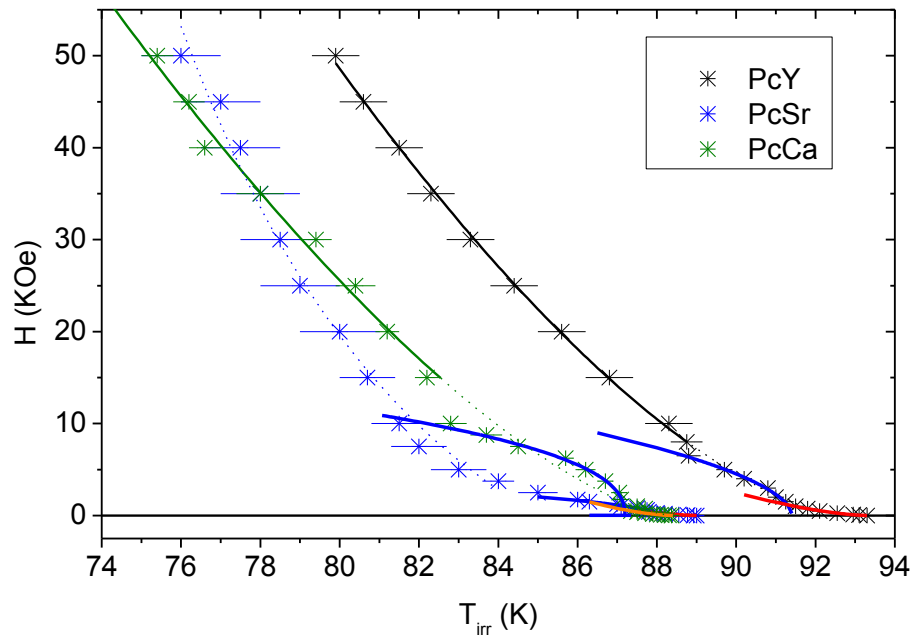


Fig. 4.13 - LIM para as amostras policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pura e parcialmente dopadas com Sr e Ca . As linhas cheias representam ajustes seguindo as leis de potencias “flux creep” gigante (FCG), Gabay-Toulouse (GT) e Almeida-Thouless (AT).

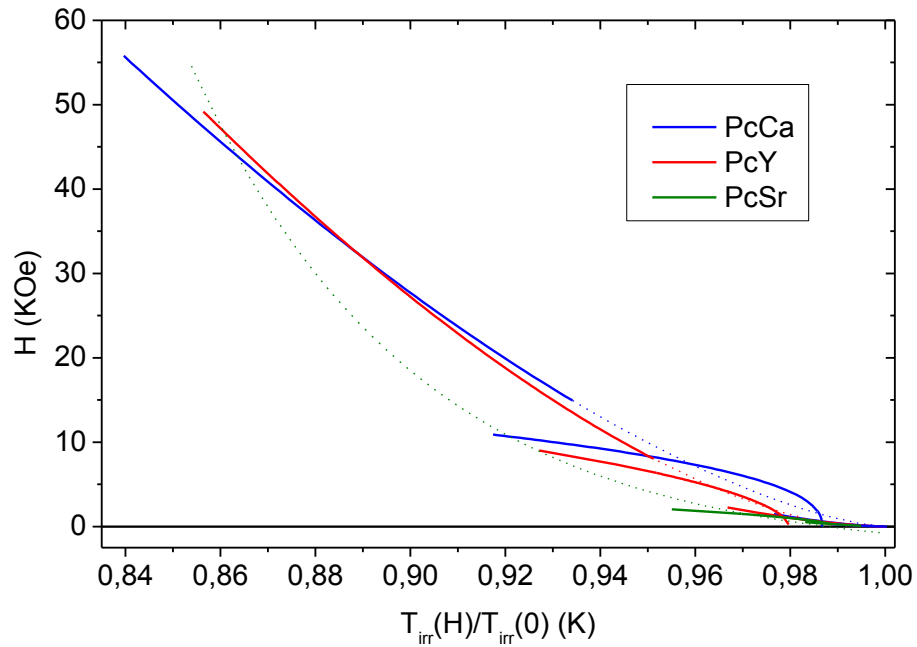


Fig. 4.14 - LIM normalizada em função da temperatura crítica de transição para as amostras policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pura e parcialmente dopadas com Sr e Ca . As linhas cheias representam ajustes seguindo as leis de potencias “flux creep” gigante (FCG), Gabay-Toulouse (GT) e Almeida-Thouless (AT). O “inset” destaca o comportamento da LIM segundo os ajustes “AT” e “GT”.

As características essenciais da *LIM* das amostras pesquisadas resumem-se aos comportamentos descritos nas Fig. 4.10 para as amostras monocristalinas e Fig. 4.14 para as amostras policristalinas.

Essencialmente a determinação da *LIM* das amostras pesquisadas nesse trabalho apresenta como objetivo principal, delimitar o intervalo em temperatura no qual a magnetização $M(T, B)$ é reversível. Entretanto, o estudo do comportamento da *LIM* fornece outras informações relevantes sobre o comportamento dinâmica de vórtices. Em particular, utilizaremos alguns dos modelos citados na seção 1.1.5 para interpretar qualitativamente o comportamento da *LIM* nas amostras pesquisadas neste trabalho.

O fato do comportamento da *LIM* da amostra McY ser descrita por uma lei de potências regida pelo modelo de “flux creep” gigante (FCG), a caracteriza como um supercondutor homogêneo, cuja dinâmica de vórtices se comporta de maneira mais convencional, sendo regida preponderantemente pela dinâmica intragranular de Abrikosov.^[24,37] Este comportamento da *LIM* é observado ocorrer para as amostras McSr, McCa, PcY e PcCa, a partir de campos magnéticos aplicados entre 1 *KOe* (McCa) e 8 *KOe* (PcCa).

Por outro lado, para campos magnéticos aplicados em intensidade inferior a 8 *KOe*, é possível observar que o comportamento da *LIM* das demais amostras será descrita subseqüentemente, a medida em que a intensidade do campo magnético aplicado for sendo reduzido, por leis de potências dos tipos GT e AT. Conforme discutido na seção 1.1.5 a identificação do comportamento de AT-GT na *LIM* de amostras supercondutoras funciona como a assinatura de efeitos de frustração e desordem na dinâmica de vórtices desses materiais que em analogia ao que se verifica em sistemas magnéticos como os vidros de spin, apresentam a dinâmica de vórtices dominada pelos processos de acoplamentos entre grãos supercondutores.^[33]

Portanto, do ponto de vista do comportamento da dinâmica de vórtices, as amostras pesquisadas neste trabalho, com exceção da McY, são caracterizadas como supercondutores granulares inomogêneos, onde no limite de baixos campos magnéticos aplicados ($H \leq 8 \text{ KOe}$), a dinâmica de vórtices preponderante é a intergranular, ao passo que para $H \geq 8 \text{ KOe}$, a dinâmica intragranular (Abrikosov) prepondera.^[66-68]

As inhomogeneidades nas propriedades supercondutoras dos monocristais são induzidas por qualquer penalização do parâmetro de ordem supercondutor, ou seja, desta forma as substituições químicas introduzidas nas amostras monocristalinas desse trabalho provocam penalização do parâmetro de ordem por meio da criação de vacâncias de oxigênio junto a essa, seguidas de uma distribuição não homogênea por parte do conteúdo de oxigênio na estrutura supercondutora das amostras pesquisadas neste trabalho.

A formação de maclas e o arranjo de uma distribuição aleatória de dopantes que, por venturas, não foram absorvidos pela estrutura são potenciais defeitos que colaboram para o estabelecimento da dinâmica intergranular em monocristais. Por outro lado, apesar da própria policristalinidade das amostras PcY, PcSr e PcCa, a distribuição destes dopantes junto as regiões tidas como homogêneas neste tipo de material e suas implicações, podem alterar os efeitos provenientes da dinâmica de fluxo intragranular, não só nos policristais, como nos monocristais.

O comportamento da *LIM* descrito pelas Fig. 4.10 e Fig. 4.14 vem sendo observado na literatura para uma série de policristais e monocristais da família $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[66-68]

4-3- A Densidade de Energia cinética

Neste item serão apresentados os resultados experimentais relativos ao comportamento de $K_S(T, B)$ até agora obtidos para nossas amostras. Antes de apresentar-se os resultados propriamente ditos é preciso salientar que o cálculo de $K_S(T, B)$ foi realizado aplicando a Eq. 1.25 ao regime das curvas de magnetização DC, o qual é reproduzido pela expressão:

$$K_S(T, B) = -\vec{M} \cdot \vec{B}$$

A aplicação da equação anterior implica em expressar a magnetização em unidades do SI. Os resultados obtidos para $K_S(T, B)$ serão apresentados para as amostras monocristalinas e policristalinas em sequência nas Fig. 4.15 e 4.16. Na Fig. 4.17 o comportamento de $K_S(T, B)$ será analisado em termos do efeito da dopagem química em um intervalo específico de campo magnético e temperatura aplicados.

A Fig. 4.15 ilustra os resultados de $K_S(T, B)$ para as amostras McY, McSr e McCa para $0,1 T \leq \mu_0 H \leq 5 T$.

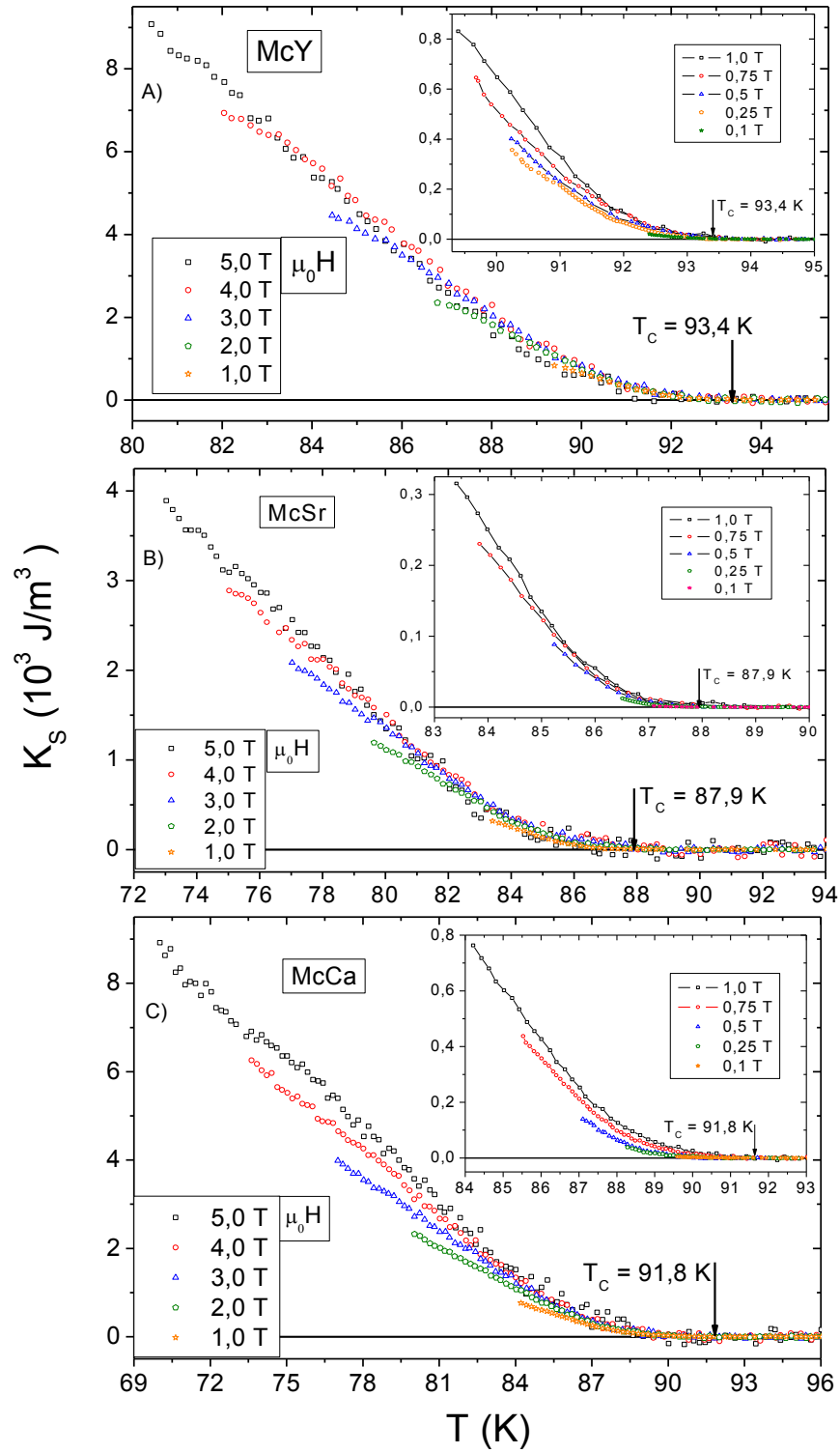


Fig. 4.15- $K_S(T, B)$ para as amostras McY, McSr e McCa. O “inset” das figuras destaca o comportamento de $K_S(T, B)$ para $\mu_0 H \leq 1 \text{ T}$.

A Fig. 4.16, apresenta as energias referentes às amostras policristalinas PcY, PcSr e PcCa para $0,1 T \leq \mu_0 H \leq 5 T$.

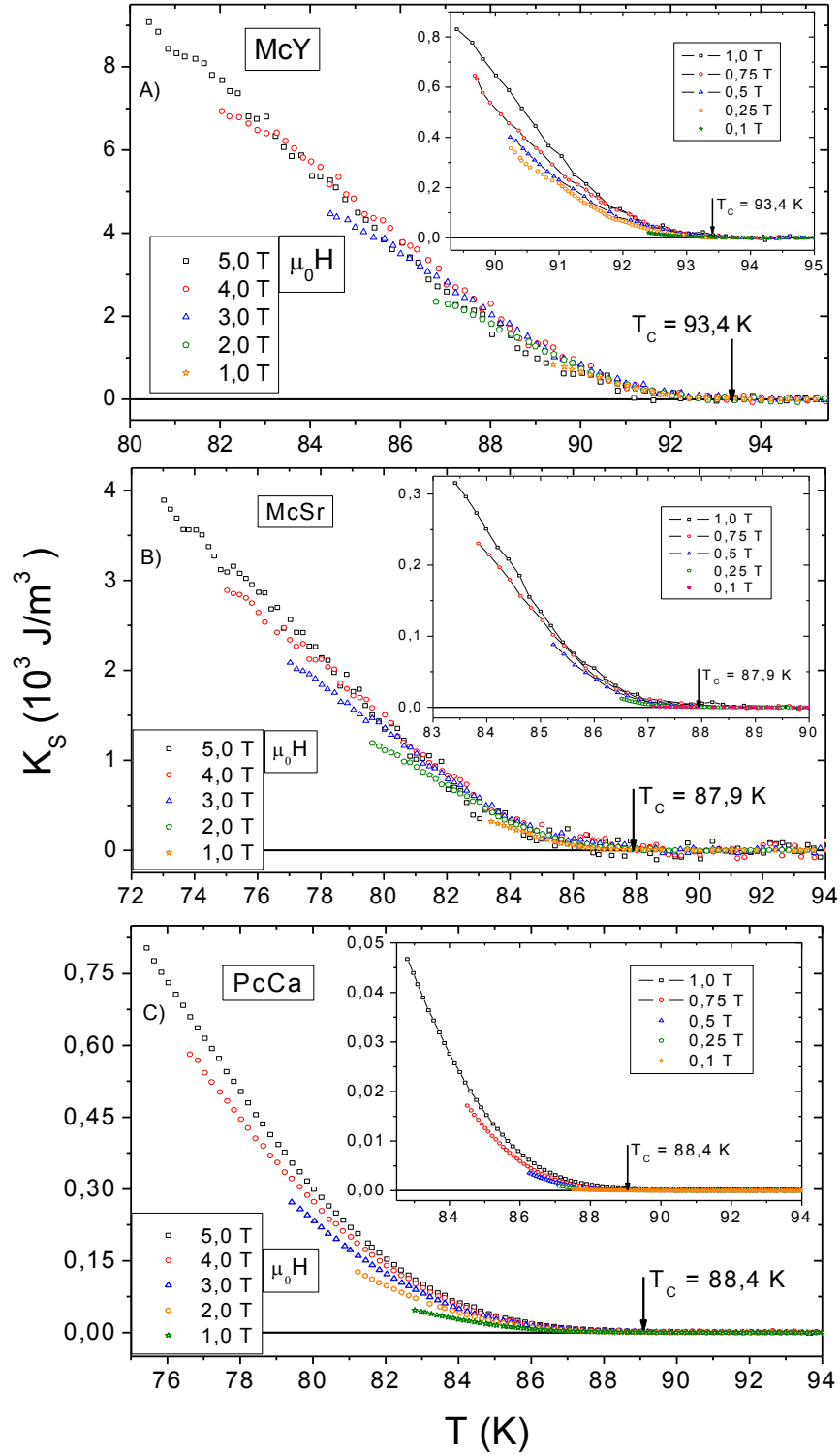


Fig. 4.16- $K_S(T, B)$ para as amostras PcY, PcSr e PcCa. O “inset” das figuras destaca o comportamento de $K_S(T, B)$ para $\mu_0 H \leq 1 \text{ T}$.

A Fig. 4.17 apresenta o comportamento de $K_S(T,B)$ em termos da temperatura reduzida t ($t = (T_C - T)/T$) para as amostras estudadas no intervalo de tampas aplicadas entre campos aplicados entre $1 T \leq \mu_0 H \leq 5 T$.

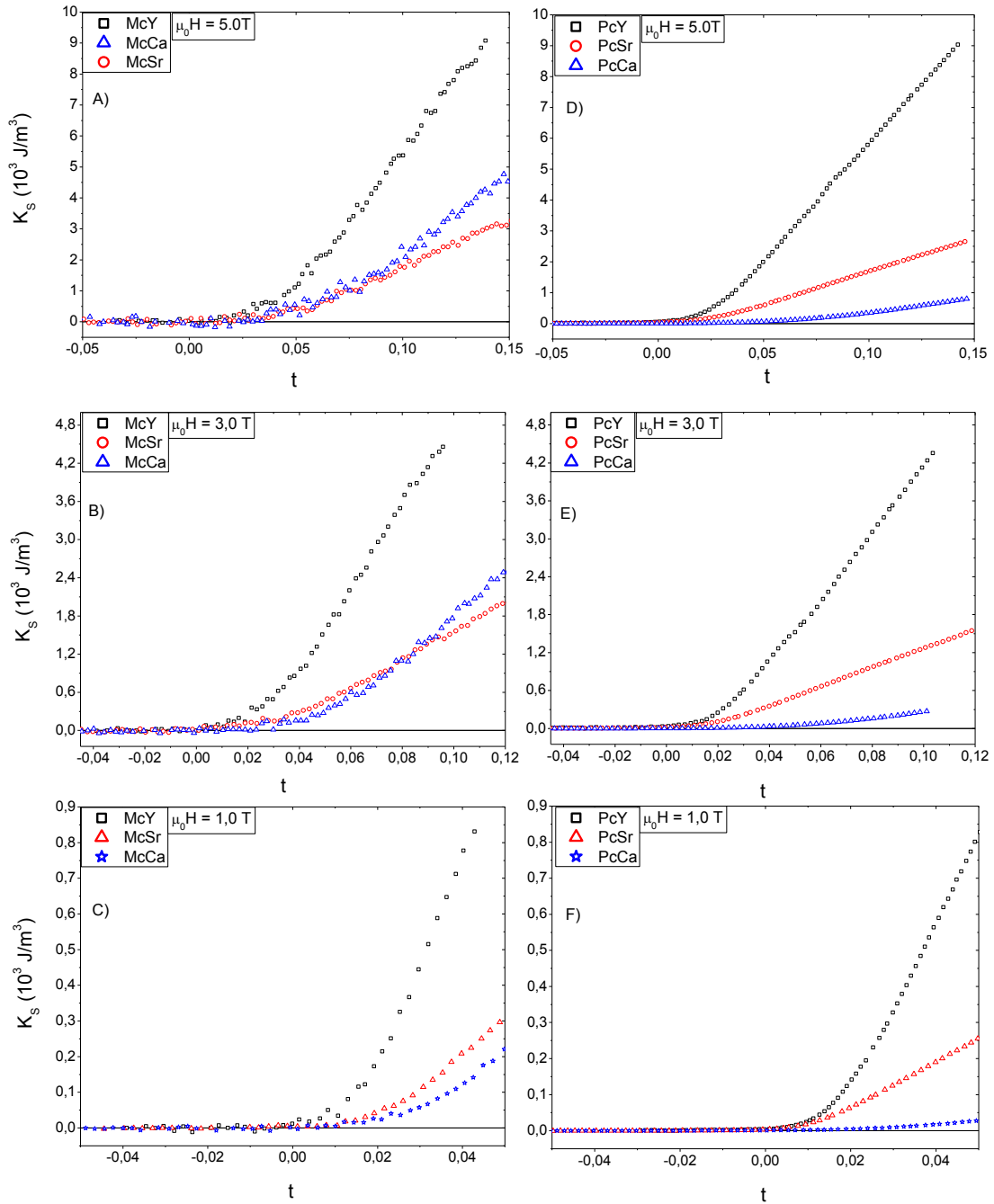


Fig. 4.17 - $K_S(T,B)$ para $\mu_0 H = 5, 3$ e $1 T // c$ normalizada em termos da temperatura reduzida t ($t = (T_C - T)/T_C$).

Observando o comportamento de $K_S(T,B)$ apresentado nas Fig. 4.15 e Fig. 4.16, pode-se concluir que o perfil deste comportamento é muito semelhante, tanto

para as amostras monocristalinas, quanto nas policristalinas, ou seja, ela mostra-se fortemente dependente da temperatura partindo de um valor máximo de $K_S(T, B)$ em $T \ll T_C$, o qual passa a descrever linearmente a média em que $T \rightarrow T_C$, até anular-se em $T = T_C$. Quanto ao efeito produzido pela aplicação do campo magnético, é possível constatar que o comportamento de $K_S(T, B)$ das amostras monocristalinas é mais suavemente afetada pela aplicação de campo negativo quando comparado ao das amostras policristalinas, o que é justificado pela própria natureza morfológica das amostras.

Este comportamento de $K_S(T, B)$ descrito no parágrafo anterior para as amostras estudadas nesse trabalho é muito semelhante ao apresentado para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ^[1] e uma amostra policristalina de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,^[4] apresentadas na seção 1.5 do capítulo 1, nos limites de H e T que tornam esta comparação possível. Particularmente a intensidade da densidade de energia cinética da amostra McY se aproximará muito daquela apresentada na Fig. 1.12-A, para um monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na faixa de temperaturas e campos magnéticos aplicados na qual esta comparação é possível de ser feita. Por outro lado, os resultados apresentados nas Fig. 4.15 e Fig. 4.16, claramente mostram que para as amostras pesquisadas $K_S(T, B) \approx 0$ para $T > T_C$, independentemente da intensidade do campo magnético empregado ou da realização da substituição parcial do Y por Ca e do Ba por Sr . O que difere do que foi reportado para o monocristal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ da Fig. 1.12-A. Naquele trabalho, quando $H \leq 5 \text{ KOe}$ são aplicados paralelamente ao eixo cristalográfico c do monocristal, observa-se que $K_S(T, B)$ irá se anular apenas em uma temperatura T^e , onde $T^e > T_C$. De acordo com os autores, o intercalo de temperatura $T_C < T < T^e$ mostra-se fortemente dependente da intensidade do campo magnético aplicado e do nível de sub-dopagem de oxigênio.^[1] Desta forma os resultados aqui apresentados não compactuam com as concepções de um parâmetro de ordem não nulo e existência de dinâmica de vórtices para $T > T_C$.

No que diz respeito aos efeitos oriundos ou substituições químicas sobre especificamente a magnitude de $K_S(T, B)$, é importante ressaltar que este efeito encontra-se diretamente conectado a extensão do intervalo em temperatura no qual o comportamento de $K_S(T, B)$ foi obtido a partir da magnetização, sendo que esse varia diretamente de amostra para amostra em função da intensidade de campo

magnético aplicado. Portanto, na Fig. 4.17 encontra-se ilustrados os comportamentos de $K_S(T, B)$ para as amostras pesquisadas nesse trabalho, onde a escala de temperatura foi expressa em termos da temperatura reduzida t com o objetivo de tornar visível os efeitos das substituições químicas no comportamento de $K_S(T, B)$. Em virtude dos campos magnéticos aplicados serem iguais e superiores a $1 T$, é possível sugerir que os efeitos sobre a dinâmica de vórtices sejam na sua maioria dominados pelo regime intragranular, veja o comportamento da *LIM*, desta forma, constata-se que a realização das substituições químicas diminui sensivelmente a densidade de resposta da $K_S(T, B)$ em relação as amostras McY e PcY. A introdução de defeitos intrínsecos a estrutura, como a distorção da cela unitária causada pela substituição parcial do *Ba* por *Sr* ou a inomogeneidade da distribuição de oxigênio junto a distribuição de $CuO_{(2)}$, provocada pela substituição do *Y* por *Ca*, penaliza claramente a homogeneidade da distribuição do parâmetro de ordem, comprometendo desta forma a energia cinética do condensado e por conseqüência $K_S(T, B)$. Especificamente pode-se sugerir que a dopagem com *Ca* proporcionalmente a de *Sr* causa um impacto maior sobre $K_S(T, B)$.

Por outro lado, ainda que não preponderantes, os efeitos provenientes das inomogeneidades na dinâmica de fluxo magnético não podem ser completamente excluídos de atuarem junto ao comportamento de $K_S(T, B)$, mesmo no limite onde a dinâmica intragranular é robusta. Além do diferente grau de policristalinidade, discutido na seção 1.5, e, dos defeitos intrínsecos ao estado supercondutor de nossas amostras, apontados no parágrafo anterior, a contribuição da dinâmica intergranular dos vórtices de Josephson^[70] e da chiralidades intergranulares^[12] podem afetar diretamente o comportamento de $K_S(T, B)$.

A análise do comportamento de $K_S(T, B)$ apresentado na Fig. 4.17 não foi estendida para $\mu_0 H < 1 T$ em virtude da magnitude de $K_S(T, B)$ estar próxima de seu valor mínimo e por conseqüência da aproximação do “back ground” formado em torno de T_C , onde a imprecisão da medida do sinal magnético aumenta consideravelmente.

Ao finalizar esta seção, chama-se a atenção para o comportamento praticamente idêntico do perfil de $K_S(T, B)$ apresentado pelas amostras McY e PcY, bem como, pelas amostras McSr e PcSr para os limites de t e $\mu_0 H$ considerados na Fig. 4.17. Este comportamento sugere que $K_S(T, B)$ não seja afetada pelos efeitos

anisotrópicos da distribuição dos grãos nas amostras policristalinas, o que necessita de uma investigação mais aprofundada.

4.3.1- A Densidade de energia cinética na aproximação de Abrikosov

Conforme foi dito anteriormente na seção 1.5.1, o conhecimento do comportamento de $K_S(T, B)$ pode ser empregado como uma ferramenta relevante para a determinação do comportamento de diversos parâmetros relevantes para o estado supercondutor dos materiais supercondutores. Um desses parâmetros é o campo crítico superior $H_{C2}(T)$ o qual é obtido da aproximação de Abrikosov para o comportamento de $K_S(T, B)$, conforme discutido no final do capítulo 1.

De acordo com a teoria de Abrikosov o comportamento da densidade de energia cinética, nas proximidades do campo crítico superior pode ser dado pela Eq. 1.26, a qual pode assumir a dada pela Eq. 1.28:

$$E_k = \frac{\mu_0}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} (H_{C2} - H) \left(H - \frac{H_{C2} - H}{(2\kappa^2 - 1)\beta_A} \right)$$

Por se tratar de supercondutores de alta temperatura crítica, devemos considerar $\kappa \gg 1$ e $\beta_A \approx 1$ (para uma rede de vórtices triangular).^[4] Desta maneira, a equação acima é reescrita na forma da Eq. 1.29, a seguir:

$$E_k = \frac{\mu_0}{2\kappa^2} H(H_{C2} - H)$$

De acordo com a Eq. 1.28 o gráfico de $\frac{E_k}{\mu_0 H}$ vs. $\mu_0 H$ deve apresentar um comportamento linear com uma pendente negativa cuja intersecção, sendo $\mu_0 H = 0$, com o eixo de $\frac{E_k}{\mu_0 H}$ fornece o valor do campo crítico superior $H_{C2}(T)$.

Nas Fig. 4.18 e 4.19 estão representados os comportamentos gráficos de $\frac{E_k}{\mu_0 H}$ vs. $\mu_0 H$ para as amostras monocristalinas (McY, McSr e McCa) e policristalinas

(PcY, PcSr e PcCa) nos limites de temperatura e campos magnéticos aplicados. Foram possíveis determinar a sua dependência.

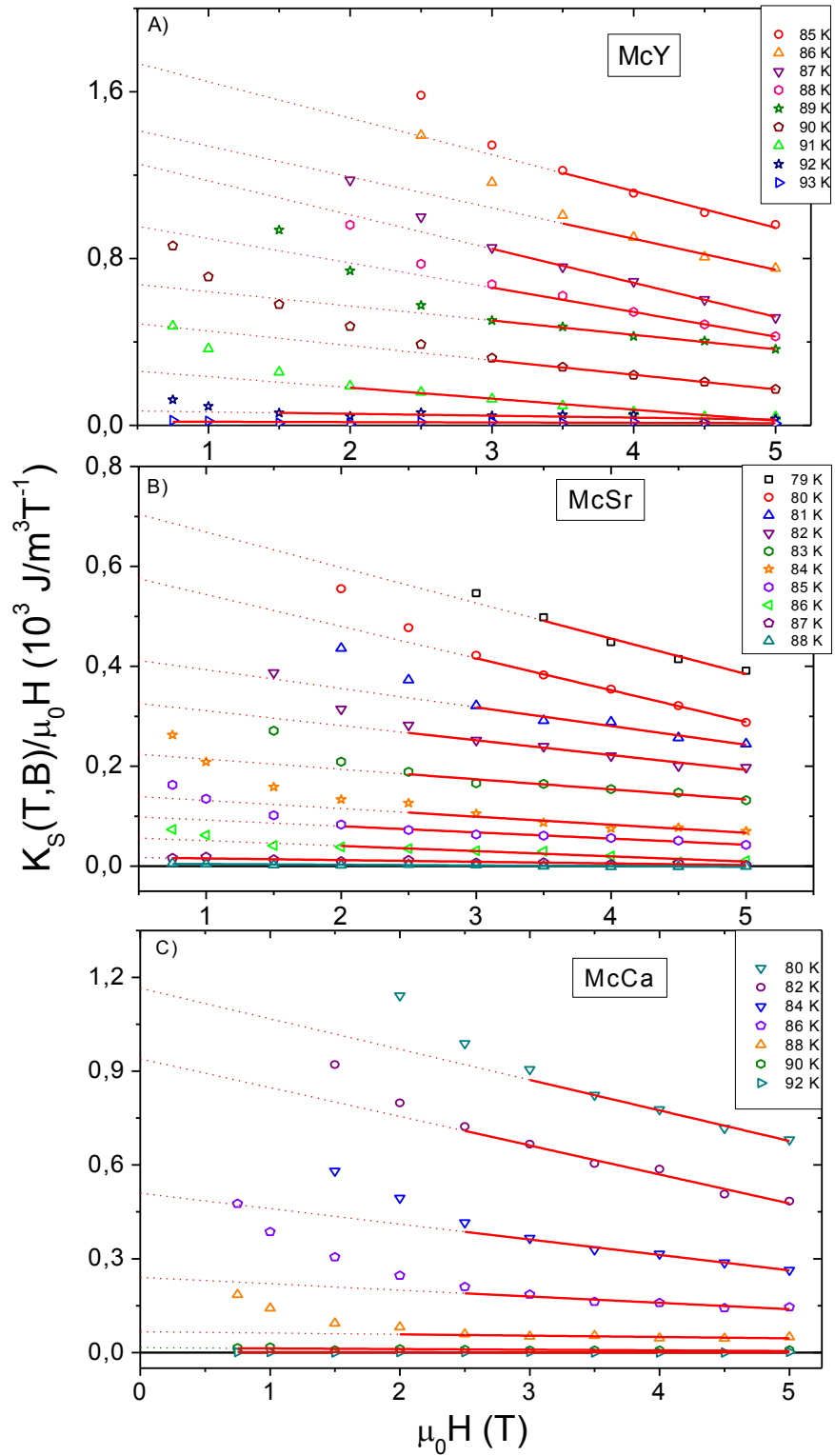


Fig. 4.18 - Gráficos de $K_S/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ para as amostras McY, McSr e McCa.

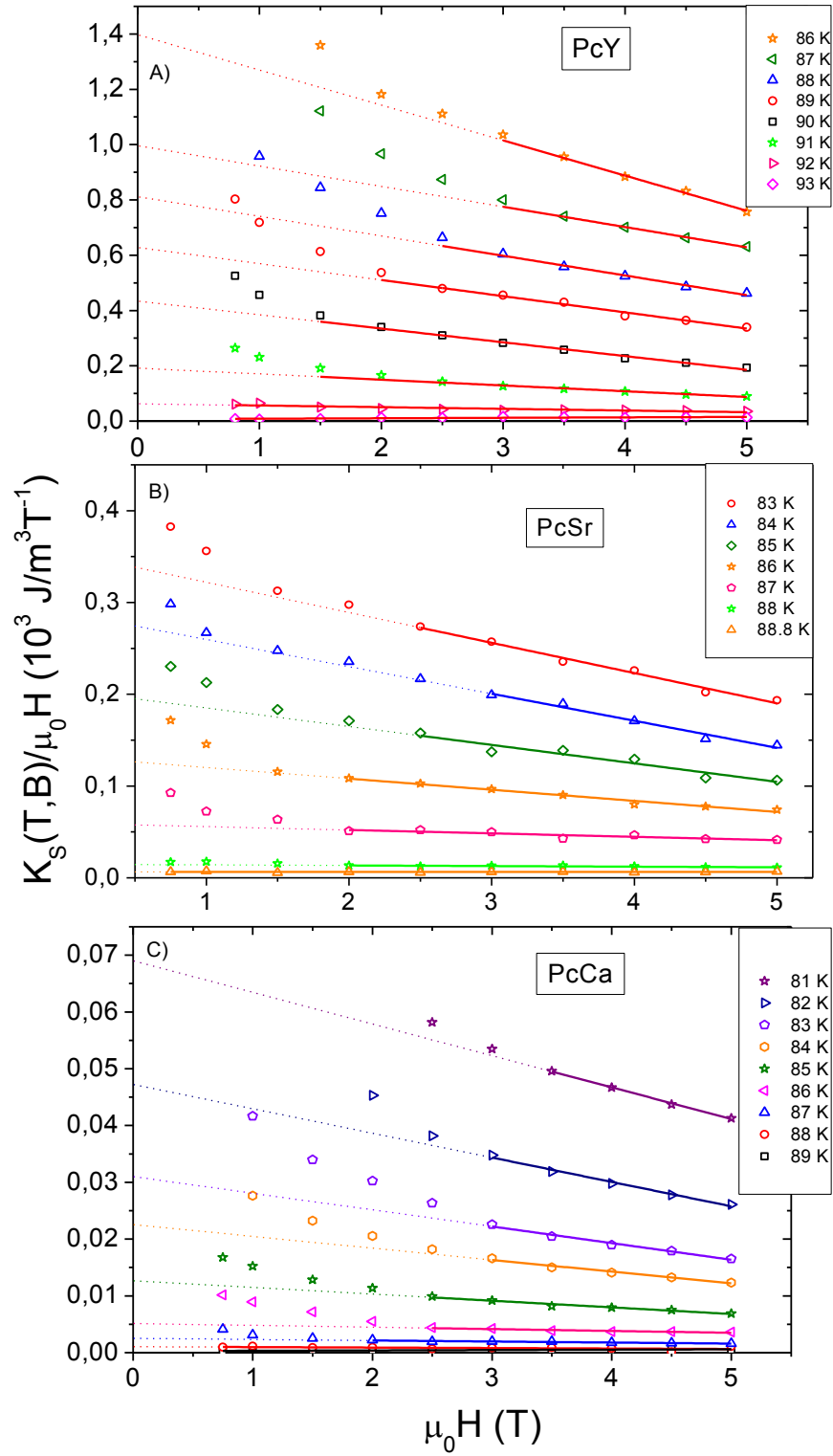


Fig. 4.19 – Gráficos de $K_S/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ para as amostras PcY, PcSr e PcCa.

Antes de comentar os resultados descritos pelas Fig. 4.18 e 4.19 para as amostras pesquisadas neste trabalho, é importante verificar que a densidade de dados experimentais dos gráficos de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ foi analisado a partir do emprego de no mínimo sete isotermas e para uma quantidade de platôs experimentais de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ não inferior a seis. Neste cenário, alguma flutuação na distribuição dos pontos experimentais de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ pode ser observada, especialmente para as amostras monocristalinas. Isto justifica-se, em parte, pelo fato do cálculo de $K_S(T, B)$ envolver pontualmente a magnetização do material a qual em campos magnéticos elevados próximos ao valor de $H_{C2}(T)$, diminuir sensivelmente a magnitude do seu sinal.

De maneira geral o perfil do ajuste empregado com a aplicação da Eq. 1.29 a distribuição dos dados de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ nas Fig. 4.18 e Fig. 4.19 comporta-se de maneira semelhante para as amostras policristalinas e monocristalinas, ou seja, para $T \approx T_C$ o ajuste linear se estende entre $1 T \leq \mu_0 H \leq 5 T$, diminuindo sensivelmente o intervalo de aplicabilidade deste, em média, quando $\mu_0 H \geq 2,5 T$, especialmente para as amostras policristalinas para $T < T_C$, o que de certa maneira está de acordo com os limites estabelecidos pelo formalismo de Abrikosov para a Teoria G-L a qual tem sua melhor resposta na fase mista dos HTSC nas proximidades de $H_{C2}(T)$.^[21,66,67]

O perfil dos resultados e do ajuste apresentados nas Fig. 4.18 e Fig. 4.19 estão de acordo com os obtidos por Peña e colaboradores para uma amostra de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, veja figura 1.13.

Da extrapolação do comportamento linear para campo nulo, dos ajustes empregados nas Fig. 4.18 e Fig. 4.19, obtêm-se, para cada isoterma, a quantidade $H_{C2}/2\kappa^2$, onde κ é o parâmetro de Ginzburg-Landau, cujo comportamento em função da temperatura encontra-se descrito na Fig. 4.20-A) para os monocristais e Fig. 4.20-B) para os policristais.

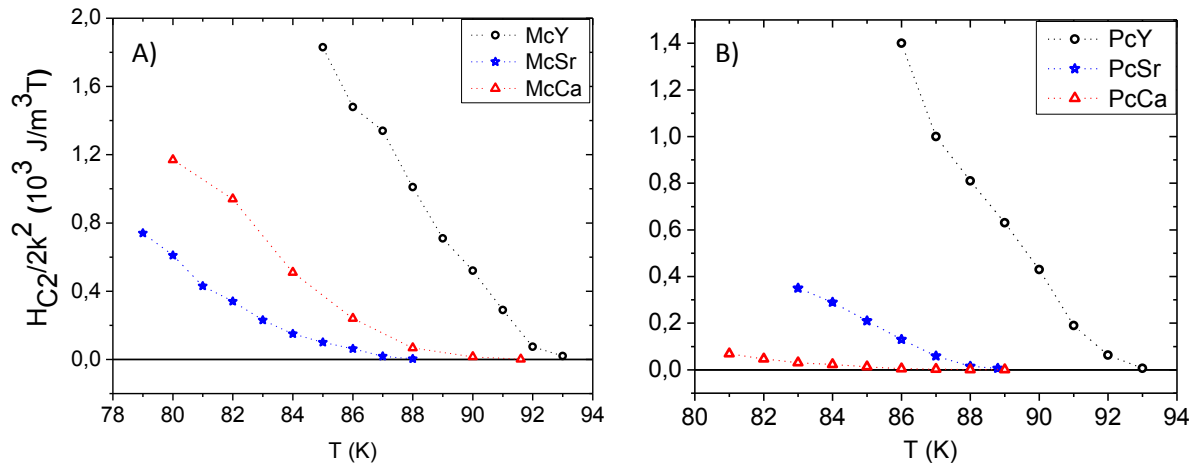


Fig. 4.20 - Comportamento de $H_{C2}(T)/2\kappa^2$ vs. T , **A)** para as amostras McY, McSr e McCa; **B)** para as amostras PcY, PcSr e PcCa.

O perfil da distribuição de $H_{C2}/2\kappa^2$ vs. T apresentado nas Fig. 4.20 é aproximado por meio de um ajuste linear com declividade negativa, sendo este comportamento muito próximo ao observado na literatura para $H_{C2}(T)$ em amostras policristalinas e monocristalinas do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ no limite $H_{C2}(T) \gg H_{C2}(0)$. Em particular, para amostras monocristalinas deste material, Welp e colaboradores,^[71] empregando medidas de magnetização DC para $\mu_0 H \leq 5 T$ observaram que o comportamento de $H_{C2}(T)$ apresenta uma declividade de $-1,9 T/K$ para $H // c$ e $-10,5 T/K$ para $H \perp c$. Por outro lado, Kobayashi e colaboradores^[13] empregando medidas de magnetoresistência elétrica para $\mu_0 H \leq 22 T$ em amostras policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ obtiveram que a taxa de variação de $H_{C2}(T)$ foi de aproximadamente $-2,4 T/K$, o que encontra-se dentro do limite aceitável tratando-se da natureza anisotrópica apresentada por amostras policristalinas. Desta forma pode-se expressar a taxa de variação de $\mu_0 H_{C2}(T)$ por meio do emprego da seguinte equação:

$$\mu_0 H_{C2} = A(T_C - T) \quad (4.2)$$

Onde, A é uma constante dada em T/K .

Agora aplicando a Eq. 4.2 a razão $H_{C2}/2\kappa^2$, temos:

$$\frac{H_{C2}(T)}{2\kappa^2} = \frac{\mu_0 H_{C2}(T)}{2\mu_0 \kappa^2} = \frac{A(T_C - T)}{2\mu_0 \kappa^2} \quad (4.3)$$

Na Eq. 4.3 empregamos os valores de $A = +1,9 T/K$ para as amostras monocristalinas e $A = +2,4 T/K$ para as amostras policristalinas, em virtude de serem escassos e os trabalhos apresentados na literatura que reportam o comportamento do parâmetro A em amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas com Sr e Ca . E por acreditar que o nível de dopagem utilizada nas amostras deste trabalho, provoca uma diminuição de aproximadamente 5% do valor de T_c do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, o que não deve provocar uma diferença substancial na taxa de variação de $H_{C2}(T)$.

Desta forma, empregando a Eq. 4.3 aos resultados obtidos nas Fig. 4.20 - A) e B), obtêm-se o valor de κ , definido na seção 1.1.3 para as amostras pesquisadas neste trabalho o qual encontra-se expresso na Tab. 4.5.

Tab. 4.5 – Valores do parâmetro efetivo G-L, κ , para as amostras monocristalinas e policristalinas.

Amostra	κ
McY	81,9
McSr	136,7
McCa	187,9
PcY	101,5
PcSr	163,7
PcCa	500,0

Ao comparar os valores obtidos para a estimativa de κ a partir da aplicação da relação 4.3 pode-se verificar que os valores obtidos para as amostras McSr, McCa, PcSr e PcCa estão bem acima do valor em torno de 95 reportado para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino quando na orientação paralela aos planos de $CuO_{(2)}$, veja Tab. 1.2^[75] e de 110 para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino.^[13]

De acordo com o que foi discutido na seção 1.5.1, em sistemas que apresentam propriedades supercondutoras granulares inhomogêneas, o comprimento de penetração, λ , é superior ao valor intrínseco de London. Desta forma o parâmetro de Ginzburg-Landau, κ , é expresso em termos de κ_{eff} , parâmetro G-L efetivo, obtido a partir de medidas de magnetização em sistemas granulares.

No que diz respeito a disposição dos dopantes é possível afirmar que de acordo com as estimativas apresentadas na Tab. 4.5, a substituição parcial dos átomos de Y e Ba por Ca e Sr introduzem um caráter “granular” as propriedades

magnéticas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino e colaboram para a intensificação destes efeitos quando observado os valores de κ_{eff} obtido para as amostras policristalinas.

Levando em consideração que κ_{eff} pode ser empregado como um indicador da intensidade do grau de inomogeneidade (granularidade) de um sistema supercondutor, seção 1.5.1, então, pode-se sugerir que a substituição parcial de até 5% de Y por Ca tanto em monocristais, quanto em policristais introduz um forte caráter granular às propriedades do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando comparado aos efeitos provenientes da substituição de até 12,5% do Ba por Sr .

De maneira geral os resultados expressos na Tab. 4.5 apontam para o papel relevante dos efeitos de granularidade mesmo na região de magnetização reversível do HTSC.

4.3.2- A Densidade de energia cinética na aproximação London (Aproximação de campos intermediários)

Como visto na seção anterior, a análise do comportamento dos gráficos de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$, pela aproximação de Abrikosov não se aplica para uma grande faixa de temperaturas e campos magnéticos aplicados. Desta forma passa-se a aplicar a aproximação de London, com a correção de Hao-Clem, veja seção 1.5.2 para a interpretação destes comportamentos.

A aplicação deste formalismo para a interpretação do comportamento dos gráficos de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ possibilitará a obtenção de parâmetros fundamentais, como comprimento de penetração e campo crítico superior, tidos como essenciais para a caracterização do estado supercondutor no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Desta maneira reescrevendo a Eq. 1.32 em termos de $K_S(T, B)$, obtêm-se:

$$\frac{K_{SL}(x)}{x} = \alpha_{HC} m_0 \ln \left(\frac{\beta_{HC} b}{x} \right) - m_0^2 \frac{\mu_0}{x} \left(\ln \frac{\beta_{HC} b}{x} \right)^2 \quad (4.4)$$

Onde, os parâmetros m_0 , b e x são definidos como:

$$m_0 = \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2\mu_0} , \quad b = \mu_0 H_{C2} \quad \text{e} \quad x = \mu_0 H$$

Ainda a respeito da Eq. 4.4, temos que $\alpha_{HC} = 0,77$ e $\beta_{HC} = 1,44$.^[43] representam os parâmetros corretivos do formalismo Hao-Clem, λ é o comprimento de penetração, H e H_{C2} são respectivamente os campos magnéticos aplicado e superior, ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético e μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

As Fig. 4.21 e Fig. 4.22 ilustram o comportamento para $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ apresentados nas Fig. 4.18 e Fig. 4.19 e ajustadas pela Eq. 4.4, linhas sólidas nas figuras.

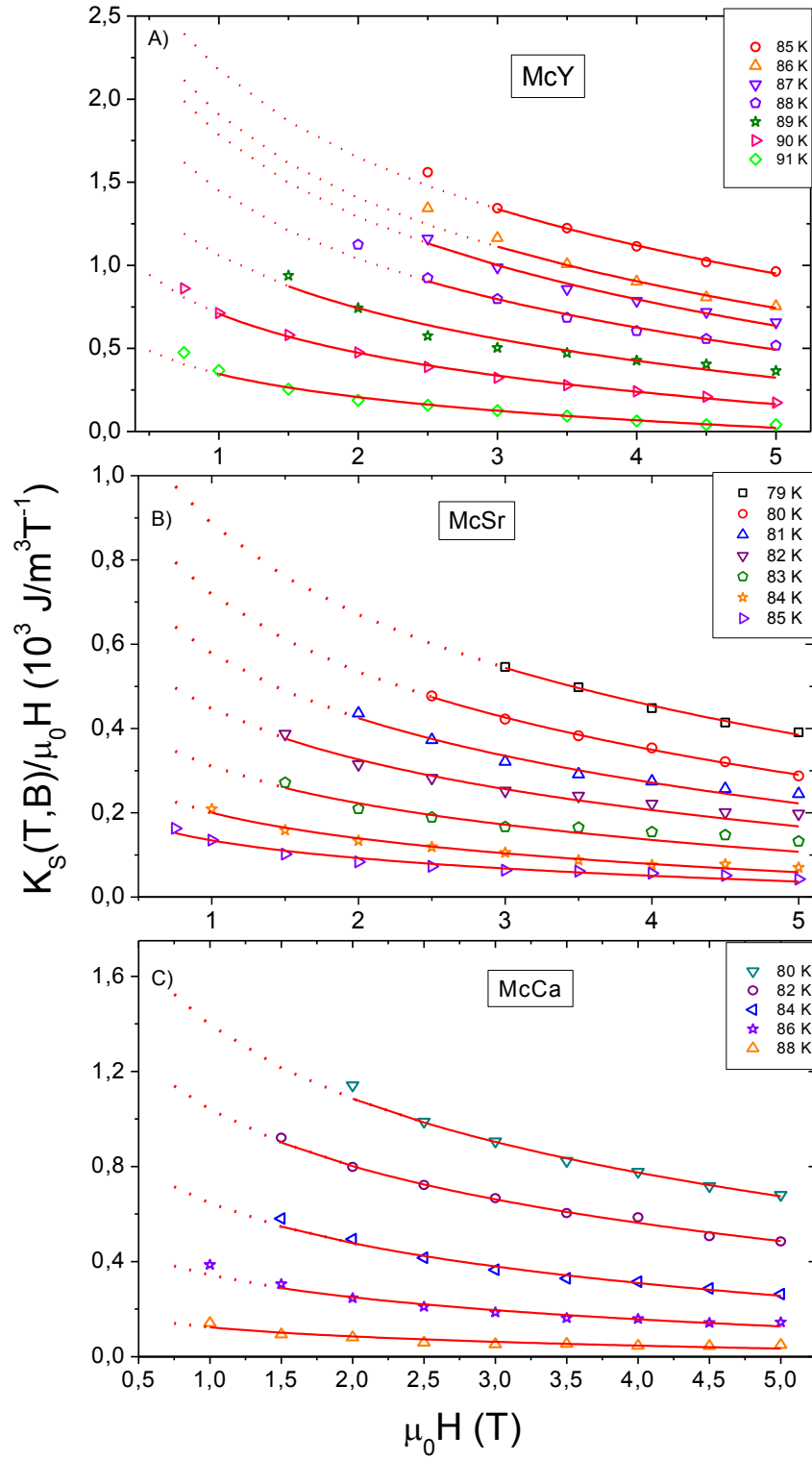


Fig. 4.21 – Gráficos de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ para as amostras McY, McSr e McCa. As linhas sólidas são obtidas do ajuste dos pontos experimentais a partir do emprego da Eq. 4.4.^[43]

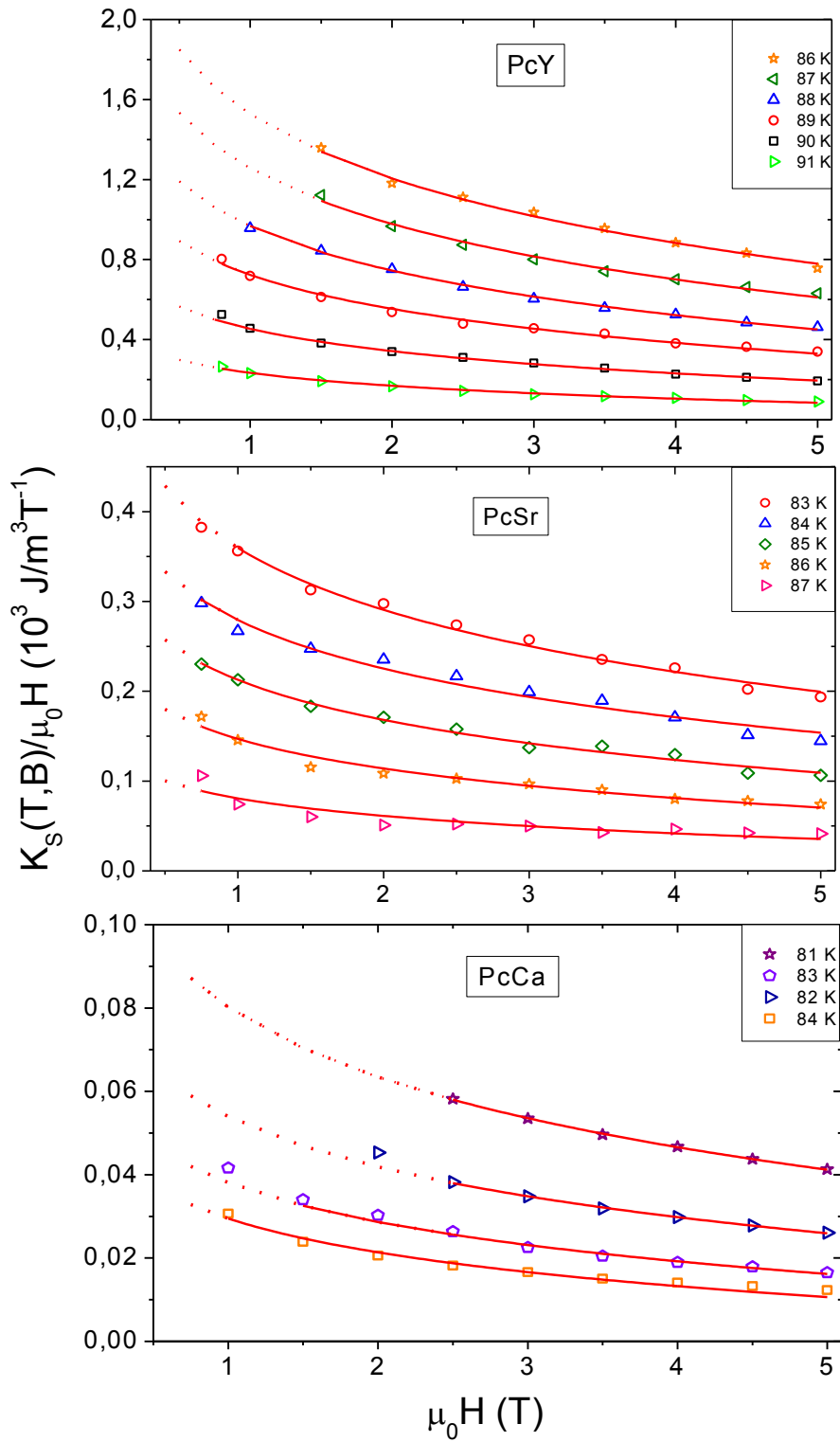


Fig. 4.22 - Gráficos de $K_S(T,B)/\mu_0H$ vs. μ_0H para as amostras PcY, PcSr e PcCa. As linhas sólidas são obtidas do ajuste dos pontos experimentais a partir do emprego da Eq. 4.4.^[43]

O emprego da Eq. 4.4 para o ajuste dos dados experimentais de $K_S(T,B)/\mu_0H$ vs. μ_0H mostrou ajustar mais amplamente o comportamento dos pontos

experimentais em função de $\mu_0 H$. A omissão de alguns dados relativos a algumas isotermas justifica-se pelo fato de estas não se adequarem nem a Eq. 4.3 quanto a Eq. 4.4.

Conforme discutido no início desta seção a partir do emprego da Eq. 4.4 e da obtenção dos parâmetros m_0 e b parte-se para a determinação dos valores correspondentes em temperatura para $\lambda(T)$ e $B_{C2}(T)$ os quais são listados em função da temperatura na Tab. 4.7.

Tab. 4.7 – Valores de $\lambda(T)$ e $B_{C2}(T)$ obtidos a partir das variáveis m_0 e b da Eq. 4.4.^[43]

Amostra	T (K)	$\lambda(\text{\AA})$	$B_{C2}(T)$	Amostra	T (K)	$\lambda(\text{\AA})$	$B_{C2}(T)$
McY	85	2573	14,4	PcY	86	3291	18,5
	86	2641	9,7		87	3545	15,9
	87	2660	8,5		88	3959	14,1
	88	2915	8,0		89	4535	13,3
	89	3323	7,1		90	5598	11,7
	90	3858	5,6		91	7361	8,6
	91	5000	3,9		-----	-----	-----
McSr	79	4047	12,0	PcSr	83	7126	25,7
	80	4326	10,3		84	8053	24,9
	81	4752	9,5		85	8857	19,0
	82	5337	9,1		86	10303	15,3
	83	6398	8,2		87	13396	12,3
	84	7388	6,8		-----	-----	-----
	85	9160	6,4		-----	-----	-----
McCa	80	3355	15,7	PcCa	81	14420	19,0
	82	3828	14,3		82	17024	15,4
	84	4567	10,0		83	18328	10,0
	86	6135	9,0		84	21477	9,9
	88	9505	6,4		-----	-----	-----

Uma vez obtidos os valores apresentados pela Tab. 4.7, é possível obter o valor do comprimento de penetração em temperatura zero, Para tanto tomamos a dependência de $\lambda(x)$ com a temperatura dada pela Eq. 1.3, da teoria de campo médio, apresentada na seção 1.1.3.^[5,6,20]

$$\lambda(T) = \frac{1}{\sqrt{2}} \lambda_0 t^{-1/2} \quad (4.5)$$

Onde λ_0 é o comprimento de penetração em temperatura zero e $t = \frac{T_c - T}{T_c}$ é a temperatura reduzida. Lembrando que os valores dos T_c das amostras encontram-se descritos na Tab. 4.4, observa-se que o comprimento de penetração, λ , diverge de acordo com a dependência $t^{-1/2}$.

As Fig. 4.24 e 4.25 apresentam os comprimentos de penetração da Tab. 4.7 para as amostras monocristalinas e policristalinas como função de $t^{-1/2}$. Da inclinação adquirida do ajuste linear para cada amostra nestas figuras, e, de acordo com a Eq. 4.7, obtêm-se o valor de λ_0 .

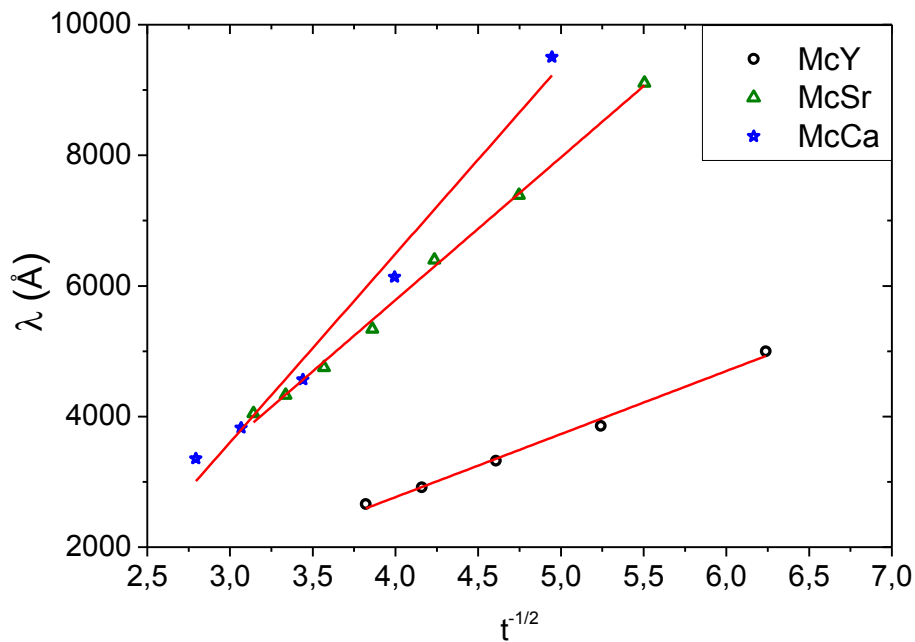


Fig. 4.23 – O comportamento de $\lambda(T)$ para as amostras McY, McSr e McCa em função de $t^{-1/2}$.

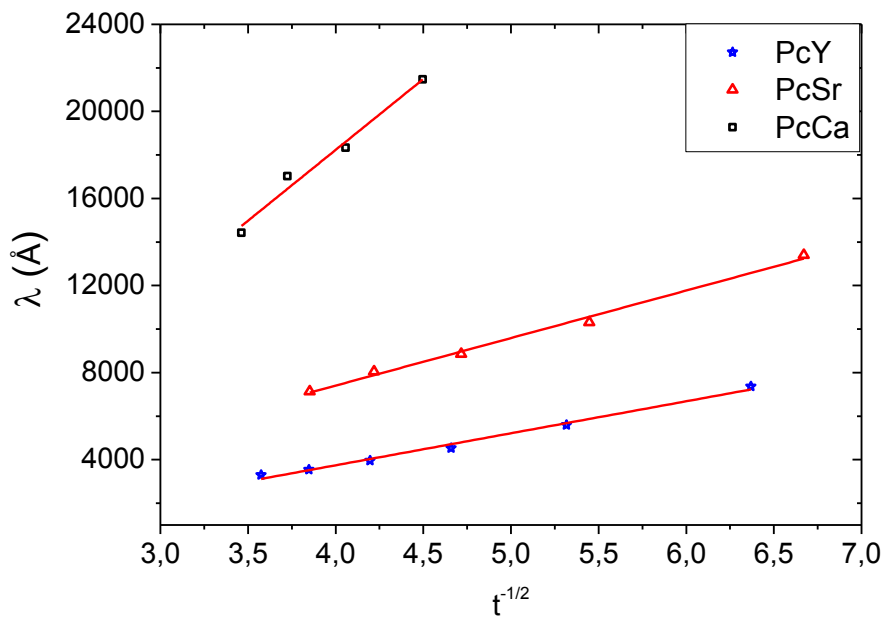


Fig. 4.24 – O comportamento de $\lambda(T)$ para as amostras PcY, PcSr e PcCa em função de $t^{-1/2}$.

Os valores obtidos para a estimativa de λ_0 das amostras estudadas nesse trabalho encontram-se indicados na Tab. 4.8.

Tab. 4.8 – Valores de λ_0 para as amostras monocristalinas e policristalinas.

Amostra	$\lambda_0(\text{\AA})$
McY	1365 ± 63
McSr	3089 ± 74
McCa	4083 ± 306
PcY	2080 ± 92
PcSr	3087 ± 135
PcCa	9202 ± 928

O valor de λ_0 determinado para a amostra McY está de acordo com os resultados reportados na literatura, seja Tab. 1.1 e Tab. 1.2. Da mesma forma para o resultado de λ_0 para a amostra PcY quando comparado ao reportado ao valor de λ_0 para uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com grãos orientados^[72] onde $\lambda_0(ab) \approx 2400 \text{ \AA}$ e $\lambda_0(c) \approx 14800 \text{ \AA}$.

De acordo com o reportado na Tab. 4.8 percebe-se de imediato um aumento significativo de λ_0 tanto para os monocristais quanto para os policristais, em função do emprego da dopagem com Ca e Sr , um claro indício de que os efeitos de granularidade também colaboram para o aumento da intensidade de λ_0 .^[4,72]

No caso específico dos dopantes pode-se considerar que redistribuição do oxigênio junto aos planos de $CuO_{(2)}$ nas amostras dopadas com Ca colabora de maneira mais incisiva para a elevação do valor de λ_0 do que a distorção estrutural promovida pela dopagem com Sr , uma vez que esta redistribuição causa uma deficiência no conteúdo de oxigênio da estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, o que seria também apontado como uma das causas responsáveis pelo aumento significativo de λ_0 observado ocorrer no sistema de grãos orientados citado no primeiro parágrafo. Segundo resultados o $\lambda_0(ab)$ e $\lambda_0(c)$ aumentaram cinco e dez vezes, respectivamente em relação aos valores anteriormente citados, quando δ varia de 0 para 0,61.^[72]

A partir da obtenção do comportamento do parâmetro $b(T)$ da Eq. 4.4 a qual foi empregada na interpretação do comportamento de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ das Fig. 4.21 e Fig. 4.22, foi possível obter o comportamento de $B_{C2}(T)$, Tab. 4.7. Empregando esses valores de $B_{C2}(T)$ à Eq. 1.6, discutida na seção 1.1.4 desse trabalho, pode-se obter uma estimativa para o valor de $B_{C2}(0)$ a partir dos resultados obtidos para $B_{C2}(T)$ para $T \approx T_C$. Lembrando, a Eq. 1.6 é $[B_{C2}(T) = 1,83B_{C2}(0)t]$, onde, $t = \frac{T_C - T}{T_C}$ é a temperatura reduzida e $B_{C2}(0)$ é o campo crítico superior a temperatura zero.^[5,6] Os valores para T_C foram os mesmo empregados na obtenção de t empregada no cálculo de λ_0 .

As Fig. 4.25 e Fig. 4.26 ilustram o comportamento de $B_{C2}(T)$ obtido para as amostras pesquisadas nesse trabalho.

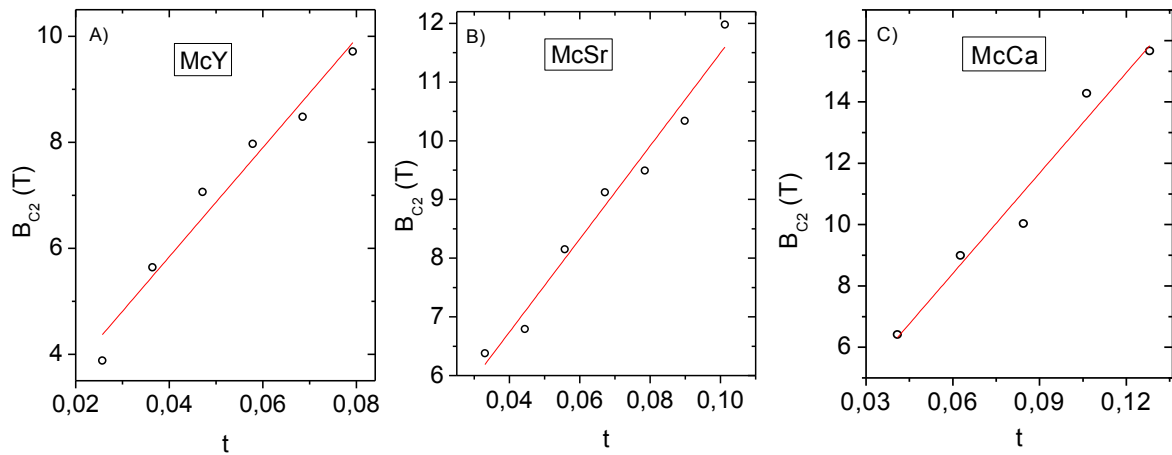


Fig. 4.25 – Comportamento de $B_{C2}(0)$ obtido dos ajustes dados pela Eq. 1.6, para as amostras McY, McSr e McCa.

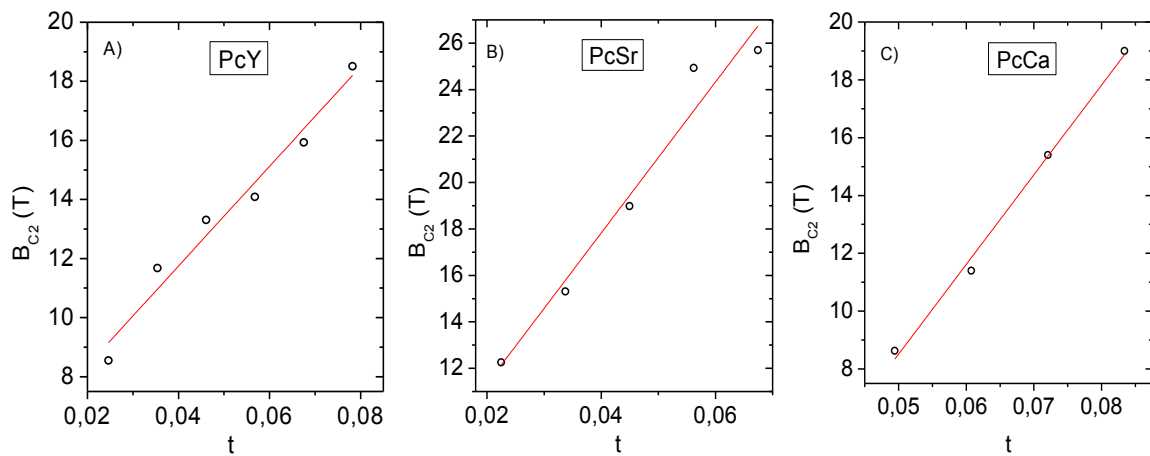


Fig. 4.26 - Comportamento de $B_{C2}(0)$ obtido dos ajustes dados pela Eq. 4.8, para as amostras PcY, PcSr e PcCa. Os valores de $B_{C2}(0)$ são apresentados nas figuras.

A disposição dos pontos experimentais de $B_{C2}(T)$ em média podem ser ajustados por um comportamento linear onde a declividade deste ajuste fornece uma estimativa para $B_{C2}(0)$ para as amostras pesquisadas nesse trabalho, cujo valores encontram-se representados na Tab. 4.9.

Fig. 4.9 – Valores de $B_{C2}(0)$ para as amostras monocristalinas e policristalinas.

Amostra	$B_{C2}(0)(T)$
McY	$56,3 \pm 5,1$
McSr	$43,3 \pm 3,1$
McCa	$59,6 \pm 6,3$
PcY	$92,3 \pm 8,0$
PcSr	$177,5 \pm 19,7$
PcCa	$217,1 \pm 8,4$

Os valores apresentados para o campo crítico superior, $B_{C2}(0)$, estão de acordo com os reportados na literatura.^[5-7,13-15,71]

Como exemplo, cita-se estudos realizados por K. Nakao e colaboradores em no $YBaCuO$ monocristalino, o qual, os autores estimaram o campo crítico superior a temperatura zero, onde $B_{C2}^{\parallel}(0) = 40 \pm 5 T$ e $B_{C2}^{\perp}(0) = 110 \pm 10 T$.^[7] O valor de $B_{C2}(0)$ da amostra PcY é da mesma ordem do estimado para a amostra de $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[4]

Lyyanawaduge e colaboradores, por sua vez, estimaram o valor de $B_{C2}(0)$ para o $Y(Ba_{1-x}Sr_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino, onde, $(x = 0,00 - 0,50)$. Segundo os autores, o valor de $B_{C2}(0)$ para amostra pura foi estimado em aproximadamente $B_{C2}(0) = 66 T$, e com a substituição parcial de Sr no sítio do Ba o máximo valor encontrado para $B_{C2}(0)$ ficou estimado em $B_{C2}(0) = 140 T$ para a amostra com composição $x = 0,10$.^[15]

Outro estudo sobre a dependência do campo crítico superior em função da temperatura, para o $Y_{0,8}Ca_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino, desenvolvida por Luo e colaboradores mostra a dependência de B_{C2} com a concentração de oxigênio. Numa aproximação razoável dos resultados adquiridos pelos autores, pode-se dizer que para uma amostra com mínima deficiência de oxigênio o valor de $B_{C2}(0)$ será aproximadamente $B_{C2}(0) \approx 225 T$ para $\delta = 0,13$.^[14]

Por outro lado, da Tab. 4.9 é possível constatar que a substituição parcial de átomos de Y por Ca afetou suavemente a estimativa do valor de $B_{C2}(0)$ quando comparado com a amostra McY, ao passo que a substituição de 12,5% do Ba por Sr

culminou com um decréscimo de aproximadamente $13\ T$ no valor de $B_{c2}(0)$ quando comparado ao obtido para o monocristal puro.

A partir do emprego da Eq. 1.5 a qual é reproduzida a seguir:

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi} \frac{t}{\xi(0)^2}$$

Foi possível obter uma estimativa para $\xi(0)$ empregando o comportamento de $K_S(T, B)$ em termos da teoria de London para a aproximação de campo médio. Os valores estimados para $\xi(0)$ permitiram a determinação do parâmetro efetivo G-L, k_{eff} a partir do formalismo de London, o qual denominamos de κ_{eff}^L , para tornar possível a comparação com os valores de k_{eff} obtidos a partir do formalismo de Abrikosov, o qual a partir de agora recebe a denominação de κ_{eff}^A .

Na Tab. 4.10, encontram-se especificados os parâmetros característicos do estado supercondutor das amostras empregadas neste trabalho obtidas a partir do comportamento de $K_S(T, B)$.

Tab. 4.10 – Parâmetros característicos do estado supercondutor obtidos para as amostras monocristalinas e policristalinas deste trabalho.

Amostra	$T_c(K)$	$\lambda_0(\text{\AA})$	$\xi_0(\text{\AA})$	$B_{c2}(0)(T)$	κ_{eff}^L	κ_{eff}^A
McY	$93,4 \pm 0,2$	1365 ± 63	15,2	$56,3 \pm 5,1$	89,8	81,9
McSr	$87,9 \pm 0,1$	3089 ± 74	15,5	$43,3 \pm 3,1$	199,6	136,7
McCa	$91,8 \pm 0,2$	4083 ± 306	15,8	$59,6 \pm 6,3$	260,6	187,9
PcY	$93,3 \pm 0,1$	2080 ± 92	10,9	$92,3 \pm 8,0$	190,5	101,5
PcSr	$89,0 \pm 0,1$	3087 ± 135	8,6	$177,5 \pm 19,7$	359,0	163,7
PcCa	$89,1 \pm 0,1$	9202 ± 928	12,9	$217,1 \pm 8,4$	716,1	500,0

Os valores de ξ_0 para as amostras monocristalinas encontram-se rigorosamente dentro do intervalo de valores especificados na literatura ($14\ \text{\AA} \leq \xi_0 \leq$

16 Å) para o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ na configuração $H // c$, veja Tab. 1.1 Tab. 1.2. Por outro lado, os valores obtidos para ξ_0 relativos as amostras policristalinas evidenciam o forte grau randômico de suas estruturas.

Ao comparar-se os valores obtidos para κ_{eff}^L e κ_{eff}^A constata-se que os últimos caracterizam-se por apresentarem magnitude maior do que os primeiros. É importante esclarecer que os valores de $\lambda(T)$ obtidos a partir da Eq. 4.4 representam médias em relação a duas posições cristalográficas λ_{ab} e λ_c , onde pode aproximar-se o valor de $\lambda = \frac{2}{3}\lambda_{ab} + \frac{1}{3}\lambda_c$ para $\lambda_c > \lambda_{ab}$ o que de certa forma atenua a diferença obtida entre κ_{eff}^L e κ_{eff}^A .^[5]

É importante ressaltar que os valores apresentados para essas grandezas expressas na Tab. 4.10, apresentam um grau de imprecisão superior ao de outros estudos voltados especificamente para a determinação do comportamento de algumas das grandezas especificadas na Tab. 4.10, entretanto, de maneira geral, pode-se constatar que os resultados obtidos, dentro da precisão experimental adotada, reproduzem os resultados obtidos na literatura para os parâmetros pesquisados neste trabalho, o que efetiva o estudo do comportamento de $K_S(T, B)$, concebido pela TVS, como uma ferramenta confiável para ser empregada na caracterização do comportamento de diversas grandezas características do estado supercondutor dos HTSC.

Desta forma pode-se concluir que a aproximação de Abrikosov ao TVS fornece uma descrição razoável para o comportamento de $K_S(T, B)$ no limite de $\mu_0 H \geq 2,5 T$ ao passo que para valores de $\mu_0 H < 2,5 T$ o formalismo de London aplicado ao TVS se mostra mais adequado para ser empregado na interpretação do comportamento de $K_S(T, B)$ e na estimativa de λ_0 e $B_{c2}(0)$ das amostras pesquisadas. Apesar de ficar evidenciado que o caráter fortemente desordenado das amostras dopadas colabora definitivamente para que contribuições adicionais provenientes da anisotropia planar, ou de um comportamento granular sejam incorporados ao formalismo empregado para a compreensão de $K_S(T, B)$.

Conclusões

De acordo com a expressão, $E_k = |\vec{M} \cdot \vec{B}|$, proposta por M. Doria e colaboradores^[1,30], foi realizado estudo experimental da densidade de energia cinética do condensado supercondutor, induzida por campo magnético em amostras monocristalinas e policristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ pura e parcialmente dopadas com *Sr* e *Ca*. Foram analisadas seis amostras, sendo elas: os monocristais *McY*, *McSr* e *McCa* e os policristais *PcY*, *PcSr* e *PcCa*. A densidade de energia cinética foi obtida por meio da aplicação do TVS ao comportamento reversível da magnetização DC “zero field cooled”, $M_{ZFC}(T, H)$ e “field cooling cooled”, $M_{FCC}(T, H)$ nas amostras monocristalinas e policristalinas de $YBa_{2-x}Sr_xCu_3O_{7-\delta}$ e $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde a substituição parcial do *Ba* por *Sr* e do *Y* por *Ca* foram responsáveis em introduzir um caráter granular a dinâmica de fluxo magnético dessas amostras. As principais conclusões deste estudo estão resumidas à seguir:

I- Efeitos da adição de *Ca* e *Sr* no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

No que se refere às análises de raios-x das amostras, os monocristais e policristais empregados revelaram que os níveis de dopagem com *Ca* e *Sr* não propiciaram a formação de fases espúrias a fase supercondutora do $YBaCuO - 123$ e que o parâmetro de rede *c* foi reduzido em função da dopagem quando comparado ao obtido para a amostra pura. Esses dados estão de acordo com os relatados pela literatura.^[24,48,56,58,65]

II- O comportamento de T_c e da LIM

O comportamento de $T_c(x)$ apresentou redução do seu valor em função da dopagem de Ca em substituição ao Y e da dopagem de Sr em substituição ao Ba , apresentando valores nominais semelhantes aos reportados pela literatura para estas amostras.

O comportamento da LIM das amostras foi analisado por meio do emprego dos modelos de “flux creep” gigante e vidro supercondutor, onde foram aplicados os ajustes AT e GT para campos baixos e intermediários, respectivamente.

De acordo com os ajustes para a LIM , dados pelos modelos propostos, e do ponto de vista do comportamento da dinâmica de vórtices, as amostras pesquisadas neste trabalho, com exceção da McY , são caracterizadas como supercondutores granulares inomogeneos, onde no limite de baixos campos magnéticos aplicados ($H \leq 8 KOe$), a dinâmica de vórtices preponderante é a intergranular, ao passo que para $H \geq 8 KOe$, a dinâmica intragranular (Abrikosov) prepondera.^[66-68]

III- A Densidade de Energia cinética e a obtenção de λ_0 , ξ_0 , $B_{c2}(0)$, κ_{eff}^A e κ_{eff}^L

O comportamento da densidade de energia cinética em função da temperatura e do campo magnético aplicado (H/c) foi estudado em cada uma das amostras e todas essas mostraram um comportamento usual em relação a temperatura e aplicação de campo reportado pela literatura,^[1,4,41] ou seja, $K_s(T, B)$ diminui em função da temperatura e aumenta com o campo magnético.

Observou-se que o “doping” com Sr e Ca , tanto nas amostras monocristalinas quanto nas amostras policristalinas leva a um decréscimo de $K_s(T, B)$. Isso é justificado no caso dos policristais, devido ao caráter granular desses materiais e esta mesma granularidade afeta as propriedades magnéticas do material que, por sua vez, interferem no comportamento da magnetização da mesma.^[66,68]

Nos monocristais dopados também há a ação de granularidade, uma vez que o “doping” introduz um aspecto granular a dinâmica de vórtices de monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$,^[66,67] entretanto, esta manifestação ocorre para $H \leq 5kOe$. Esse

comportamento granular é identificado na LIM das amostras em virtude da presença, em baixos campos magnéticos, dos ajustes (AT) e (GT).

Cabe salientar que os resultados mostram claramente que $K_S(T, B) \approx 0$ para $T > T_C$, para o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, independentemente da intensidade do campo magnético empregado e da realização da substituição nominal de 1% do Y por Ca e 12,5% do Ba por Sr. Diferentemente do que foi reportado para o monocrystal de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.^[1]

Quanto ao valor nominal de $K_S(T, B)$ em função de $\mu_0 H$ obtido para a Fig. 4.17 em termos da temperatura reduzida t , sugere-se para $\mu_0 H \geq 1 T$, que a realização das substituições químicas diminui sensivelmente a densidade de resposta de $K_S(T, B)$ das amostras dopadas em relação as amostras McY e PcY, sugerindo que a introdução de defeitos intrínsecos a estrutura do material leve a uma penalização na homogeneidade da distribuição do parâmetro de ordem, o que compromete a energia cinética do condensado e por conseqüência $K_S(T, B)$, promovendo o fortalecimento da interação entre os vórtices neste regime. Já o comportamento praticamente idêntico do perfil de $K_S(T, B)$ apresentado pelas amostras McY e PcY, para os limites de t e $\mu_0 H$ considerados na Fig. 4.17, é uma questão que ainda necessita ser pesquisada com maior riqueza de detalhes.

De acordo com a análise do comportamento da densidade de energia cinética por meio da aproximação de Abrikosov foi possível estimar os valores do parâmetro efetivo de Ginzburg-Landau, κ_{eff} , a partir da aplicação da relação 4.3. Os resultados mostram que os valores obtidos para as amostras McSr, McCa, PcSr e PcCa estão bem acima do valor em torno de 95 reportado para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocrystalino quando na orientação paralela aos planos de $CuO_{(2)}$,^[23] e de 110 para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino.^[13] o que leva a sugerir que a substituição parcial dos átomos de Y e Ba por Ca e Sr introduzem um caráter “granular” as propriedades magnéticas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocrystalino, colaborando assim para a intensificação destes efeitos quando observado os valores de κ_{eff} obtido para as amostras policristalinas. Estes resultados, por sua vez, apontam para o papel relevante dos efeitos de granularidade mesmo na região de magnetização reversível do HTSC.

Por outro lado, a descrição de $K_S(T, B)$ pela aproximação de London permitiu estimar o comprimento de penetração a temperatura nula, λ_0 , e o campo crítico

superior, $B_{C2}(0)$. O emprego da Eq. 4.4 para o ajuste dos dados experimentais de $K_S(T, B)/\mu_0 H$ vs. $\mu_0 H$ mostrou ajustar mais amplamente o comportamento dos pontos experimentais em função de $\mu_0 H$, do que pelo formalismo de Abrikosov, que sofreu desvios no seu comportamento em média de $H \leq 2,5 T$.

Dos parâmetros m_0 e b , obtidos dos ajustes dados pela Eq. 4.4, foi possível estimar o valor do comprimento de penetração em temperatura zero para as amostras pesquisadas, veja Tab. 4.8, e os valores do campo crítico superior, $B_{C2}(0)$, veja Tab. 4.9.

O valor de λ_0 determinado para a amostra McY está de acordo com os resultados reportados na literatura.^[6,23] Da mesma forma para o resultado de λ_0 para a amostra PcY quando comparado pelo reportado ao valor de λ_0 para uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com grãos orientados.^[72] Há um significativo aumento de λ_0 para os monocristais e policristais, em função do emprego da dopagem com Ca e Sr , isso é um claro indício de que os efeitos de granularidade também colaboram para o aumento da intensidade de λ_0 .

Outro fato importante está relacionado diretamente aos dopantes utilizados, uma vez que as amostra dopadas com Ca colaboram de maneira mais incisiva para a elevação do valor de λ_0 do que as amostras dopadas com Sr . Sugere-se que a redistribuição do oxigênio junto aos planos de $CuO_{(2)}$ nas amostras dopadas com Ca influenciam mais nessa elevação de λ_0 do que a distorção estrutural promovida pela dopagem com Sr .

Os valores apresentados para o campo crítico superior, $B_{C2}(0)$, estão de acordo com os reportados na literatura.^[5-7,13-15,71] De acordo com os resultados apresentados na Tab. 4.9, é possível constatar que a substituição parcial de átomos de Y por Ca afetou suavemente a estimativa do valor de $B_{C2}(0)$ quando comparado com a amostra McY, ao passo que a substituição de 12,5% do Ba por Sr culminou com um decréscimo de aproximadamente $13 T$ no valor de $B_{C2}(0)$ quando comparado ao obtido para o monocristal puro.

A estimativa para $\xi(0)$ através do emprego do comportamento de $K_S(T, B)$ em termos da teoria de London para a aproximação de campo médio, forneceu valores estimados que permitiram a determinação do parâmetro efetivo G-L, k_{eff} a partir do formalismo de London, o qual denominamos de κ_{eff}^L . Estes valores de κ_{eff}^L encontram-se com magnitude maior que os calculados pela aproximação de

Abrikosov, κ_{eff}^A , todavia, é preciso lembrar que esse último advém de médias em relação a duas posições cristalográficas λ_{ab} e λ_c , onde pode aproximar-se o valor de $\lambda = \frac{2}{3}\lambda_{ab} + \frac{1}{3}\lambda_c$ para $\lambda_c > \lambda_{ab}$ o que de certa forma atenua a diferença obtida entre κ_{eff}^L e κ_{eff}^A .^[5]

Os valores para ξ_0 das amostras monocristalinas encontram-se rigorosamente dentro do intervalo de valores especificados ($14 \text{ \AA} \leq \xi_0 \leq 16 \text{ \AA}$) para ξ_0 do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ quando $H // c$. Por outro lado, os valores obtidos para ξ_0 relativos as amostras policristalinas evidenciam o forte grau randômico de suas estruturas.

Finalizando esta discussão, mesmo com o grau de imprecisão superior aos reportados pela literatura, especificamente para a determinação de algumas grandezas obtidas neste trabalho, os resultados apresentados na Tab. 4.10, dentro da precisão experimental adotada, produzem os resultados na literatura para os parâmetros aqui pesquisados, o que aponta o estudo do comportamento de $K_S(T, B)$, concebido pela TVS, como uma ferramenta confiável para ser empregada na caracterização do comportamento de diversas grandezas características do estado supercondutor dos HTSC. Desta forma pode-se concluir que a aproximação de Abrikosov ao TVS fornece uma descrição razoável para o comportamento de $K_S(T, B)$ no limite de $\mu_0 H \geq 2 T$ ao passo que para valores de $\mu_0 H < 2,5 T$ o formalismo de London aplicado ao TVS se mostra mais adequado para ser empregado na interpretação do comportamento de $K_S(T, B)$ e na estimativa de λ_0 e $B_{C2}(0)$ das amostras pesquisadas.

Apêndice A

Teorema Virial da Supercondutividade (TVS) - Dedução

Conforme mencionado no item 1.5 do capítulo 1, o Teorema Virial da supercondutividade é fundamentado como uma consequência da invariância numa transformação de escala. Esse teorema torna-se uma ferramenta útil na obtenção, quando na presença de campo aplicado $\mathbf{H}$, de informações sobre a atividade de vórtices acima e abaixo da transição supercondutora.^[1]

A obtenção do mesmo se dá tomando a equação de energia livre de Ginzburg-Landau, Eq. 1.12, que será reproduzida à seguir, e fazendo-se uma transformação de escala por um fator λ , como segue:^[3]

$$\Delta F = \alpha(T)|\psi(x)|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi(x)|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \psi(x) \right|^2 + \frac{[\vec{h}(x)]^2}{8\pi}$$

Transformação de escala,

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

O parâmetro de ordem e o potencial vetor serão respectivamente:

$$\psi_\lambda(x') = \psi(\lambda x') \quad (\text{A-2})$$

e

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

Uma vez obtida as novas variáveis, a energia livre G-L dada pela Eq. (1.12) pode ser reescrita, como:

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

Onde, $\vec{h} = \nabla \times \vec{A}$

Note que, a minimização de energia é mantida quando o termo da energia cinética é multiplicado por um fator $1/\lambda^2$ e o termo da energia magnética multiplicado por um fator $1/\lambda^4$.

Dos termos da Eq. (A-4), temos que:

$$\alpha(T) |\psi(x')|^2 + \frac{\beta(T)}{2} |\psi(x')|^4 \longrightarrow \text{Energia de Condensação}$$

$$\frac{1}{\lambda^2} \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla' - \frac{2e^*}{c} \vec{A}_\lambda \right) \psi(x') \right|^2 \longrightarrow \text{Energia Cinética}$$

$$\frac{1}{\lambda^4} \frac{1}{8\pi} [\vec{\nabla} \times \vec{A}_\lambda(x')]^2 \longrightarrow \text{Energia do campo magnético}$$

Estabelecendo-se condições de fronteira para $\vec{A}_\lambda$ e ψ_λ , temos:^[3, 28]

$$\vec{A}_\lambda(x' + b'_v) = \vec{A}_\lambda(x') + \nabla' \chi_{\lambda v}(x') \quad (\text{A-5})$$

$$\psi_\lambda(x' + b'_v) = \psi_\lambda(x') \exp \left(i \frac{2e}{\hbar c} \chi_{\lambda v}(x') \right) \quad (\text{A-6})$$

As Eq. (A-5) e (A-6) são as condições de fronteira para as equações GL, quando aplicadas ao estado misto. [3, 28]

Derivando a energia livre em relação a λ ($\lambda = 1$) e fazendo $\frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda} = 0$, se obtêm:

$$0 = -2E_{Kin} - 4E_{Field} + \frac{\partial \Delta F}{\partial \vec{B}} \cdot 2\vec{B} \quad (A-7)$$

No cálculo de $\frac{\partial \Delta F}{\partial \lambda}$ pode-se desprezar a dependência em λ de $\vec{A}$ e ψ , devido à estacionaridade de ΔF sob variações de λ de $\vec{A}$. [3]

Usando a relação termodinâmica, a seguir:

$$\vec{H} = 4\pi \frac{\partial \Delta F}{\partial \vec{B}} \quad (A-8)$$

é possível obter diretamente o Teorema Virial da Supercondutividade. Logo, substituindo, a Eq. (A-8) na Eq. (A-7), temos:

$$0 = -2E_{Kin} - 4E_{Field} + 2\vec{B} \cdot \frac{\vec{H}}{4\pi}$$

$$0 = -E_{Kin} - 2E_{Field} + \vec{B} \cdot \frac{\vec{H}}{4\pi}$$

E por fim obtemos:

$$\vec{B} \cdot \vec{H} = 4\pi [E_K + 2E_{Field}] \quad (A-9)$$

A Eq. (A-9) é o referido Teorema Virial da Supercondutividade (TVS), e, encontra-se fundamentado na teoria de Vórtices de Abrikosov onde os efeitos de aprisionamento de fluxo magnético não são levados em consideração. Este Teorema tem sido aplicado a temperaturas muito abaixo de T_C em presença de impurezas não magnéticas e ainda, em presença de alguns tipos de pinning. [2, 11]

Apêndice B

A energia cinética na aproximação de London (Regime de campos intermediários)

Este apêndice é dedicado a demonstração dos cálculos desenvolvidos por Peña e colaboradores para a obtenção do comportamento da energia cinética na aproximação de London. Bem como, da aplicação das principais aproximações e considerações empregadas pelos autores para esta questão.^[11,64]

Como já visto anteriormente, Segundo Doria e colaboradores^[3], a densidade de energia cinética, $E_k = -\vec{M}(T) \cdot \vec{B}$, é uma consequência direta do TVS, Eq. 1,20 do capítulo 1. Esta expressão deriva da teoria de Ginzburg-Landau, e de acordo com isto, para conhecer a dependência explícita da densidade de energia cinética com o campo aplicado é preciso conhecer a forma da magnetização.^[3,11,64]

Na região de campos intermediários ($H_{C1} \ll H \ll H_{C2}$), a interação entre os vórtices é fraca.^[8,11] Nestas condições de campo, a densidade de pares de Cooper pode ser aproximadamente uniforme através da amostra. Para os HTSC com $\kappa \gg 1$, pode-se esperar que o comportamento da magnetização nestes materiais possa ser descrito pela aproximação de London.^[8,11,54]

Nesta aproximação a magnetização é obtida a partir da energia livre no estado supercondutor no regime $\left(\frac{\phi_0}{\lambda^2} \ll n_L \ll \frac{\phi_0}{\xi^2}\right)$, onde n_L é o numero de vórtices por unidade de superfície. A indução magnética, B , está diretamente relacionada com este parâmetro, uma vez que: $B = n_L \phi_0$, onde $\phi_0 = 2,067 \times 10^{-15} \text{ Wb}$, é o quantum de fluxo magnético. De acordo com os autores, a reestruturação do TVS, para o regime de

campos intermediários é obtido a partir da aplicação do formalismo de London ao cálculo do funcional da energia livre da magnetização, como segue o desenvolvimento.^[11]

Tomando a energia livre para o estado supercondutor na aproximação de London:

$$F = F_m + \sum_{i,j} U_{ij} \quad (\text{B-1})$$

Onde F_m é a energia magnética associada às correntes supercondutoras e U_{ij} é a energia de interação entre vórtices.

Mas, no limite de campos intermediários este último termo tem a mesma ordem de grandeza do campo crítico inferior, B_{C1} , que é descrito pela Eq. B-2.^[64]

$$U_{ij} \propto B B_{C1} \frac{\ln(\beta d / \xi)}{\ln(\lambda / \xi)} \quad (\text{B-2})$$

Onde β é uma constante numérica de ordem unitária, d é a separação média entre os vórtices, λ é o comprimento de penetração e ξ é o comprimento de coerência.^[64]

Sabendo que B_{C1} é dado por:^[54,64]

$$B_{C1} = \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi} \quad (\text{B-3})$$

Onde ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético.

Levando-se em consideração as Eq. (B-1) e (B-2), a energia livre, fica (em unidade do sistema internacional (SI)):

$$F = \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} B_{C1} \frac{\ln(\beta d / \xi)}{\ln(\lambda / \xi)} \quad (\text{B-4})$$

Onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

Substituindo a Eq (B-3) na Eq. (B-4), obtem-se:

$$F = \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln \left(\frac{\lambda}{\xi} \right) \frac{\ln(\beta d / \xi)}{\ln(\lambda / \xi)}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{Bd}{\xi}\right) \\
&= \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B}{\mu_0} \frac{\phi_0}{4\pi\lambda^2} \frac{1}{2} \ln\left(\frac{B^2 d^2}{\xi^2}\right)
\end{aligned} \tag{B-5}$$

O comprimento de coerência é descrito por:

$$\xi^2 = \frac{\phi_0}{(2\pi\mu_0 H_{C2})} \tag{B-6}$$

e a distância dada por:

$$d = \frac{\phi_0}{B} \tag{B-7}$$

Substituindo as Eq. (B-6) e (B-7) na Eq. (B-5), temos:

$$F = \frac{B^2}{2\mu_0} + \frac{B\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{B^2 2\pi H_{C2}}{H}\right) \tag{B-8}$$

De acordo com os autores B pode ser substituído por H no argumento do logaritmo, visto que o coeficiente do logaritmo (da ordem de H_{C1}) é pequeno comparado com H e B .^[64]

Uma vez obtida a energia livre, é realizada a derivada da mesma em função do campo magnético, B , o que resulta na expressão para o campo H , logo:

$$H = \frac{\partial F}{\partial B} = \frac{B}{\mu_0} + \frac{\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{B^2 2\pi H_{C2}}{H}\right) \tag{B-9}$$

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

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

Lembrando que , $B = \mu_0(H + M)$, então:

$$\begin{aligned} -\mu_0 M &= \frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\beta^2 2\pi H_{C2}}{H}\right) \\ M &= -\frac{\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\beta_L H_{C2}}{H}\right) \end{aligned} \quad (B-10)$$

Onde $\beta_L = \beta^2 2\pi = 0,91$. Como já visto anteriormente a densidade de energia cinética é dada por:

$$E_k = -\vec{M}(T) \cdot \vec{B} \quad (B-11)$$

Mas, a expressão proposta por Doria e colaboradores para a densidade de energia cinética induzida pelo campo leva a reescrever a Eq. (B-11) como:^[1,4,64]

$$E_k = -\vec{M}(T)[\mu_0(H + M)] = -\mu_0 \vec{M}H - \mu_0 M^2 \quad (B-12)$$

Substituindo a Eq. (B-10) na Eq. (B-12), obtem-se:

$$\begin{aligned} E_k &= \frac{\phi_0 H}{8\pi\lambda^2} \ln \frac{\beta_L H_{C2}}{H} - \mu_0 \left(-\frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2} \ln \frac{\beta_L H_{C2}}{H} \right)^2 \\ &= \frac{\phi_0 H}{8\pi\lambda^2} \ln \frac{\beta_L H_{C2}}{H} - \left(\frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \right)^2 \frac{1}{\mu_0} \left(\ln \frac{\beta_L H_{C2}}{H} \right)^2 \end{aligned} \quad (B-13)$$

Multiplicando o primeiro termo da Eq. (B-13) por μ_0/μ_0 dentro de fora do logaritmo e multiplicando o segundo termo desta mesma equação por μ_0/μ_0 dentro do logaritmo e por $\mu_0 H/\mu_0 H$ fora do logaritmo, obtem-se a densidade de energia cinética por campo aplicado:

$$\frac{E_{k_L}}{\mu_0 H} = \frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2} \ln \frac{\beta_L \mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H} - \left(\frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2} \right)^2 \frac{1}{\mu_0^2 H} \left(\ln \frac{\beta_L \mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H} \right)^2 \quad (B-14)$$

Onde E_{k_L} faz referência ao fato de que a energia cinética foi obtida utilizando-se a aproximação de London.

Referências Bibliográficas

1. S. Salem-Sugui, Jr., M. M. Doria, A. D. Alvaraga, V. N. Vieira, P. F. Farinas and J. P. Sinnecker, Average kinetic energy density of Cooper pairs above T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ and Nb. ***Phys. Rev. B***, **76(13)**:132502, Oct 2007.
2. M. M. Dória, S. Salem-Sugui, I. G. de Oliveira, L. Ghivelder and E. H. Brandt. Average kinetic energy of the superconducting state. ***Phys. Rev. B***, **65(14)**:144509, Mar 2002.
3. M. M. Dória, J. E. Gubernatis and D. Rainer. Virial theorem for ginzburg-landau theories with potential applications to numerical studies of type-II superconductors. ***Phys. Rev. B***, **39(13)**:9573-9575, May 1989.
4. PEÑA, J. P.; MARTÍNEZ, D. B.; PARRA VARGAS; C. A.; CUNHA, A. G.; PIMENTEL JR., J. L.; PUREUR, P. Magnetic Measurements and Kinetic Energy of the Superconducting Condensate in $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. ***Braz J Phys***, publicação on-line em Novembro de 2012.
5. Peña, J. P. **Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas supercondutores $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ e $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$** . 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre.
6. CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high- T_c materials**. Singapore: World Scientific, 1992.

7. Nakao, K. et al. Magnetic Hysteresis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Single Crystals in Very High Magnetic Fields above 100 T. **Phys. Rev. Lett.**, v. 63, n. 1, 1989.
8. Prozorov, R. ET AL. Measurements of the absolute value of the penetration depth in high- T_c superconductors using a low- T_c superconductive coating. **Applied. Phys. Lett.**, v. 77, n. 25, 2000.
9. Djordjevic, S. et al. Low temperature dependence of the penetration depth in YBCO thin films revisited by mm wave transmission and surface impedance measurements. **Eur. Phys. J. B**, v. 25, p. 407-416, 2002.
10. Basov, D. N. et al. In-Plane Anisotropy of the Penetration Depth in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Superconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 74, n. 4, 1995.
11. Kamal, S. et al. Magnetic penetration depth and surface resistance in ultrahigh-purity $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals. **Phys. Rev. B**, v. 58, n. 14, 1998.
12. Blatter, G. et al. Vortices in high-temperature superconductors. **Rev. Mod. Phys.**, v. 66, n. 4, 1994.
13. Kobayashi, N. et al. Upper and Lower Critical Fields of $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ compounds. **Physica C**, v. 153-155, p. 1525-1526, 1988.
14. Luo, J. L. et al. Doping Dependence of Condensation Energy and Upper Critical Field in $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ from Specific Heat Measurements. **Physica C**, v. 341-348, p. 1837-1840, 2000.
15. Liyanawaduge, N. P. et al. Magnetization and magneto-resistance in $\text{Y}(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($x = 0.00 - 0.50$) superconductors. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 25, 035017 (9pp), 2012.
16. KITTEL, CHARLES, Introdução à Física do Estado Sólido. 8ª. ed., Editora LTC, 2006.

17. PUREUR, Paulo. **Estado Sólido**. 2ª.ed. Porto Alegre: Instituto de Física, 2010.
18. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:EfeitoMeisnera.svg>
19. LONDON, F. e LONDON, H. The Electromagnetic Equations of the Supraconductor. **Proc. Roy. Soc Lond A**, n. 7, p. 71-88, 1935.
20. Michael Tinkham. **Introduction to superconductivity**. McGraw-Hill, Inc, 1996.
21. PUREUR, Paulo. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores: Parte I: Supercondutividade**. 1ª Ed. Porto Alegre: Instituto de Física, 2004.
22. Ivan S. Oliveira; Victor L. B. de Jesus, **Introdução à Física do Estado Sólido**, 1ª ed., São Paulo, Editora Livraria da Física, 2005.
23. James F. Annett. **Superconductivity, Superfluids and Condensates**, University of Bristol, Oxford University Press, May 2003.
24. VIEIRA, Valdemar. **Efeito das Substituições Químicas na Irreversibilidade Magnética e Magnetocondutividade do Supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-δ}**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto alegre.
25. Lan, M. D. et. al. Resistivity and upper critical field of YBa₂Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y} single crystals, **Phys. Rev. B**, v. 47, n. 1, 1993.
26. Sekitani, T. et. al. Upper critical field optimally-doped YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **Physica B**, v. 346-347, p. 319-324, 2004.
27. Iye, Yasuhiro et. al. The Anisotropic Upper Critical Field of Single Crystal YBa₂Cu₃O_x. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v. 26, pp. L1057-L1059, 1987.

28. **BASIC RESEARCH NEEDS FOR SUPERCONDUCTIVITY**, Report on the Basic Energy Sciences Workshop on Superconductivity. LOCAL, p. 43-59, 8 – 11 de Maio de 2006;
29. YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P.; SHAULOV, A. Magnetic relaxation in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, Woodbury, v. 68, n. 3, p. 911-949, July 1996.
30. M.M Doria. The kinetic energy of the condensate in the presence of an external applied. *J Supercond Nov Mag*, 22:325-238, 2009.
31. YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. P. Giant Flux Creep and Irreversibility in an Y-Ba-Cu-O Crystal: An Alternative to the Superconducting-Glass Model. *Phys. Rev. Lett.* v. 60, n. 21, p. 2202-2205, 1988.
32. GAMMEL, P. L.; SCHNEEMEYER, L. F. Evidence From Mechanical Measurements for Flux-Lattice Melting in Single-Crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$. *Phys. Rev. Lett.* v. 61, n. 14, p. 1666-1669, 1988.
33. FISHER, M. P. A. Vortex –glass superconductivity: a possible new phase in bulk high- T_c oxides. *Phys Rev. Lett.* v. 62, n. 12, p. 1415-1419, 1989.
34. FISHER, M. P. A. Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk high- T_c oxides. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 62, n. 12, p. 1415-1418, Mar. 1989.
35. NELSON, D. R.; VINOKUR, V. M. Boson localization and pinning correlated disorder in high-temperature superconductors. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 68, n. 15, p. 2398-2401, Apr. 1992.
36. JAECKEL, S. T. **Estudo dos Efeitos de Pressão Hidrostática nas Propriedades Elétricas do Supercondutor $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . 2011. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

37. Vieira, V. N.; Schaf, J. Bose-Glass, vortex-glass and superconducting-glass properties in Sr doped YBaCuO single crystals. *Physica C*, v. 384, p. 514-524, 2003.
38. FERREIRA, Letícia. **Efeito de pressão nas flutuações termodinâmicas da condutividade elétrica de supercondutores de alta temperatura crítica.** 2003. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
39. G. Deutscher, A. F. Santander-Syro, and N. Bontemps. Kinetic energy change with doping upon superfluid condensation in high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, 72(9):092504, Sep 2005.
40. V. N. Vieira and J. Schaf, Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in YBa_{2-x}Sr_xCu₃O_{7-δ} single crystals: Bose-glass and vortex-glass features. *Phys. Rev. B*, **65**, 144531 (2002).
41. Doria, M. M.; Salem-Sugui, Jr., S. Fluctuations above T_c and the kinetic energy of Cooper pairs in La_{1.9}Sr_{0.1}CuO₄ and Pb_{0.55}In_{0.45}. *Phys. Rev. B*, v. 78, 134527, 2008.
42. Kalta, B. et al. A note on magnetization of high temperature superconductors (YBCO, BSCCO) in mixed state. *Physica C*, v. 471, p. 1664-1668, 2011.
43. Hao, Z.; Clem, J. R. Limitations of the London Model for the Reversible Magnetization of Type-II Superconductors. *Phys. Rev. Lett.*, v. 67, n. 17, 1991.
44. DUBIEL, A. S. **Propriedades Mecânicas de Junções Supercondutoras de YBCO.** 2005. Dissertação (Mestrado em Física) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
45. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Ybco.jpg>

46. Massimo Marezio, Francesca Licci, Andrea Gauzzi. Chemical pressure for optimizing T_C in a given superconducting system. **Physica C**, v.337, p. 195–199, 2000.
47. VEAL, B. W.; KWOK, W. K.; UMEZAWA, A. Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{xSrxCu}_3\text{O}_{7-y}$. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 4, p. 279-281, 1987.
48. KAKIHANA, M. et al. Charge-transfer and compression effects of isomorphous substitutions in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. **Physical Review B**, v. 47, n. 9, p. 5359-5366. 1993.
49. Bötter, G. et al. Ca substitution in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Er}$; $\delta < 0.15$): The influence on structure and superconductivity. **Physica B**, v. 234-236, p. 843-845, 1997.
50. Bötter, G. et al. The influence of Ca doping on the crystal structure and superconductivity of orthorhombic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 8, p. 8889-8905, 1996.
51. Liarokapis, E. et al. Phase separation in fully oxygenated $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ compounds. **Phys. Rev. B**, v. 71, 014303, 2005.
52. Haibin Su; David O Welch. The effect of space charge, dopants, and strain fields on surfaces and grain boundaries in YBCO compounds. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 18, p. 24-34, 2005.
53. Zao, Y. E. et al. The structure and superconductivity of $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coatings on YSZ single crystal substrate. **Physica C**, v. 415, p. 197-202, 2004.
54. Chen, C. et al. Crystal growth and superconducting properties of $(\text{Y,Ca})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with BaF_2 additive. **Physica C**, v.341-348, p. 589-592, 2000.

55. Schlachter, S. I. et al. The effect of chemical doping and hydrostatic pressure on T_C of $Y_{1-y}Ca_yBa_2Cu_3O_x$ single crystals. **Physica C**, v. 328, p. 1-13, 1999.
1. Sedky, A. et al. Structural and superconducting properties of $R_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ with $0.50 \geq x \geq 0.00$. **Phys. Rev. B**, v.58, n.18, p.12495-12502, 1998.
2. Awana, V. P. S.; Naelikar, A. V. Role of calcium in suppressing the superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Thys. Rev. Lett.**, Woodbury, v. 49, n. 9, p. 6353-6355, 1994.
3. Awana, V. P. S.; Narlikar, A. V. Role of calcium in suppressing the superconductivity of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 9, 1994.
4. JORGENSEN, J. D. et al. Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physical Review B*, v. 41, n. 4, p. 1863-1877, Feb. 1990.
5. LOPES, R. F. **Efeitos de Desordem Química na Densidade de Corrente Crítica e na Força de “Pinning” de Monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2012. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.
6. Tallon, J. L. et al. Generic superconducting phase behavior in high- T_C cuprates: T_C variation with hole concentration in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 18, 1995.
7. Connolly, J. R. **Introduction to X-ray Powder Diffraction**, Spring, 2007.
8. Cullity, B. D. **Elements of x-ray diffraction**, 2^a ed., Addison-Wesley Publishing Company INC. Califórnia, 1978.
9. McElfresh, Mike. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements. Purque University. Quantum Design, 1994.

10. Greaves, C.; Slater, P. R. The structural effects of Na and Ca substitutions on the Y site in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 2, p. 5-8, 1989.
11. V. N. Vieira, J. P. da Silva, J. Schaf. Irreversibility limits of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in homogeneous and granular high- T_c superconductors. **Physical Review B**, v.64, 094516, 2001.
12. V. N. Vieira, J. Schaf. Anisotropic irreversibility of the Abrikosov and Josephson flux dynamics in $\text{YBa}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals: Bose-glass and vortex-glass feature. **Physical Review B**, v. 65, 144531, 2002.
13. V. N. Vieira, P. Pureur, J. Shaf. Magnetic irreversibility limits of the Abrikosov and Josephson-flux dynamics in doped YBCO-123 superconductors.
14. J. A. OSBORN. Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid. **Physical Review**, v. 67, n. 11 and 12, 1945
15. Hikaru Kawamura; Mai Suan Li. Chiral Glass: A New Equilibrium Phase of Ceramic High- T_c Superconductors, **J Phys. Soc. Jpn.**, v. 66, p. 2110-2122, 1997.
16. Welp, U. et al. Magnetic Measurements of the Upper Critical Field of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Single Crystals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 62, n. 16, 1989.
17. Athanassopoulou, N. et. al. Temperature-dependent anisotropic magnetic penetration depth of oxygen-depleted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physica C**, v. 259, p. 326-336, 1996.