

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

**EFEITOS DE PRESSÃO NAS FLUTUAÇÕES TERMODINÂMICAS DA CONDUTIVIDADE
ELÉTRICA DE SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA**

Letícia Mendonça Ferreira

Tese realizada sob a orientação do Dr. Paulo Pureur e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

2003

* Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

Agradecimentos

Agradeço a todos que, com seu apoio, amizade ou com sua experiência profissional, tornaram possível esta tese. Em especial, o meu agradecimento:

Ao meu orientador Prof. Paulo Pureur, por ter contribuído pela orientação desde a iniciação científica e pela confiança depositada ao me propor este projeto;

Ao Prof. Hortêncio Borges, do Departamento de Física da PUC-Rio, pelo empréstimo da cela de altas-pressões;

Ao Dr. Jean-Louis Tholence, do L.E.P.E.S. – C.N.R.S., pela excelente acolhida em seu laboratório durante o meu estágio em Grenoble;

Ao Dr. Pascal Lejay, do C.R.T.B.T. – C.N.R.S., pelo fornecimento do monocristal de YBCO;

Aos Drs. Marcos T. D. Orlando e Agusti Sin, pelo fornecimento das amostras policristalinas de Hg-1223;

Ao Leandro, técnico do laboratório, pela dedicação e auxílio nas inúmeras tarefas no laboratório;

Aos funcionários da biblioteca do IF-UFRGS, em especial à Sílvia, Letícia e Suleika;

Ao Péricles e ao Luís Antônio, da Criogenia, pelo abastecimento dos combustíveis indispensáveis aos experimentos em baixas temperaturas;

Ao Cláudio Cavalcanti, pelo desenho da cela de altas-pressões;

Aos colegas do laboratório, pelos bons momentos, em especial ao Frederik, ao Valdemar, ao Fábio e à Olinda;

A minha família, pelo apoio e afeto. Em particular aos meus pais, que sempre apostaram na educação e jamais mediram esforços para oferecer-me uma formação de qualidade;

Ao Daniel, pela compreensão, carinho e incentivo demonstrados em todos os momentos, principalmente os mais difíceis.

*Ao Daniel,
quem sempre se fez presente,
apesar da distância.*

Resumo

O presente trabalho consiste de um estudo experimental dos efeitos de pressão externa sobre as flutuações termodinâmicas da condutividade elétrica de supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC). Para tanto, medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas em condições de pressão hidrostática aplicada até valores de 1.11 GPa. As amostras investigadas incluem um monocristal e duas amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e dois policristais de composição nominal $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0.18$ e 0.25). No caso da amostra texturizada, foram feitas medidas das componentes da resistividade paralela e perpendicular aos planos CuO_2 . Os resultados foram interpretados no contexto dos modelos existentes e com base na anisotropia introduzida pela estrutura cristalina planar característica dos cupratos supercondutores. Os dados experimentais mostram que a aplicação de pressão externa afeta as propriedades normais e do estado supercondutor. A análise da contribuição de flutuações à condutividade revela a ocorrência de distintos regimes, cuja evolução com a pressão depende da orientação cristalográfica. Na fase normal ($T > T_c$) e em temperaturas mais afastadas de T_c , os regimes de flutuações encontrados são consistentes com as previsões da teoria de Ginzburg-Landau. Com o decréscimo da temperatura, ocorre um crossover para uma região dominada por flutuações genuinamente críticas, cujo expoente é compatível com a termodinâmica do modelo 3D-XY. Em alguns casos, a região crítica apresenta uma estrutura interna que evolui com a pressão. No $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a aplicação de pressão produz um incremento significativo no número de Ginzburg, revelando que o intervalo de temperaturas nas vizinhanças de T_c em que as flutuações genuinamente críticas são dominantes é alargado. O aumento verificado é atribuído a um decréscimo na componente do comprimento de coerência paralela aos planos CuO_2 induzido por pressão.

Abstract

An experimental study is presented on the effects of pressure in the fluctuation conductivity of high-temperature superconductors (HTSC). Resistivity measurements under hydrostatic pressures up to 1.11 GPa were performed on several HTSC's, including single-crystalline and melt-textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, and two polycrystalline samples of nominal composition $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($x = 0.18$ and 0.25). In-plane and out-of-plane measurements were performed on the melt-textured samples. Results were analyzed within the framework of existing models and taken into account the anisotropy due to the planar crystal structure of the HTSC's. The transport measurements reveal that the external pressure affects the normal and superconducting properties. Analysis of the fluctuation contribution to the conductivity allowed the identification of distinct regimes, whose evolution under pressure depends on the crystallographic orientation. In the normal phase ($T > T_c$) and far above T_c , Gaussian fluctuations regimes are observed. With decreasing temperature, a crossover occurs to a region described by critical fluctuations, where the exponent is consistent with the dynamic of the 3D-XY universality class. In some cases, the critical region shows an internal structure which evolves upon application of pressure. In the case of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, the temperature interval in the vicinity of T_c in which critical fluctuations are important, as measured by the Ginzburg criterium, is broadened. This result is related to a pressure-induced reduction of the in-plane coherence length.

Índice

Introdução

1. Os Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

- 1.1 Introdução, 4
- 1.2 Os supercondutores de alta temperatura, 7
 - 1.2.1 A estrutura cristalina, 7
 - 1.2.1.1 O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, 7
 - 1.2.1.2 O sistema Hg-Ba-Ca-Cu-O, 9
 - 1.2.2 As propriedades de transporte e os efeitos de pressão, 11
 - 1.2.2.1 A temperatura crítica, 11
 - 1.2.2.2 O comportamento normal, 14

2 As Flutuações Termodinâmicas

- 2.1 Introdução, 16
- 2.2 A teoria Ginzburg-Landau, 17
 - 2.2.1 A teoria Ginzburg-Landau na ausência de gradientes, 18
 - 2.2.2 A teoria Ginzburg-Landau com variações espaciais do parâmetro de ordem e na presença de campo magnético aplicado, 21
 - 2.2.3 As flutuações Gaussianas, 22
 - 2.2.4 O critério de Ginzburg, 25
- 2.3 As flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica acima de T_c , 26

- 2.3.1 A paracondutividade, 27
- 2.3.1.1 A contribuição de Aslamazov-Larkin, 27
- 2.3.1.2 O modelo de Lawrence-Doniach, 29
- 2.3.1.3 As flutuações críticas, 30

3. Técnicas Experimentais

- 3.1 Introdução, 33
- 3.2 As amostras investigadas, 34
 - 3.2.1 O monocristal de YBCO, 34
 - 3.2.2 A amostra texturizada de YBCO, 34
 - 3.2.3 As cerâmicas de Hg(Re)-1223, 36
 - 3.2.4 A preparação dos contatos elétricos, 37
- 3.3 O equipamento experimental, 38
 - 3.3.1 A cela de altas pressões, 38
 - 3.3.2 O criostato, 43
 - 3.3.3 O aparato eletrônico, 45
- 3.4 Procedimento de medida, 47

4. Flutuações Termodinâmicas na Condutividade do YBCO Monocristalino sob Pressão

- 4.1 Introdução, 49
- 4.2 A transição resistiva, 50
- 4.3 Flutuações na condutividade, 54
 - 4.3.1 Método de análise, 54
 - 4.3.2 Regimes de flutuações na fase normal ($T > T_{cp}$), 57
 - 4.3.3 A temperatura crítica, 60
 - 4.3.4 A evolução do número de Ginzburg, 62

5. Flutuações Termodinâmicas na Condutividade do YBCO Texturizado sob Pressão

- 5.1 Introdução, 66
- 5.2 A transição resistiva, 68
 - 5.2.1 Orientação ab ($i // ab$), 68
 - 5.2.2 Orientação c ($i // c$), 72
 - 5.2.3 Comparação entre as configurações $i // ab$ e $i // c$, 75
- 5.3 As flutuações na fase normal da amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, 77
 - 5.3.1 Orientação ab ($i // ab$), 78
 - 5.3.1.1 Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade, 78
 - 5.3.1.2 Os regimes de flutuações na fase normal, 79
 - 5.3.1.3 A evolução do número de Ginzburg, 83

5.3.2 Orientação c ($i // c$), 87

5.3.2.1 Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade, 87

5.3.2.2 Os regimes de flutuações na fase normal, 88

5.4 Discussão, 92

6. Flutuações Termodinâmicas na Condutividade do Hg(Re)-1223 Policristalino sob Pressão

6.1 Introdução, 100

6.2 A transição resistiva, 101

6.3 As flutuações na condutividade na fase normal das amostras Hg(Re)-1223, 106

6.3.1 A amostra HgRe-18%, 107

6.3.1.1 Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade, 107

6.3.1.2 Os regimes de flutuações na fase normal, 107

6.3.1.2.1 Modelo Aslamasov-Larkin, 109

6.3.1.2.2 Modelo Lawrence-Doniach, 111

6.3.2 A amostra HgRe-25%, 117

6.3.2.1 Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade, 117

6.3.2.2 Os regimes de flutuações na fase normal, 118

Conclusões

Referências Bibliográficas

Introdução

A passagem do estado normal ao estado supercondutor caracteriza o que chamamos de uma transição de fase contínua, mais conhecida por transição de fase de segunda ordem. Com a aproximação à temperatura crítica, as distintas funções termodinâmicas exibem um comportamento singular com a temperatura, cuja divergência é descrita por leis de potência de temperatura reduzida caracterizadas pelos chamados expoentes críticos.

As transições de fase de segunda ordem são dominadas por efeitos de flutuações termodinâmicas do parâmetro de ordem. Nos supercondutores convencionais, a região descrita por flutuações termodinâmicas é dificilmente acessível do ponto de vista experimental. Porém, nos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, uma combinação de fatores - pequenos comprimentos de coerência, forte anisotropia e temperaturas críticas elevadas - possibilita a ocorrência de intervalos relativamente largos onde efeitos de flutuações são observáveis em várias propriedades de equilíbrio e de transporte dependentes da temperatura.

As flutuações termodinâmicas nos supercondutores de alta temperatura crítica têm sido extensivamente estudadas em medidas de transporte elétrico. O arredondamento observado nas proximidades da transição em curvas de resistividade elétrica e magnetoresistência pode ser descrito como uma manifestação de flutuações termodinâmicas. As flutuações induzem uma condutividade extra acima da temperatura crítica T_c , que se

origina de canais adicionais para a corrente produzidos pela formação de pares de Cooper evanescentes na fase normal ($T > T_c$).

O estudo de flutuações termodinâmicas fornece informações importantes sobre a dimensionalidade efetiva da supercondutividade e permite determinar quantitativamente parâmetros microscópicos característicos, tais como o comprimento de coerência. O número de trabalhos dedicados ao estudo dos efeitos associados à aplicação de pressão externa, no entanto, é bastante reduzido, apesar de que esta é um parâmetro termodinâmico intensivo extremamente relevante ao estado supercondutor. Exemplo disso é o fato de que a pressão externa provoca um aumento da temperatura crítica na maioria dos supercondutores de alta temperatura. Este comportamento representa um aspecto de alta importância do ponto de vista científico e tecnológico e oferece uma oportunidade valiosa de acompanhar a evolução dos parâmetros microscópicos relevantes à supercondutividade com o aumento da pressão externa.

Por este motivo, o presente trabalho propõe um estudo experimental sistemático dos efeitos de pressão hidrostática sobre a estabilidade e comportamento dos regimes de flutuações termodinâmicas em duas famílias de cupratos supercondutores. Para tanto, foi realizada a montagem de um sistema para medidas de resistividade elétrica em função da temperatura sob condições de pressão hidrostática aplicada.

A tese está organizada da seguinte forma:

No capítulo 1 é apresentada uma breve visão histórica das contribuições de estudos dos efeitos de pressão externa ao desenvolvimento da supercondutividade desde a sua descoberta. Em seguida, são abordados aspectos gerais relevantes aos materiais supercondutores investigados neste trabalho, tais como as propriedades estruturais e eletrônicas e a forma como estas são afetadas pela aplicação de pressão externa.

O capítulo 2 aborda os principais conceitos relacionados às flutuações termodinâmicas. Inicialmente é introduzida a teoria da campo-médio de Ginzburg-Landau e as previsões de distintos modelos às flutuações supercondutoras na condutividade elétrica. O limite de aplicabilidade da teoria de campo-médio é discutido e, na seqüência, são apresentados os resultados para os expoentes críticos da condutividade previstos para a classe de universalidade do modelo 3D-XY.

No capítulo 3 são descritos os detalhes relacionados às atividades experimentais, que incluem a implantação da técnica de medidas de resistividade em condições de pressão

hidrostática. Outros aspectos são descritos, tais como o método de preparação das amostras e o procedimento de medida.

Os três últimos capítulos são dedicados à apresentação e discussão dos resultados experimentais. O capítulo 4 refere-se aos dados obtidos para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O capítulo 5 é dedicado a duas amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, para as quais foram realizadas medidas de transporte das componentes longitudinal e transversal da resistividade. Os resultados correspondentes a dois policristais de composição $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (onde $x = 0.18$ e $x = 0.25$) são apresentados no capítulo 6. Todos os três capítulos estão estruturados basicamente da mesma forma. Inicialmente são mostradas as características gerais do comportamento resistivo na fase normal, os detalhes da transição supercondutora, e as modificações decorrentes da aplicação de pressão hidrostática. Na seqüência, são apresentados os resultados da análise da contribuição de flutuações termodinâmicas à condutividade na fase normal, os quais são discutidos e interpretados no contexto dos modelos expostos no capítulo 2.

Ao final, as principais conclusões obtidas com base no presente trabalho experimental são expostas resumidamente.

Capítulo 1

Os Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

1.1 - Introdução

A supercondutividade a altas temperaturas tem sido um objetivo constante, desde a descoberta do fenômeno por Kammerling Onnes em 1911. Em seu laboratório, em Leiden, Onnes por primeira vez observou que metais como o mercúrio e o chumbo perdiam abruptamente e por completo a resistividade elétrica abaixo de uma dada temperatura T_c , denominada temperatura crítica ou temperatura de transição.

O domínio das técnicas de altas pressões em baixas temperaturas, em particular, proporcionou novas linhas de investigação ¹. Altas pressões passaram a ser aplicadas com o objetivo de descobrir novos materiais supercondutores que, em condições normais de pressão, não exibiam uma transição ao estado supercondutor. Estes experimentos propiciaram, por exemplo, que o número de elementos supercondutores conhecidos aumentasse de 29 para 47, ou seja, aproximadamente metade dos elementos que ocorrem naturalmente na tabela

periódica. Nestes casos, o estado supercondutor normalmente surge a partir de transições de fase estruturais induzidas pela pressão.

A figura 1.1 mostra a evolução de T_c com o tempo ². Apesar dos esforços empreendidos, em décadas de pesquisa não foi logrado um aumento significativo na temperatura crítica, que permaneceu em torno dos 10K nos chamados supercondutores convencionais. Ligas com temperaturas de transição pouco superiores foram sintetizadas e, até 1986, a liga de nióbio-germânio Nb_3Ge , com $T_c \cong 23K$, deteve o recorde de temperatura crítica ³.

Neste mesmo ano, porém, a descoberta da supercondutividade a 30K por Bednorz e Müller ⁴ num composto cerâmico contendo La-Ba-Cu-O inaugurou uma nova era na pesquisa em supercondutividade. O material sintetizado, o $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, abriu caminho para a investigação em uma nova classe de materiais supercondutores, os chamados cupratos, ou óxidos de cobre, cujas temperaturas críticas pela primeira vez excederam a marca de 77K, que é a temperatura de liquefação do nitrogênio.

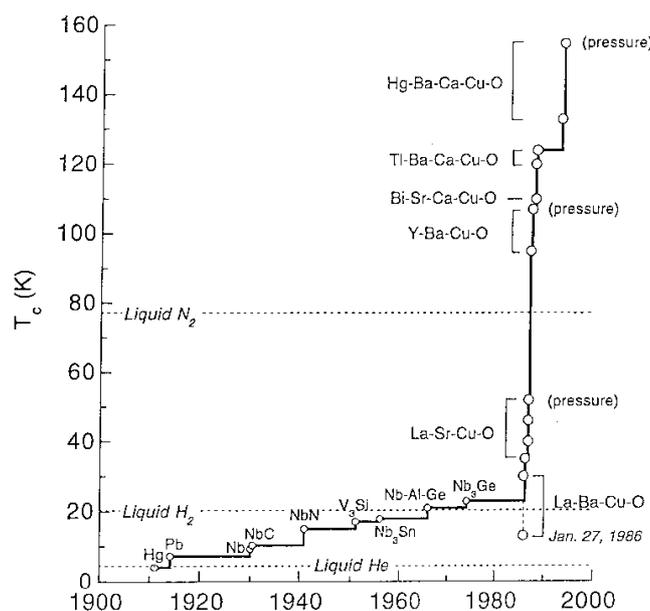


Figura 1.1 - Evolução da temperatura crítica T_c em função do tempo ².

De imediato percebeu-se a importância do uso de altas pressões na investigação das propriedades dos novos materiais sintetizados. Chu e col. ⁵ mostraram que a aplicação de uma pressão de 1.5GPa elevava a temperatura crítica do $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ de 30K a valores acima de 40K. Esta foi a maior variação induzida por pressão na temperatura crítica até então medida

num supercondutor. Na verdade, o resultado do trabalho de Chu e col. conduziu à bem sucedida idéia de substituir o La pelo íon menor Y, resultando no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com temperatura crítica acima de 90K⁶.

Desde então novos e significativos aumentos de T_c foram obtidos, seja pela síntese de novos materiais do tipo cupratos como, por exemplo, as famílias à base de bismuto^{7,8} e tálio⁹, seja pelos efeitos positivos da pressão sobre a temperatura crítica nesses materiais. Essa trajetória culminou com a síntese dos cupratos à base de mercúrio¹⁰⁻¹², que atualmente detêm o valor recorde de temperatura crítica à pressão ambiente ($T_c \cong 133\text{K}$)¹².

As cerâmicas de mercúrio constituem, aliás, um exemplo ilustrativo da importância do uso de técnicas de alta pressão no estudo da supercondutividade. A síntese dos cupratos de mercúrio só foi possível devido ao uso de altas pressões, como veremos adiante com mais detalhes. Os compostos desta família são obtidos a partir da sinterização de óxidos de Hg, Ba, Ca e Cu em condições controladas de temperatura e pressão. Quando submetido a uma pressão de 30 GPa, o composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ atinge a maior temperatura crítica supercondutora ($T_c \cong 164\text{K}$) que se tem conhecimento até o momento¹³⁻¹⁵.

As considerações acima nos permitem concluir, portanto, que o uso de técnicas de alta pressão no estudo da supercondutividade é uma ferramenta extremamente útil pois:

- (1) possibilita a síntese de novos materiais supercondutores que não são obtidos em condições normais de pressão;
- (2) conduz a variações da temperatura crítica, sugerindo que o sistema em estudo é capaz de atingir valores mais altos de temperatura crítica à pressão ambiente se o material for modificado apropriadamente;
- (3) fornece informações sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade uma vez que permite estabelecer correlações entre a dependência dos parâmetros supercondutores com a pressão, tais como a temperatura e os campos críticos, e as propriedades do estado normal, tais como a resistividade elétrica e o efeito Hall. Desta forma, os experimentos à alta pressão são um teste particularmente crítico a qualquer teoria que se proponha a descrever corretamente o estado supercondutor.

1.2 - Os supercondutores de alta temperatura

A descoberta da supercondutividade em $T = 30\text{K}$ deu início à investigação nos chamados óxidos de cobre ou cupratos supercondutores. Além dos altos valores de temperatura crítica, os cupratos supercondutores apresentam uma série de propriedades distintas, que incluem anisotropias extremamente elevadas e dependentes da dopagem. Estas características dão origem a fenômenos que normalmente não são observados em supercondutores lamelares convencionais, como efeitos de crossover dimensional e fortes efeitos de flutuações supercondutoras. Tais diferenças estão intimamente relacionadas à estrutura cristalina dos cupratos. Assim, é natural que comecemos nossa discussão pela descrição das características estruturais dos compostos investigados no presente trabalho. Em seguida, descreveremos algumas de suas propriedades de transporte eletrônico e as modificações nelas induzidas pela aplicação de pressão externa.

1.2.1 - A estrutura cristalina

Os supercondutores de alta temperatura exibem características estruturais em comum. Todos eles contêm um ou mais planos atômicos de Cu-O₂ adjacentes por cela unitária. Por convenção, estes planos são paralelos ao plano *ab* e, portanto, perpendiculares ao eixo-*c*. Dentro de um mesmo grupo, os planos individuais de Cu-O₂ estão separados por átomos metálicos – Y ou Ca, por exemplo. Estas estruturas de planos de Cu-O₂ encontram-se intercaladas por um número variável de planos atômicos de vários outros óxidos e elementos terras-raras.

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

O sistema composto por Y-Ba-Cu-O foi o primeiro material a exibir supercondutividade a uma temperatura superior ao ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77K). Estudos subseqüentes identificaram a fase responsável pela supercondutividade em alta temperatura como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, onde δ representa o desvio à estequiometria ideal de oxigênio.

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) é observado em duas simetrias estruturais. A primeira é a fase tetragonal não-supercondutora que ocorre em temperaturas $T \geq 500$ °C e para baixos conteúdos de oxigênio ($\delta > 0.65$). A outra simetria estrutural corresponde à fase ortorrômbica Pmmm, observada em temperaturas $T \leq 500$ °C para um conteúdo de oxigênio $x = 7 - \delta \geq 6.35$. Esta é a fase responsável pela supercondutividade, cuja estrutura está mostrada na figura 1.2. Os valores típicos dos parâmetros de rede à temperatura ambiente são: $a = 3.82$ Å, $b = 3.89$ Å e $c = 11.68$ Å ¹⁶.

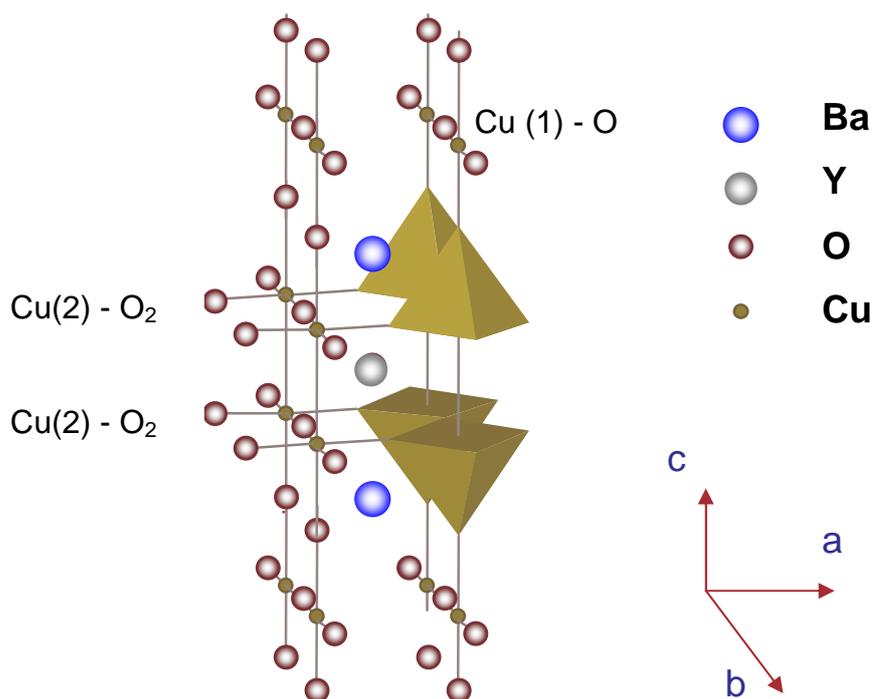


Figura 1.2 - Estrutura ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

O YBCO ortorrômbico apresenta uma estrutura lamelar com dois planos de Cu-O_2 adjacentes separados por um plano atômico de Y por cela unitária. Os íons de Y e Ba estão ordenados ao longo do eixo central paralelo ao eixo- c . O átomo de cobre desempenha dois papéis distintos. Dois átomos de cobre por cela unitária encontram-se nos planos de Cu-O_2 . Este átomo, identificado como Cu(2) na figura 1.2, tem coordenação 5 e está fortemente ligado a cinco íons de oxigênio, formando um poliedro de base planar quadrada. Um terceiro átomo de cobre, identificado por Cu(1), está ligado a quatro íons de oxigênio, formando as cadeias unidimensionais de Cu-O dispostas ao longo do eixo- b . A separação entre dois planos de Cu-O_2 é de aproximadamente 3.4 Å. Uma estrutura de duplos planos de Cu-O_2 está

separada da estrutura seguinte por uma distância de 8 Å, entre as quais encontra-se uma seqüência de dois planos de Ba-O e cadeias de Cu-O.

O conteúdo de oxigênio pode ser variado desde $x = 7$ ($\delta = 0$) a $x = 6$ ($\delta = 1$). As propriedades físicas do YBCO, e em particular a temperatura crítica, dependem consideravelmente do conteúdo de oxigênio. O máximo valor ocorre para $x = 6.93$, quando $T_c = 92\text{K}$. Por outro lado, T_c tende a zero quando $x \cong 6.35$.

O YBCO pode ser sintetizado sob a forma monocristalina, cerâmica e texturizada. Na forma cerâmica, os óxidos de cobre de alta temperatura contêm grãos, fronteiras de grãos, maclas e outras imperfeições. Mesmo os melhores monocristais destes materiais apresentam vários defeitos, tais como vacâncias de oxigênio, maclas, impurezas e substituições intersticiais.

1.2.1.2 - O sistema Hg-Ba-Ca-Cu-O

A descoberta, em 1993, da série de supercondutores $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ com $T_c = 94, 128$ e 133K , correspondendo a $n = 1$ (Hg-1201)¹⁰, 2 (Hg-1212)¹¹ e 3 (Hg-1223)¹², respectivamente, atraiu um interesse considerável. O acentuado aumento de T_c em função da pressão observado nesta família de cupratos suscitou a esperança de que modificações químicas apropriadas sejam capazes de estabilizar uma fase supercondutora de mais alta temperatura à pressão ambiente.

Os cupratos à base de mercúrio cristalizam com grupo espacial P4/mmm. A estrutura consiste de n planos de Cu-O₂ separados por $n-1$ planos formados por átomos de cálcio. A diferença entre dois membros consecutivos da série é o número de planos de Cu-O₂ adjacentes. A cela unitária do terceiro membro da família ($n = 3$), o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, está representada na figura 1.3. Esta fase apresenta uma cela tetragonal com parâmetros de rede $a = 3.85 \text{ \AA}$ e $c = 15.82 \text{ \AA}$ ¹⁷. Os três planos de Cu-O₂ estão compreendidos entre duas camadas de Ba-O e uma camada de Hg-O₈ deficiente em oxigênio.

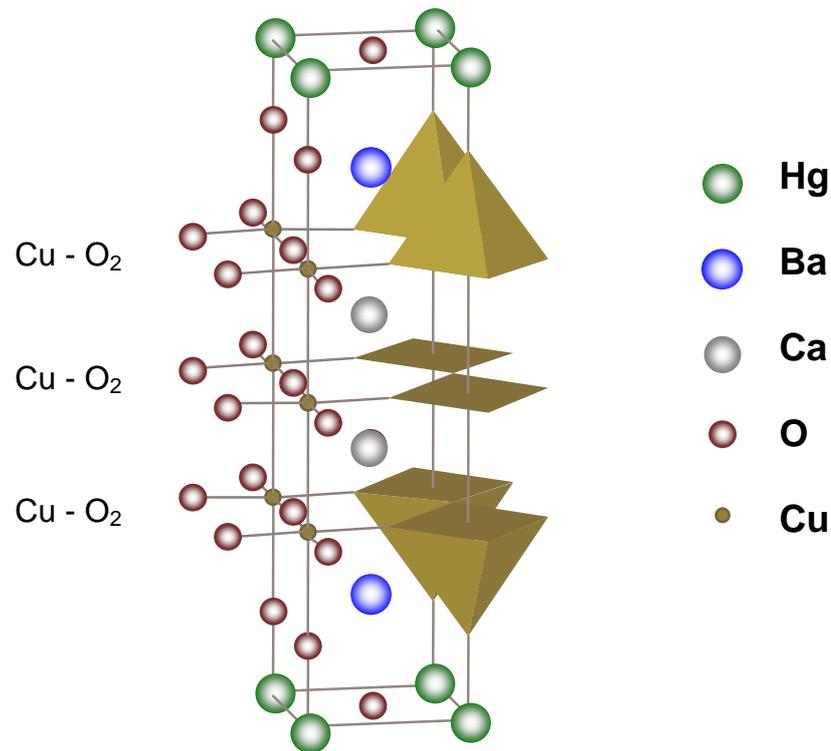


Figura 1.3 – Estrutura cristalina do $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, terceiro membro da série $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$.

A elaboração dos cupratos de mercúrio é delicada e a principal dificuldade da sua preparação provém da decomposição do óxido de mercúrio HgO à baixa temperatura (450°C) e à pressão ambiente em vapor de oxigênio e mercúrio metálico. Devido à toxicidade do Hg, as técnicas de síntese requerem um meio confinado de forma a evitar a dispersão de Hg no ar. Os dois principais métodos utilizados são a síntese em condições de alta pressão e alta temperatura, em que ocorre uma reação dos precursores em estado sólido, e o método em tubo de silício selado, que envolve uma reação do tipo sólido-gás em condições normais de pressão.

1.2.2 - As propriedades de transporte e os efeitos de pressão

Embora ainda não se conheça o mecanismo físico responsável pelo pareamento nos supercondutores de alta temperatura, sabe-se que os planos de Cu-O₂ desempenham um papel fundamental nas propriedades de transporte. A condução eletrônica encontra-se confinada basicamente nestes planos, enquanto as demais camadas atômicas atuam como reservatórios de carga, na medida em que são responsáveis pela transferência de cargas (lacunas) aos planos Cu-O₂. Logo, os supercondutores de alta temperatura podem ser considerados como uma seqüência de camadas supercondutoras de Cu-O₂ separadas por camadas isolantes ou fracamente supercondutoras. A espessura das camadas isolantes, que varia de 8 Å para o YBCO a 12.3 Å para o Bi-2212, é muito maior que a espessura das camadas supercondutoras, que varia entre 3.1 a 3.4 Å para todos os cupratos.

As propriedades eletrônicas nos estados supercondutor e normal dependem fortemente da concentração de lacunas nos planos Cu-O₂, ou seja, do grau de dopagem do material, e são muito sensíveis à aplicação de pressão.

1.2.2.1 - A temperatura crítica

Nos supercondutores de alta temperatura, o comportamento da temperatura crítica com a concentração de lacunas p nos planos Cu-O₂ é descrito por uma função parabólica invertida, com a máxima temperatura crítica T_c^{\max} ocorrendo para uma concentração ótima p_{op} . Assim, amostras com uma concentração $p < p_{op}$ são ditas subdopadas, enquanto que amostras com uma concentração $p > p_{op}$ encontram-se sobredopadas. Os estados subdopados e sobredopados (referidos à dopagem ótima) são atingidos pela variação do conteúdo de oxigênio ou mediante substituição catiônica.

A temperatura crítica também varia com a pressão. Tradicionalmente esta é uma das primeiras propriedades medidas após a descoberta de uma nova família de supercondutores, como comprova o vasto volume de dados disponível na literatura^{18,19}. O comportamento da temperatura crítica em função da pressão fornece importantes informações sobre o mecanismo responsável pela supercondutividade, além de ser uma informação relevante do ponto de vista das aplicações industriais dos materiais supercondutores.

De acordo com a teoria BCS, o estado supercondutor depende das propriedades eletrônicas e fonônicas do material. Estas dependências estão expressas na equação para a temperatura crítica supercondutora :

$$k_B T_c = 1.14 \hbar \langle \omega \rangle e^{-1/VN(E_F)}, \quad (1.1)$$

onde $\langle \omega \rangle$ é a frequência média de fónons, V representa a interação atrativa elétron-fónon e $N(E_F)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi.

Exemplos de supercondutores BCS são os metais simples, para os quais tanto a resistividade no estado normal quanto a temperatura crítica diminuem com o aumento da pressão. A magnitude da variação de T_c , dT_c/dP , é pequena e negativa. No alumínio ($T_c = 1.14\text{K}$)²⁰, por exemplo, $dT_c/dP = -0.29\text{K GPa}^{-1}$. Nesses materiais, tanto V quanto $N(E_F)$ decrescem com o aumento da pressão, porém os efeitos associados às propriedades fonônicas são dominantes. Ou seja, o enfraquecimento da interação elétron-fónon com a pressão, mais do que a pequena variação induzida em $N(E_F)$, é o fator responsável pelo geralmente observado decréscimo de T_c sob pressão.

Nos cupratos supercondutores, porém, a pressão em geral induz um aumento da temperatura crítica, ao contrário do que ocorre na maioria dos supercondutores metálicos. A figura 1.4 mostra a dependência de T_c com P para um grande número de óxidos supercondutores²¹. Normalmente se observa que a temperatura crítica inicialmente aumenta com a pressão, atinge um valor máximo, e então decresce. No limite de baixas pressões, T_c varia linearmente com P . A pressão em que ocorre o máximo de temperatura crítica e a taxa de variação dT_c/dP dependem do material em questão, do seu grau de dopagem e mesmo da técnica de altas pressões utilizada, motivos pelos quais se observa a variedade de comportamentos mostrados na figura 1.4.

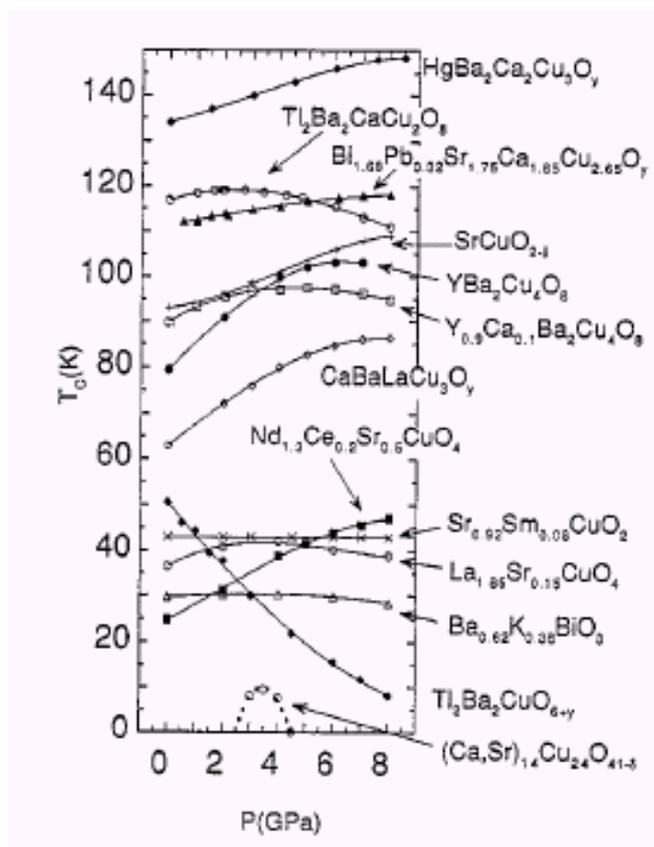


Figura 1.4 - Variação de T_c com a pressão para vários supercondutores de alta temperatura²¹.

Os primeiros estudos em altas pressões no YBCO foram realizados pelo mesmo grupo que descobriu o composto²². Neste caso, foi encontrado que T_c aumenta com a pressão a uma taxa $dT_c/dP \cong 1\text{K GPa}^{-1}$, ou seja, muito menor que a observada anteriormente no sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ⁵. Estudos posteriores^{23,24} mostraram que esta é a taxa típica para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com dopagem ótima. A variação, porém, torna-se significativamente maior com o decréscimo do conteúdo de oxigênio. Segundo o trabalho de Medvedeva e col.²⁴, $dT_c/dP = 10\text{K GPa}^{-1}$ para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$.

Dentre todos os cupratos de alta temperatura, o sistema à base de mercúrio é a família que apresenta o aumento mais impressionante de T_c com a aplicação de pressão. Os valores de temperatura crítica alcançados correspondem aos mais elevados já observados. A temperatura crítica do Hg-1201, Hg-1212 e Hg-1223 sob uma pressão de 30 GPa pode atingir 118, 154 e 164K, respectivamente. Estudos realizados em condições hidrostáticas revelaram que T_c aumenta linearmente com a pressão a uma taxa inicial $dT_c/dP = 1.7\text{K GPa}^{-1}$ para os três primeiros membros da série²⁵.

Atualmente acredita-se que a aplicação de pressão altera a concentração de lacunas nos planos de Cu-O₂ através da transferência de elétrons dos planos Cu-O₂ para as camadas reservatório de cargas, causando uma variação na temperatura crítica ^{26, 27}. Este modelo é conhecido por PICT (**P**ressure **I**nduced **C**harge **T**ransfer). Esta descrição é consistente com resultados de medidas de efeito Hall sob pressão ²⁸.

Porém, o aumento de T_c com a pressão não pode ser atribuído exclusivamente a um efeito do tipo transferência de cargas, já que mesmo em amostras com dopagem ótima é observado um incremento em T_c . Com base nessas evidências, estudos teóricos ^{29,30} e experimentais ^{31,32} normalmente argumentam em termos de dois mecanismos como sendo responsáveis pelo comportamento de T_c sob pressão. O primeiro consiste de uma contribuição devido à transferência de cargas induzida por pressão (PICT) e o segundo de uma variação intrínseca de T_c com a pressão (chamado de termo intrínseco) de origem desconhecida, mas provavelmente relacionado a mudanças estruturais. A dificuldade reside em definir a importância relativa de cada contribuição e em identificar a origem do efeito intrínseco associado ao mecanismo da supercondutividade. Wijngaarden e col. ³³ sustentam que a variação do parâmetro de rede c afetaria principalmente a dopagem, enquanto que a compressão dos parâmetros de rede a e b estaria relacionada ao termo intrínseco.

1.2.2.2 - O comportamento normal

Uma característica típica dos cupratos supercondutores é a forte anisotropia de suas propriedades de transporte como consequência da estrutura cristalina planar.

A resistividade ao longo do plano ab , ρ_{ab} , exibe um comportamento metálico ($d\rho_{ab}/dT > 0$) com a temperatura que se estende por vários graus acima de T_c . A dependência com a temperatura da componente perpendicular, ρ_c , é mais complicada e depende fortemente da dopagem. Em monocristais de YBa₂Cu₃O_{7- δ} otimamente dopados, a resistividade ρ_c exibe um comportamento linear até valores muito próximos de T_c . Nestes casos, a anisotropia na resistividade é da ordem de $\rho_c/\rho_{ab} \sim 30-75$ à temperatura ambiente. Para amostras levemente subdopadas, $\rho_c(T)$ diminui linearmente com a temperatura de forma análoga a ρ_{ab} . No entanto, conforme a temperatura diminui, esse decréscimo moderado é seguido por um aumento pronunciado, com a resistividade passando por um máximo e então

decrecendo abruptamente a zero quando a amostra transiciona ao estado supercondutor, como mostrado na figura 1.5³⁴.

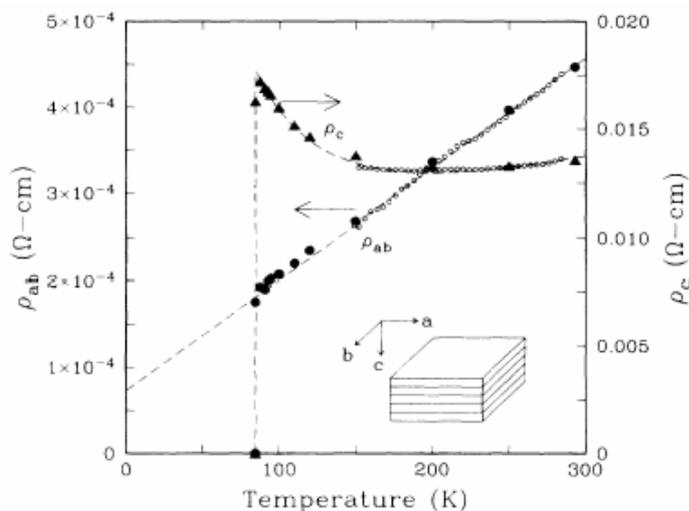


Figura 5.1 – Dependência com a temperatura da componente da resistividade elétrica paralela, ρ_{ab} , e perpendicular, ρ_c , aos planos de Cu-O_2 de um monocristal de YBCO³⁴.

A magnitude da anisotropia na resistividade e a dependência de ρ_c com a temperatura exibem uma grande diversidade de comportamentos entre os supercondutores de alta temperatura. Por exemplo, valores de ρ_c/ρ_{ab} da ordem de 10^5 são observados no Bi-2212³⁵. O grau de anisotropia é característico, portanto, de cada família de compostos e reflete o quão efetivamente os planos reservatórios de carga bloqueiam o movimento eletrônico coerente entre os planos Cu-O_2 .

A resistividade elétrica do estado normal também é afetada pela aplicação de pressão externa. Nos cupratos supercondutores, a resistividade decresce com o aumento da pressão com taxas entre -10% e $-20\% \text{GPa}^{-1}$. Todavia não se entende o forte efeito da pressão sobre a resistividade, uma vez que a natureza das propriedades de transporte nos supercondutores de alta temperatura ainda não é clara. Tozer e col.³⁶ notaram que a resistividade planar de um monocristal de YBCO diminui com o aumento da pressão mesmo quando a temperatura crítica decresce após ter atingido o seu máximo valor. Este experimento é ilustrativo de tantos outros¹⁹ que mostram não haver uma correlação clara entre o sinal das variações de T_c e da resistividade com a pressão, o qual sugere, segundo Schilling¹⁹, que as propriedades que definem o comportamento da resistividade no estado normal devem ser, em parte, distintas daquelas responsáveis pela supercondutividade.

Capítulo 2

As Flutuações Termodinâmicas

2.1 - Introdução

O estudo das propriedades termodinâmicas de um supercondutor é feito com base na teoria fenomenológica da supercondutividade, proposta por Ginzburg e Landau, e que deriva das idéias de Landau para as transições de fase de segunda ordem. Este é justamente o tema que será abordado na parte inicial deste capítulo, quando serão introduzidos os aspectos fundamentais da teoria e os resultados que dela emergem quando considerados os efeitos de flutuações Gaussianas. Será dada particular ênfase aos modelos teóricos que prevêem o comportamento crítico da condutividade elétrica nas proximidades da temperatura crítica.

Por razões que ficarão claras ao longo da nossa discussão, os efeitos de flutuações termodinâmicas são bastante pronunciados nos cupratos supercondutores. Com a aproximação à temperatura crítica, as pequenas flutuações supercondutoras, antes randômicas e isoladas, passam a interagir e se tornam correlacionadas. Como veremos mais adiante, esta mudança de comportamento ocorre em uma dada temperatura, definida pelo critério de Ginzburg, abaixo

da qual as propriedades termodinâmicas do supercondutor diferem fortemente do comportamento previsto pela teoria GL. Em um intervalo de temperaturas em torno de T_c , as aproximações do tipo campo-médio não são mais válidas. Os fenômenos que então se estabelecem são descritos com base em idéias como universalidade e hipótese de escala, que constituem a base da moderna teoria de fenômenos críticos.

2.2 - A Teoria Ginzburg-Landau

Landau foi o primeiro a perceber (1937)³⁷ que todas as transições de fase de segunda ordem têm um constituinte comum importante. As transições de fase de segunda ordem quebram simetria espontaneamente, e a simetria do sistema no estado ordenado (abaixo do ponto crítico) é menor que a simetria do estado desordenado. Para descrever tal fenômeno, Landau introduziu uma nova entidade – o parâmetro de ordem Ψ . Este parâmetro é igual a zero acima do ponto crítico, e assume um valor finito abaixo do ponto crítico. O parâmetro de ordem nem sempre é uma quantidade escalar, mas pode ser um vetor ou mesmo um tensor. No caso mais geral, pode ser considerado como uma quantidade macroscópica que apresenta n componentes.

O conceito de parâmetro de ordem Ψ permitiu a Landau escrever a energia livre de qualquer sistema nas proximidades do ponto crítico sob a forma de uma expansão em série de potências de Ψ . Uma representação particular desta expansão não depende da natureza das forças que atuam no sistema nem do caráter da transição de fase em questão. Ela é completamente definida pela simetria do sistema e pelo número de componentes do parâmetro de ordem.

Inspirados nas idéias de Landau para as transições de fase de 2^a ordem, Ginzburg e Landau³⁸ propuseram, em 1950, uma teoria fenomenológica da supercondutividade. O ponto fundamental da teoria Ginzburg-Landau (GL) é a identificação do parâmetro de ordem da transição supercondutora, que formalmente se assemelha a uma função de onda complexa Ψ do tipo:

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

O quadrado da magnitude do parâmetro de ordem é proporcional à densidade local de superelétrons, ou seja:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = n_s. \quad (2.2)$$

Em $T = T_c$, n_s decai a zero, negligenciando flutuações termodinâmicas.

Como a teoria GL se aplica à região de temperaturas próximas a T_c , $|\Psi|$ é pequeno, de forma que a densidade de energia livre no estado supercondutor, f_s , pode ser expandida em série de potências em $|\Psi|^2$:

$$f_s(|\Psi|, T) = f_N(T) + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^4 + \gamma|\nabla\Psi|^2 + \dots \quad (2.3)$$

Na equação acima, $f_N(T)$ se refere à densidade de energia livre no estado normal, e α, β, γ são parâmetros fenomenológicos. Termos ímpares não aparecem na expansão pois f deve ser real.

O poder da formulação acima descrita consiste em sua validade geral. Em princípio, cada sistema físico pode ser descrito por uma escolha apropriada dos coeficientes na expansão da energia livre (eq. 2.3), desde que considerado um número suficientemente grande de termos. Esta observação é válida para flutuações fracas e fortes. O caso de flutuações fracas pode ser tratado por teorias de campo-médio, uma vez que estas são apropriadas para a descrição de sistemas fracamente interagentes. Já no caso de flutuações fortes, as interações entre flutuações são importantes, o que significa que termos de mais alta ordem devem ser incluídos na expansão da energia livre.

2.2.1 - A Teoria Ginzburg-Landau na ausência de gradientes

Consideremos primeiramente o caso simples de um sistema homogêneo em que não há gradientes do parâmetro de ordem. Nesta situação, a expressão para a densidade de energia livre se reduz a:

$$f_s(|\Psi|, T) = f_N(T) + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\Psi|^4. \quad (2.4)$$

O estado de equilíbrio do sistema será dado, então, pela minimização do funcional energia livre, resultando nas seguintes soluções:

$$|\Psi|^2 = 0 \quad \text{e} \quad |\Psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (2.5)$$

Uma vez que o comportamento do supercondutor está sendo descrito nas vizinhanças imediatas de T_c , pode-se fazer a expansão dos coeficientes:

$$\begin{aligned} \alpha(T) &= a + \alpha_0(T - T_c) + \dots \\ \beta(T) &= \beta_0 + b(T - T_c) + \dots \\ \gamma(T) &= \gamma_0 + g(T - T_c) + \dots, \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, a, b$ e g são constantes.

A solução procurada é aquela que fornece $\Psi = 0$ para $T > T_c$ e $\Psi \neq 0$ para $T < T_c$. Logo, $(-\alpha/\beta)$ deve ser positivo abaixo de T_c , nulo em $T = T_c$ e negativo (não-físico) acima de T_c . Para que isso ocorra, deve-se ter $a = 0, \alpha_0 \neq 0$ e $\beta_0 \neq 0$. Portanto, na ausência de gradientes, a expansão (2.4) pode ser reescrita como:

$$f_S - f_N = \alpha_0(T - T_c)|\Psi|^2 + \frac{\beta_0}{2}|\Psi|^4. \quad (2.7)$$

O comportamento de $\Delta f = f_S - f_N$ está esquematizado na figura 2.1. Os estados de equilíbrio correspondem, portanto, a:

$$\begin{aligned} \Psi_0 &= 0 && \text{(para } T > T_c) \\ |\Psi_0|^2 &= -\frac{\alpha_0}{\beta_0}(T - T_c) && \text{(para } T < T_c). \end{aligned} \quad (2.8)$$

E as correspondentes densidades de energia livre de equilíbrio serão:

$$f_S = f_N \quad (\text{para } T > T_c) \tag{2.9}$$

$$f_S = f_N - \frac{\alpha_0^2}{2\beta_0}(T - T_c)^2 \quad (\text{para } T < T_c).$$

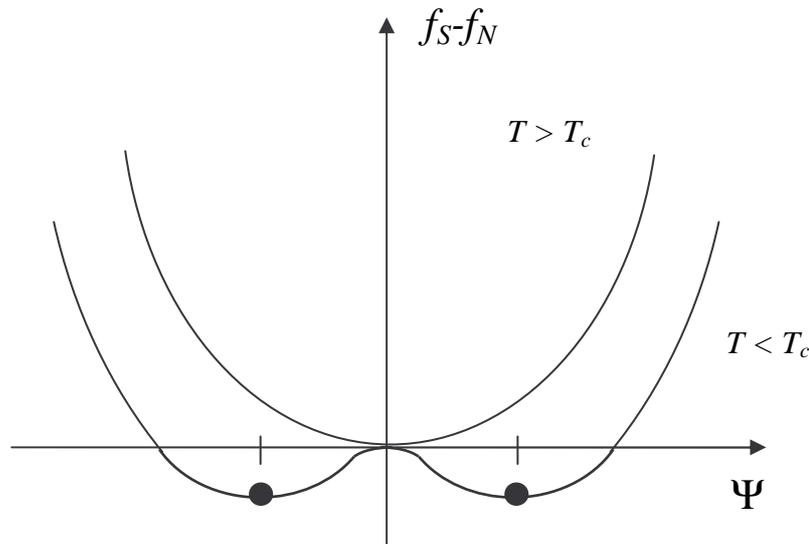


Figura 2.1 - Densidade de energia livre em função do parâmetro de ordem para $T > T_c$ e $T < T_c$.

Mesmo esta formulação simples da teoria contém as características essenciais da transição supercondutora. Por exemplo, a partir da expressão para a energia livre é possível calcular a entropia., já que $s = -\partial f / \partial T$. Logo, a diferença entre as densidades de entropia será dada por:

$$s_S - s_N = -\frac{\alpha_0^2}{\beta_0}(T_c - T). \tag{2.10}$$

O resultado acima indica que a existência de um parâmetro de ordem não-nulo no estado supercondutor efetivamente produz uma diminuição na entropia do sistema. Porém, não ocorre descontinuidade na entropia em $T = T_c$ e, portanto, não há calor latente, caracterizando, assim, uma transição de fase de 2ª ordem.

Contudo, o calor específico, $c = T(\partial s / \partial T)$, exibirá uma descontinuidade em $T = T_c$ dada por:

$$c_S - c_N = \delta c = \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} T_c. \quad (2.11)$$

2.2.2 - A Teoria Ginzburg-Landau com variações espaciais do parâmetro de ordem e na presença de campo magnético aplicado

Uma importante generalização do tratamento acima descrito é a consideração de variações espaciais do parâmetro de ordem. Estas variações surgem, por exemplo, na presença de uma corrente no supercondutor. Neste caso, é necessário considerar o termo proporcional a $|\nabla\Psi|^2$ na expressão (2.3) para a densidade de energia livre. O coeficiente γ que acompanha este termo não deve mudar de sinal, já que sempre há um custo energético para alterar espacialmente o parâmetro de ordem. A escolha adequada é, portanto, $\gamma = \gamma_0$, onde, como proposto por Ginzburg-Landau:

$$\gamma_0 = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \quad (2.12)$$

onde m^* é a massa das superpartículas. Desde a teoria BCS, sabe-se que $m^* = 2m_e$ é a massa do par de Cooper.

A consideração de efeitos magnéticos na expressão (2.3) para a densidade de energia livre é feita pela substituição:

$$\frac{\hbar}{i} \nabla \rightarrow \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \vec{A}, \quad (2.13)$$

onde $e^* = 2e$ é a carga de um par de Cooper, e \vec{A} é o potencial vetor associado à indução magnética através de:

$$\vec{B}(\vec{r}) = \nabla \times \vec{A}(\vec{r}). \quad (2.14)$$

Deve-se cuidar para que a teoria seja invariante frente a uma transformação de calibre do potencial vetor, $\vec{A} \rightarrow \vec{A} + \nabla\phi$. Desta forma, a expressão para a densidade de energia livre no estado supercondutor assume, finalmente, a seguinte forma:

$$f_S(|\Psi|, T, \vec{B}) = f_N(T) + \alpha|\Psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \Psi \right|^2 + \frac{\vec{B}^2}{8\pi}. \quad (2.15)$$

Em 1959, Gor'kov³⁹ mostrou que a teoria GL é uma forma limite da teoria BCS quando esta é generalizada de modo a tratar situações com variações espaciais. Gor'kov demonstrou que, nas vizinhanças da transição, $\Psi \propto \Delta(\vec{r})$, onde Δ é o gap de energia BCS, e que Ψ pode ser pensada como a função de onda macroscópica que descreve o centro de massa de um par de Cooper.

A teoria GL revela-se particularmente adequada ao tratamento de situações espacialmente inhomogêneas, sendo extensivamente utilizada na análise das propriedades de supercondutores na presença de campo magnético, nos quais as inhomogeneidades espaciais decorrem da penetração do campo, seja no estado intermediário de supercondutores do tipo I, seja no estado misto de supercondutores do tipo II.

2.2.3 - As flutuações Gaussianas

Como estamos interessados aqui em tratar os efeitos de flutuações acima de T_c , $|\Psi|^2$ é pequeno (exceto na estreita região crítica muito próxima à T_c). Isso nos permite desprezar o termo $|\Psi|^4$ na expansão (2.15). Além disso, é possível ignorar a diferença entre as densidades de energia magnética entre os estados supercondutor e normal. Logo, a expressão da energia livre GL na presença de campo magnético se reduz a:

$$f_S - f_N = \alpha|\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \vec{A} \right) \Psi \right|^2. \quad (2.16)$$

No caso em que o campo é nulo ($\vec{A} = 0$), é apropriado expandir $\Psi(\vec{r})$ em uma série de Fourier (autofunções de uma partícula livre):

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} \Psi_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (2.17)$$

de forma que a energia livre por unidade de volume pode ser reescrita como:

$$f_S - f_N = \sum_{\vec{k}} \left(\alpha + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) |\Psi_{\vec{k}}|^2. \quad (2.18)$$

Poderíamos assim calcular a média termodinâmica de $|\Psi|^2$, ou de qualquer outra função do parâmetro de ordem independente do tempo, pela integração sobre todos os valores possíveis de $\Psi_{\vec{k}}$ usando a expressão (2.18) para a energia livre de GL no fator de Boltzmann. Este cálculo fornece o seguinte resultado:

$$\langle |\Psi_{\vec{k}}|^2 \rangle = k_B T / \alpha (1 + k^2 \xi^2). \quad (2.19)$$

Nesta expressão, introduzimos o comprimento de coerência de GL definido por:

$$\xi(T) \equiv \left(\frac{\hbar^2}{m^* |\alpha|} \right)^{1/2} = \xi(0) |\varepsilon|^{-1/2}, \quad (2.20)$$

onde $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$.

O significado físico de ξ fica claro ao se considerar a função de correlação espacial do parâmetro de ordem:

$$g(\vec{r}, \vec{r}') \equiv \langle \Psi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}') \rangle, \quad (2.21)$$

que depende somente da coordenada relativa $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r}'$ para um meio homogêneo. Neste caso, a função de correlação se reduz a:

$$g(\vec{R}) = \sum_{\vec{k}} \langle |\Psi_{\vec{k}}|^2 \rangle \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}). \quad (2.22)$$

Substituindo (2.19) na expressão (2.22), e convertendo a soma em \vec{k} numa integral $\int d^3 \vec{k} / (2\pi)^3$ obtemos:

$$g(R) = \frac{m^* k_B T}{2\pi \hbar} \frac{\exp(-R/\xi(T))}{R}. \quad (2.23)$$

Ou seja, no regime de flutuações acima de T_c , o comportamento Lorentziano de $\langle |\Psi_{\vec{k}}|^2 \rangle$ no espaço \vec{k} corresponde a uma correlação exponencial decrescente de Ψ no espaço real, ao longo da escala de comprimento característica $\xi(T)$. Isto sugere uma descrição simples em que as flutuações no parâmetro de ordem podem ser visualizadas como gotas supercondutoras evanescentes de raio $\sim \xi(T)$.

Podemos ainda calcular a probabilidade ω de ocorrência de uma dada flutuação do parâmetro de ordem Ψ com respeito ao seu valor de equilíbrio termodinâmico Ψ_0 à uma dada temperatura T :

$$\omega\{\Psi(\vec{r})\} \propto \exp\left\{\frac{F\{\Psi(\vec{r})\} - F\{\Psi_0\}}{k_B T}\right\}, \quad (2.24)$$

onde F é a energia livre total.

Supondo que a dependência funcional da energia livre com o parâmetro de ordem limita-se ao termo quadrático em $|\Psi|^2$, encontramos que a probabilidade de ocorrer um certo valor $\Psi_{\vec{k}}$ é dada por:

$$\omega(\Psi_{\vec{k}}) \propto \exp\left(\frac{-|\Psi_{\vec{k}}|^2}{2\langle |\Psi_{\vec{k}}|^2 \rangle}\right). \quad (2.25)$$

Logo, a distribuição de probabilidade das amplitudes de Fourier $\Psi_{\vec{k}}$ segue uma distribuição Gaussiana. Por este motivo, costuma-se dizer que as pequenas flutuações individuais obtidas no contexto da teoria GL são flutuações Gaussianas.

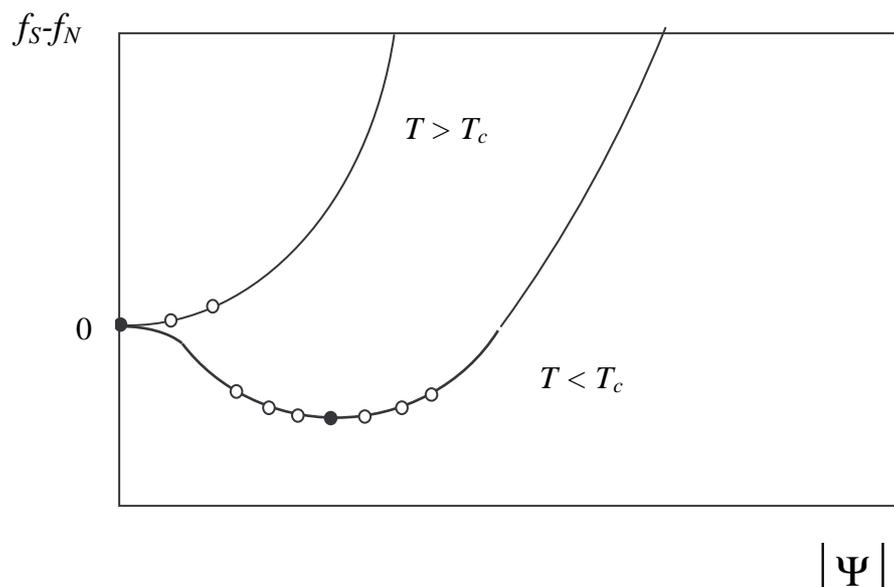


Figura 2.2 - Densidade de energia livre em função da magnitude do parâmetro de ordem para $T > T_c$ e $T < T_c$. Os círculos cheios correspondem aos valores de equilíbrio termodinâmico; os círculos abertos indicam outros valores próximos que também são prováveis⁴⁰.

No caso de campo magnético aplicado, o caráter das correlações é alterado, e a expansão em termos de ondas planas, equação (2.17), não é mais apropriada. O campo magnético tende a diminuir o tamanho característico das flutuações Gaussianas e sua dimensão efetiva, tendendo a estabilizar um estado de nível de Landau mais baixo (*lowest Landau level*) em campos elevados, ou em pequenas temperaturas reduzidas, sendo que uma flutuação típica nunca engloba mais que um quantum de fluxo Φ_0 .

2.2.4 - O critério de Ginzburg

A aproximação de flutuações Gaussianas derivada da teoria GL, e que limita a expansão da energia livre ao termo quadrático no parâmetro de ordem, não leva em conta o efeito de correlações e, portanto, não fornece o comportamento crítico correto nas vizinhanças imediatas de T_c . O critério em geral adotado para definir o limite de aplicabilidade da teoria GL é derivado da condição que implica na igualdade das flutuações do parâmetro de ordem

com o próprio Ψ . Este é o chamado critério de Ginzburg⁴¹. Supõe-se, então, que a teoria GL é válida se:

$$\langle (\delta\Psi)^2 \rangle \leq \langle |\Psi|^2 \rangle. \quad (2.26)$$

Esta desigualdade permite a obtenção de uma temperatura reduzida limite, ε_G , dada por:

$$\varepsilon_G = \left[\frac{k_B}{8\pi^2(\delta c)\xi^3(0)} \right]^2, \quad (2.27)$$

onde $\varepsilon_G = \left| \frac{T_G - T_c}{T_c} \right|$ define a temperatura limite T_G , abaixo da qual cessa a validade da teoria GL, e δc é dado pela eq. (2.11). O intervalo genuinamente crítico é então definido por:

$$\varepsilon \leq \varepsilon_G. \quad (2.28)$$

A temperatura reduzida ε_G é também denominada de número de Ginzburg.

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

2.3 - As Flutuações Termodinâmicas na Condutividade Elétrica acima de T_c

Os efeitos de flutuações termodinâmicas nos cupratos de alta temperatura crítica têm sido extensivamente estudados nas propriedades de equilíbrio, tais como o calor específico^{42,43} e a susceptibilidade magnética⁴⁴, como também nas propriedades de transporte^{45,46}. Ao contrário dos materiais supercondutores convencionais, em que a temperatura crítica T_c separa abruptamente as fases supercondutora e normal, a transição resistiva nos supercondutores de alta temperatura se revela muito mais arredondada. A formação de pares de Cooper acima da temperatura crítica (flutuações supercondutoras)

provoca efeitos precursores da fase supercondutora quando o sistema ainda se encontra na fase normal ($T > T_c$).

2.3.1 - A paracondutividade

Apesar de seu tempo de vida finito, um número não-nulo de pares de Cooper (este número depende da proximidade à temperatura crítica) está sempre presente no estado normal. No caso particular da condutividade, costuma-se dizer que, acima de T_c , devido à presença de pares de Cooper evanescentes, surge um novo canal não-dissipativo de transporte de carga que se manifesta como um excesso de condutividade, $\Delta\sigma$, também denominado paracondutividade.

As flutuações supercondutoras acima de T_c podem contribuir de três formas distintas à paracondutividade. A contribuição mais importante advém da aceleração direta das flutuações supercondutoras, tal como proposto por Aslamazov e Larkin ⁴⁷. Embora os resultados encontrados por Aslamazov e Larkin derivem de um tratamento microscópico, veremos a seguir que é possível reproduzi-los a partir da teoria Ginzburg-Landau dependente do tempo.

Além desta contribuição direta à paracondutividade, outras duas são previstas. Uma delas resulta da redução da densidade de portadores normais devido à formação de pares de Cooper na fase normal, dando origem a uma contribuição negativa ⁴⁸. A segunda, proposta por Maki e Thompson ⁴⁹, fornece uma contribuição adicional positiva à paracondutividade. Esta contribuição indireta está associada ao aumento da condutividade no estado normal por flutuações supercondutoras na presença de efeitos de quebra de pares. Segundo observações experimentais ⁵⁰, a contribuição indireta de MT é pouco relevante para descrever a paracondutividade de sistemas de alta temperatura crítica.

2.3.1.1 - A contribuição de Aslamazov-Larkin

Consideremos o excesso de condutividade devido à aceleração direta dos pares de Cooper criados por flutuações acima de T_c . Na ausência de tais flutuações, a condutividade normal é dada por:

$$\sigma_n = \frac{ne^2}{m} \tau, \quad (2.29)$$

onde τ é o tempo de relaxação médio dos elétrons normais nas propriedades de transporte, e n é a densidade eletrônica por unidade de volume. Por analogia, podemos esperar que as flutuações supercondutoras contribuam com um termo adicional:

$$\Delta\sigma = (e^*/m^*) \sum_{\vec{k}} \langle |\Psi_{\vec{k}}|^2 \rangle \tau_{\vec{k}}/2, \quad (2.30)$$

onde $\tau_{\vec{k}}$ é o tempo de relaxação de uma dada componente de Fourier de uma flutuação supercondutora. O fator 2 na equação reflete o fato de que $\langle |\Psi_{\vec{k}}|^2 \rangle$ relaxa duas vezes mais rápido que $\Psi_{\vec{k}}$. A expressão para $\tau_{\vec{k}}$ prevista pela teoria Ginzburg-Landau dependente do tempo⁴⁰ é:

$$\tau_{\vec{k}} = \frac{\hbar\gamma}{\alpha} \frac{1}{(1+k^2\xi^2)}. \quad (2.31)$$

A soma sobre \vec{k} pode ser convertida em uma integral apropriada dependendo da dimensionalidade da amostra:

$$\begin{aligned} \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} &\rightarrow \text{materiais (3D)} \\ \frac{1}{l} \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} &\rightarrow \text{filmes finos (2D) - (espessura } l \ll \xi) \\ \frac{1}{S} \int \frac{dk}{2\pi} &\rightarrow \text{filamentos (1D) - (seção transversal } S \ll \xi^2) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Resolvendo as integrais acima obtém-se os resultados inicialmente derivados da teoria microscópica por Aslamazov e Larkin (AL)⁴⁷:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma_{AL}^{(3D)} &= \frac{e^2}{32\hbar} \frac{1}{\xi(0)} \epsilon^{-1/2} \\ \Delta\sigma_{AL}^{(2D)} &= \frac{e^2}{16\hbar} \frac{1}{l} \epsilon^{-1} \\ \Delta\sigma_{AL}^{(1D)} &= \frac{\pi}{16} \frac{e^2 \xi(0)}{\hbar S} \epsilon^{-3/2}, \end{aligned} \quad (2.33)$$

para sistemas tri, bi e unidimensionais, respectivamente. Nas expressões acima, $\xi(0)$ é a amplitude do comprimento de coerência GL, $\xi = \xi(0)\varepsilon^{-1/2}$, $\varepsilon = (T - T_c)/T_c$ é a temperatura reduzida, l é a espessura do filme, e S é a área da seção transversal do filamento.

Uma inspeção dos resultados acima nos permite concluir que o excesso de condutividade diverge com uma lei de potência:

$$\Delta\sigma \propto \varepsilon^{-\lambda} \quad (2.34)$$

onde λ é o expoente crítico da paracondutividade. Note-se que:

$$\lambda = 2 - \frac{d}{2} \quad (2.35)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema. Ou seja, o expoente para a paracondutividade depende somente da dimensionalidade efetiva do espectro de flutuações. Além disso, a amplitude das flutuações depende dos parâmetros microscópicos do sistema.

2.3.1.2 - O modelo de Lawrence-Doniach

No caso de sistemas com anisotropia planar, ocorre um *crossover* de um comportamento efetivamente *bidimensional* em temperaturas distantes de T_c para um comportamento tridimensional à medida que a temperatura se aproxima de T_c . Este efeito foi tratado por Lawrence e Doniach (LD) ⁵¹ que modelizaram os supercondutores com forte anisotropia planar como uma seqüência de planos supercondutores *2D* fracamente acoplados por tunelamento Josephson. O excesso de condutividade no modelo LD é dado por:

$$\Delta\sigma_{LD} = \frac{e^2}{16\hbar l \varepsilon} \left[1 + \left(\frac{2\xi_c(0)}{l} \right)^2 \varepsilon^{-1} \right]^{-1/2}. \quad (2.36)$$

A equação acima se reduz à forma AL-*2D* para grandes valores de temperatura reduzida ($T \gg T_c$), quando $\xi_c(T)$ é menor que o espaçamento entre planos, l . Nas proximidades de T_c , ou seja, para pequenos valores de ε , $\xi_c(T)$ pode ser maior que l . Neste

caso, a expressão LD se reduz ao resultado AL-3D onde, porém, $\xi(0)$ é substituído por $\xi_c(0)$. O *crossover* 2D-3D ocorre a uma temperatura:

$$T^* = T_c \left[1 + (2\xi_c(0)/l)^2 \right]. \quad (2.37)$$

2.3.1.3 - As flutuações críticas

À medida que nos aproximamos de uma transição de fase contínua pela variação da temperatura, fenômenos marcantes, os chamados fenômenos críticos, são observados. O comprimento de coerência ξ diverge com a aproximação à temperatura crítica de acordo com uma lei de potência caracterizada pelo expoente crítico ν :

$$\xi \propto \varepsilon^{-\nu}. \quad (2.38)$$

Suficientemente próximo à temperatura crítica, o comprimento de coerência inevitavelmente excede qualquer escala característica no sistema flutuante. As flutuações na nova fase que se forma tornam-se correlacionadas em regiões muito grandes. Nesta situação, o sistema não mais pode ser dividido em subsistemas estatisticamente independentes. Portanto, na região crítica definida pelo critério de Ginzburg, a descrição pelos métodos tradicionais, que supõem flutuações não-interagentes, falha e aproximações não-perturbativas devem ser aplicadas.

Na região genuinamente crítica, o comprimento de coerência torna-se a única escala característica para o sistema flutuante e sua divergência no ponto crítico conduz a um comportamento singular de todas as funções termodinâmicas. Quantidades físicas mensuráveis exibem um comportamento singular caracterizado por um dado expoente crítico. Assim, costuma-se dizer que transições de fase que compartilham o mesmo conjunto de expoentes críticos pertencem à mesma classe de universalidade. Mais do que isso, esses sistemas exibem a mesma dimensionalidade espacial e o mesmo número de componentes do parâmetro de ordem.

Evidentemente essas singularidades também se manifestam nas distintas propriedades dinâmicas do sistema. Neste caso, o estudo do comportamento genuinamente crítico é feito com a teoria de *scaling* dinâmico⁵² e suas extensões, como o grupo de renormalização. Na região crítica, a teoria de *scaling* prevê que a paracondutividade diverge em T_c como:

$$\Delta\sigma \sim \varepsilon^{-\nu(2+z-d-\eta)}, \quad (2.39)$$

onde z é o chamado expoente crítico dinâmico, d é a dimensionalidade do sistema, e η é o expoente crítico relacionado à função de correlação para o parâmetro de ordem, eq. (2.23). O valor deste expoente é zero na teoria GL.

Observe que a divergência tipo Gaussiana, tal como proposto por Aslamazov e Larkin, é reproduzida quando $\nu = 1/2$, $z = 2$ e $\eta = 0$. O valor $z = 2$ é característico da teoria GL dependente do tempo.

No interior da região crítica as propriedades termodinâmicas de um supercondutor diferem consideravelmente das previsões tipo campo-médio. Um número crescente de trabalhos indica que a transição de fase nos supercondutores de alta temperatura é descrita pelo modelo 3D-XY^{53,54}, para o qual se calcula $\nu \cong 0.67$. O modelo XY descreve transições de fase com um parâmetro de ordem complexo, ou seja, com duas componentes independentes. Neste caso, as flutuações da fase do parâmetro de ordem são dominantes, ao contrário do comportamento tipo campo-médio, para o qual as pequenas flutuações da amplitude do parâmetro de ordem são as mais relevantes.

De acordo com Lobb⁵⁵, é possível definir dois regimes na região crítica descrita pelo modelo 3D-XY. O chamado regime estático, onde $\nu = 0.67$, porém z e η conservam seus valores de campo médio, e no qual pode-se prever que:

$$\lambda = 0.67. \quad (2.40)$$

Em temperaturas reduzidas ainda menores, deve ocorrer um *crossover* para um regime dinâmico em que $z = 3/2$, segundo o modelo-E da teoria de scaling dinâmico de Hohenberg e Halperin. No modelo 3D-XY, cálculos com o grupo de renormalização indicam que $\eta = 0.03$ ⁵⁶. Neste caso, o valor previsto para o expoente crítico no regime dinâmico é:

$$\lambda = 0.32. \quad (2.41)$$

Devido à presença de desordem, um material somente é homogêneo ao longo de uma escala finita de comprimento L . Neste caso, o comprimento de correlação $\xi(T) \propto \varepsilon^{-\nu}$ não pode exceder o comprimento L à medida que $\varepsilon \rightarrow 0$, e a transição exibe efeitos de arredondamento, muitas vezes dificultando a observação do comportamento crítico assintótico. Nos materiais supercondutores de alta temperatura, os efeitos de tamanho finito

são particularmente pronunciados em amostras cerâmicas, onde L é o tamanho característico dos grãos.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

3.1 - Introdução

O presente trabalho propõe um estudo dos efeitos de pressão sobre as flutuações supercondutoras na condutividade elétrica em diversos cupratos supercondutores. Para tanto, foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura sob condições de pressão hidrostática aplicada. Foram investigados um monocristal e duas amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e dois policristais de composição $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ e $\text{Hg}_{0.75}\text{Re}_{0.25}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. A síntese das amostras e o preparo dos contatos elétricos apropriados para as medidas de resistividade serão descritos na seção 3.2.

Condições de pressão hidrostática são normalmente estabelecidas numa cela de altas pressões do tipo pistão-cilindro. Neste caso, a pressão é transmitida por um líquido que comprime a amostra sem deformá-la plasticamente. O meio transmissor usado deve permanecer fluido à temperatura em que é feita a mudança de pressão. Isto se dá, em geral, à temperatura ambiente. Este dispositivo, associado a um sistema de criogenia, permite realizar

medidas de transporte em altas pressões e baixas temperaturas. Esta última, aliás, é condição essencial para qualquer experimento que se proponha a investigar a transição supercondutora.

A técnica acima descrita foi implementada no Laboratório de Resistividade do IF-UFRGS como parte do presente trabalho de doutorado. O equipamento experimental, que será descrito na seção 3.3, é constituído essencialmente de uma cela de altas pressões, de um criostato, e do aparato eletrônico necessário às medidas de resistividade elétrica.

Dentre as montagens executadas para a implementação da técnica constam a confecção de peças para o funcionamento da cela de pressão, a montagem da cana de medidas, a colocação em operação do criostato, e a adaptação de diferentes dispositivos à cela de pressão e à cana de medidas, entre eles um sensor de temperatura, um aquecedor externo, e uma régua com os terminais para a fiação. Alguns detalhes relativos à técnica serão comentados ao longo do capítulo. A seção 3.4 é dedicada à descrição do procedimento de medida.

3.2 – As amostras investigadas

3.2.1 – O monocristal de YBCO

O monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ foi sintetizado e cedido pelo Dr. Pascal Lejay do Centre des Recherches sur les Très Basses Températures, do C.N.R.S de Grenoble. Esta amostra foi crescida de acordo com o método de fluxo⁵⁷. A síntese partiu da mistura de pós de alta pureza de Y_2O_3 (99,99%), CuO (99,999%) e BaCO_3 (99,999%). Os cristais são crescidos num fluxo de BaCuO_2 e CuO , em cadinho de ouro.

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

3.2.2 – A amostra texturizada de YBCO

A amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ investigada neste trabalho foi preparada segundo o método da semente⁵⁸ pelos Drs. Pedro Rodrigues Júnior e Fábio Teixeira Dias, no Instituto de Ciência dos Materiais em Barcelona. Esta é uma técnica de texturização por fusão

direcional, na qual foi empregada uma pequena semente monocristalina de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para induzir o crescimento direcional dos cristalitos.

A amostra precursora foi preparada a partir da mistura e sinterização das fases $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) e Y_2BaCuO_5 (Y211) nas seguintes proporções:

$$[83\% \text{ de Y123} + 17\% \text{ de Y211}] + 1\% \text{ wt CeO}_2.$$

As porcentagens são calculadas em relação à massa da amostra. A adição de CeO_2 limita o crescimento das partículas de Y211. Depois de macerada por 8 horas num moinho de bolas, a mistura foi prensada na forma de um pequeno cilindro com diâmetro de 15 mm e sinterizada numa temperatura de 950 °C por 24 horas. Em seguida, a amostra foi submetida ao processo de texturização propriamente dito, cujo tratamento térmico está esquematizado na figura 3.1.

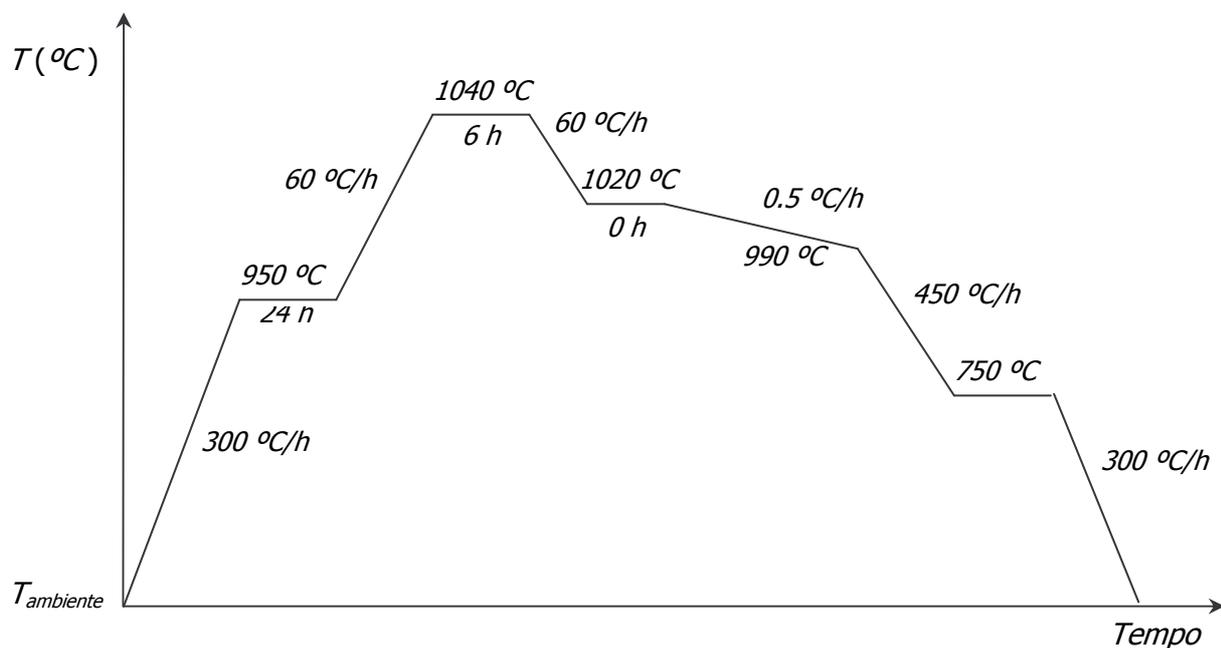


Figura 3.1 - Tratamento térmico aplicado para o crescimento da amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a partir do método da semente.

A fase Y123 pré-sinterizada foi aquecida acima de sua temperatura peritética, ou temperatura de fusão parcial, que é aproximadamente 1010°C ao ar. Acima desta temperatura, a fase Y123 decompõe-se numa fase líquida e numa fase sólida de estequiometria Y_2BaCuO_5 (Y211). Após, a fusão semi-sólida foi resfriada lentamente (0.5 °C/h) até 990 °C. Neste intervalo de temperatura ocorre a formação dos grãos orientados da fase Y123. A semente, no caso o monocristal de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, é colocada sobre a amostra precursora de forma que seu eixo-*c* fique perpendicular à superfície da amostra, induzindo o crescimento orientado. A microestrutura resultante consiste de longos grãos da fase Y123 com alto grau de alinhamento em quase toda a extensão da amostra, com inclusões de pequeno tamanho da fase Y211 distribuídas em toda a matriz supercondutora.

Ao final, a amostra passou por um tratamento de oxigenação de 5 dias em fluxo contínuo de oxigênio numa temperatura de 420 °C. Medidas do momento magnético em função da temperatura indicaram que a amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresenta um conteúdo final de 26.5 % em peso da fase Y211.

3.2.3 – As cerâmicas de Hg(Re)-1223

As duas amostras policristalinas de composição $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg(Re)-1223), onde $x = 0.18$ e 0.25 , foram preparadas e cedidas pelos Drs. Marco T. D. Orlando, do Departamento de Física da UFES, e Agusti Sin, do Instituto de Ciência de Materiais em Barcelona. As amostras foram sintetizadas segundo a técnica de reação em tubo de quartzo selado⁵⁹. A substituição parcial de Hg por Re permite a preparação da fase correspondente ao terceiro membro da família do mercúrio em condições normais de pressão sem degradar as propriedades supercondutoras⁶⁰.

A primeira etapa da síntese envolveu a preparação do precursor, $\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, a partir de uma mistura de quantidades estequiométricas de $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ e ReO_2 . A mistura foi aquecida até 930°C e mantida nesta temperatura por 10h. O precursor resultante foi posteriormente tratado num fluxo de gás composto por Ar (90%) e O_2 (10%).

A segunda etapa compreendeu a síntese da fase $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ a partir de uma mistura estequiométrica de (1-x) HgO e $\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. Depois de homogeneizada, a mistura foi prensada na forma de uma pequena barra. Em seguida, a barra foi introduzida num

tubo de quartzo e este selado em vácuo. A amostra encapsulada foi então submetida ao tratamento térmico descrito na figura 3.2.

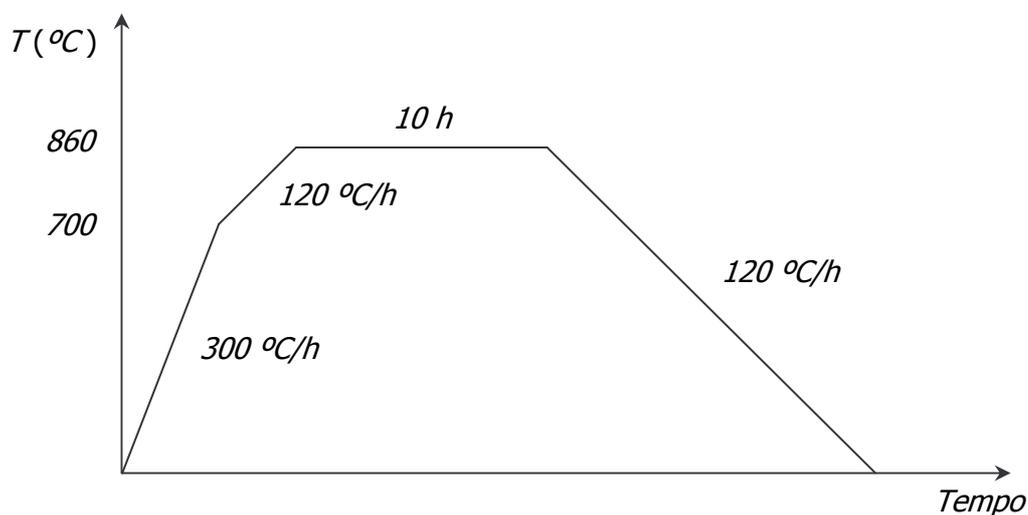


Figura 3.2 - Tratamento térmico utilizado para a síntese das amostras policristalinas de composição $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ (onde $x = 0.18$ e 0.25).

3.2.4 - A preparação dos contatos elétricos

Para as medidas de resistividade elétrica, foram primeiramente preparadas quatro estreitas faixas condutoras dispostas paralelamente sobre a superfície da amostra. A figura 3.3 mostra a configuração dos contatos elétricos para as medidas de resistividade. A corrente é injetada através dos terminais 1 e 4, e a leitura da tensão da amostra é feita nos terminais 2 e 3.

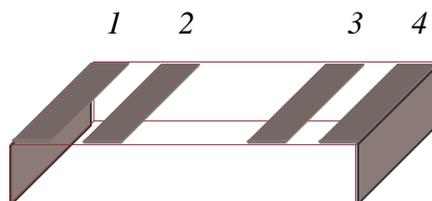


Figura 3.3 - Configuração dos contatos elétricos para as medidas de resistividade. A corrente é injetada através dos terminais 1 e 4, e a leitura da tensão na amostra é feita nos terminais 2 e 3.

Inicialmente foi realizada uma limpeza da superfície da amostra com etanol para remoção de possíveis resíduos. Em seguida, as quatro faixas foram pintadas com epóxi de prata e curadas numa temperatura de 300 °C por 20 minutos. Este procedimento propicia uma melhor adesão da epóxi à superfície da amostra, reduzindo a resistência de contato. No caso das amostras cerâmicas de Hg(Re)-1223, foi utilizada a técnica de deposição de filmes finos de ouro pelo método de sputtering para a confecção das faixas. Para tal, uma máscara foi elaborada de acordo com a disposição dos contatos mostrada na figura 3.3, e colocada sobre uma das faces da amostra.

Num segundo momento, fios de cobre de diâmetro $\phi = 35 \mu m$ foram fixados às faixas com uma camada adicional de epóxi de prata. Em seguida, amostra e contatos foram levados ao forno e mantidos a 300 °C por 20 minutos para a cura da epóxi.

3.3 – O equipamento experimental

3.3.1 - A cela de altas pressões

As medidas de transporte eletrônico sob pressão foram realizadas numa cela de altas pressões do tipo pistão-cilindro, cedida pelo Dr. Hortêncio A. Borges, professor do Departamento de Física da PUC-RJ.

A figura 3.4 é um desenho ilustrativo da cela de Cu-Be, a qual é mostrada em corte longitudinal. Os detalhes do interior da cela, assim como as peças internas e externas, são visíveis na mesma figura.

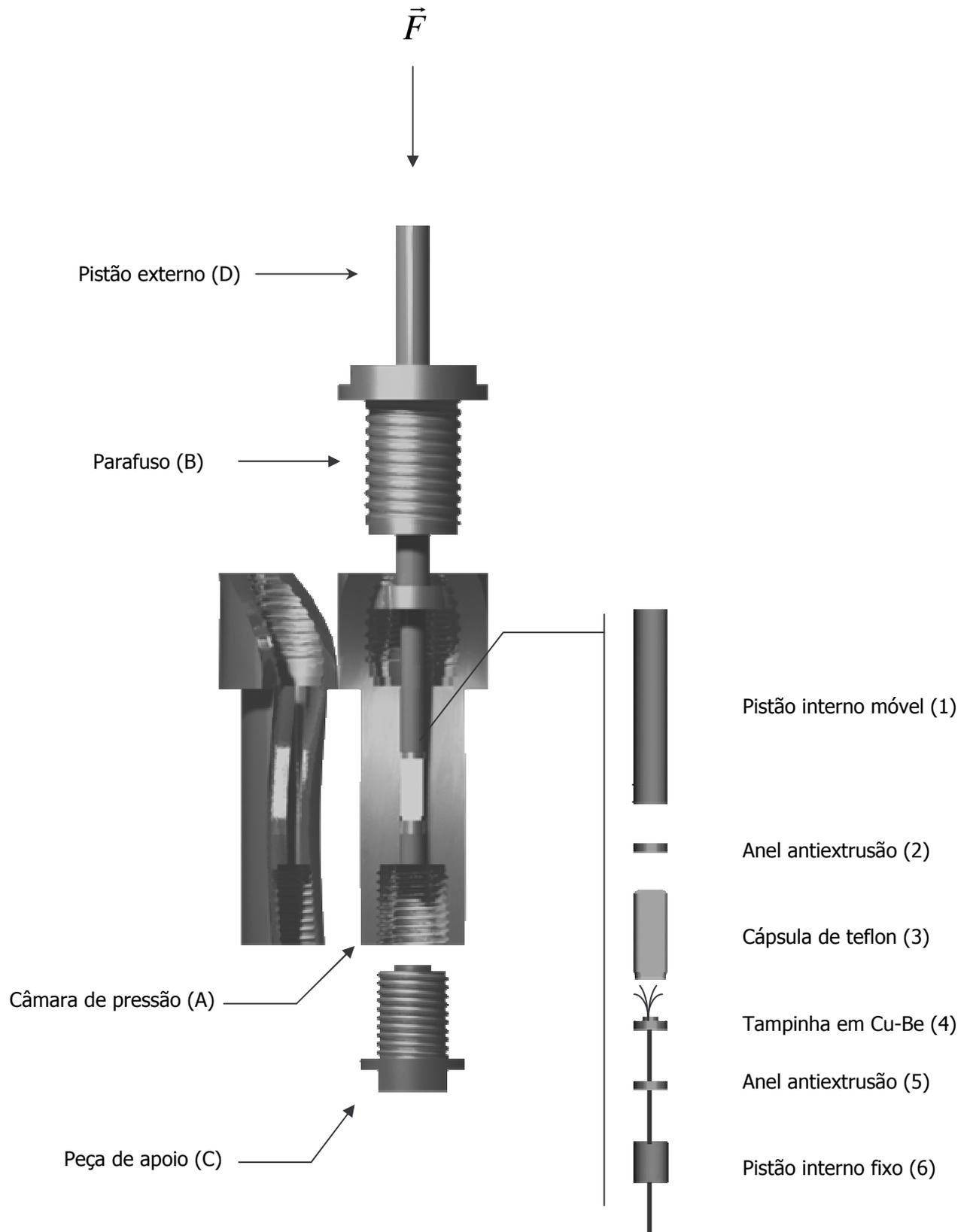


Figura 3.4 - Desenho ilustrativo da cela de altas-pressões empregada nas medidas de transporte em condições de pressão hidrostática aplicada. O desenho ampliado à direita mostra os elementos internos da câmara de pressão.

Confeccionada em cobre-berílio (Cu-Be), esta cela foi concebida para comportar valores de pressão da ordem de 1.8 GPa⁶¹. O corpo da cela é constituído de três componentes principais: (A) uma câmara de pressão cilíndrica, no interior da qual é instalada a amostra e os elementos internos; (B) um parafuso, que bloqueia a pressão interna uma vez aplicado o valor desejado; (C) uma peça de apoio, provida de um orifício central que permite a passagem dos fios elétricos provenientes da amostra para o exterior da cela.

Na mesma figura está ilustrado o pistão externo (D). Esta peça é confeccionada em carbeto de tungstênio (WC) e é responsável por transmitir a força aplicada externamente ao interior da cela.

A ilustração ampliada à direita na figura 3.4 mostra os elementos internos da cela de altas-pressões. São eles:

- (1) um pistão interno móvel em WC, responsável por transmitir a pressão aplicada externamente à região onde se situa a amostra;
- (2) um anel antiextrusão, confeccionado em latão;
- (3) uma cápsula de teflon, que contém o líquido transmissor de pressão e a amostra;
- (4) uma tampinha confeccionada em Cu-Be, que veda a cápsula de teflon, retendo o líquido no seu interior;
- (5) outro anel antiextrusão, em latão;
- (6) um pequeno pistão interno fixo, em WC.

Os elementos são instalados no interior da câmara de pressão de acordo com a disposição mostrada na figura 3.4, ou seja, segundo a ordem acima indicada. Assim como a peça de apoio (C), a tampinha de Cu-Be e o pistão interno fixo também são providos de um pequeno orifício central, através do qual a fiação da amostra é conduzida para o exterior da cela.

O princípio de funcionamento da cela é simples. Uma força \vec{F} é aplicada externamente através do pistão (D). O conseqüente deslocamento do pistão interno móvel deforma a cápsula de teflon e, portanto, comprime o líquido contido no seu interior, gerando a pressão hidrostática na região da amostra.

A pressão externa é aplicada manualmente por meio de uma prensa hidráulica provida de um manômetro previamente calibrado. A medida da pressão no ambiente da amostra e outros detalhes associados à técnica serão comentados a seguir.

a) A cola empregada

Uma vez passada a fiação da amostra através da tampinha de Cu-Be, é necessário que o orifício desta seja obstruído antes de se proceder à aplicação de pressão. Caso contrário, não é possível reter o líquido no interior da cápsula de teflon. Dentre os materiais testados para este fim, a Stycast FT2850 se revelou a mais adequada às condições extremas em que são realizadas as medidas, ou seja, às altas pressões e baixas temperaturas. A Stycast é preparada a partir da mistura cuidadosa de 93.5 % de epóxi com 6.5 % do líquido catalisador. A pasta resultante é imediatamente aplicada sobre a superfície interna da tampinha. Um posterior tratamento térmico a 100 °C durante três horas acelera o endurecimento da epóxi.

b) A escolha do líquido transmissor de pressão

Um aspecto fundamental para o pleno andamento das medidas de resistividade elétrica refere-se à escolha do meio transmissor de pressão. O líquido transmissor de pressão não deve solidificar na gama de pressões considerada à temperatura ambiente. Dentre os meios mais utilizados e mencionados na literatura estão uma mistura na proporção 4:1 de metanol-etanol, e uma mistura na proporção 1:1 de álcool isoamil-pentano-n. Nenhum destes meios, porém, se mostrou apropriado para as nossas medidas de transporte sob pressão. Nossos testes preliminares revelaram que, no curso de um experimento típico, ambos reagem com as amostras em estudo e/ou com a epóxi de prata empregada na confecção dos contatos elétricos, tornando-os extremamente instáveis. A alternativa adotada foi o óleo de transformador. Além de não atacar as amostras e os contatos, o óleo de transformador apresenta propriedades antioxidantes, boa condutividade térmica e baixa condutividade elétrica⁶², características estas bastantes interessantes em função da natureza das medidas de transporte.

c) A medida da pressão

O manômetro da prensa hidráulica foi calibrado à temperatura ambiente em função da variação da resistência de um fio de manganina induzida pelo aumento da pressão. No limite de baixas pressões hidrostáticas, a resistência da manganina depende linearmente da pressão aplicada. A variação $\Delta R/R$ é de $2,3 \cdot 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$ ⁶², embora este valor possa diferir ligeiramente de um material para outro segundo a composição exata.

Para a calibração do manômetro foi utilizado um enrolamento de fio de manganina cuja resistência, à temperatura ambiente, é 26.94Ω . O enrolamento foi instalado na cápsula de teflon e na câmara de pressão de acordo com o procedimento descrito para a instalação de uma amostra.

A medida da resistência da manganina foi realizada de acordo com a técnica de quatro pontas. Uma corrente I de 10mA foi injetada através de dois terminais, e a leitura do sinal de tensão V foi feita nos outros terminais com um multímetro de alta resolução. Para cada valor de pressão indicado pelo manômetro (em unidades de kgf/cm^2), foi registrada a resistência R (Ω) da manganina, onde $R = V/I$. A partir dos dados assim coletados foi construída uma curva da resistência da manganina em função da pressão aplicada e acusada pelo manômetro.

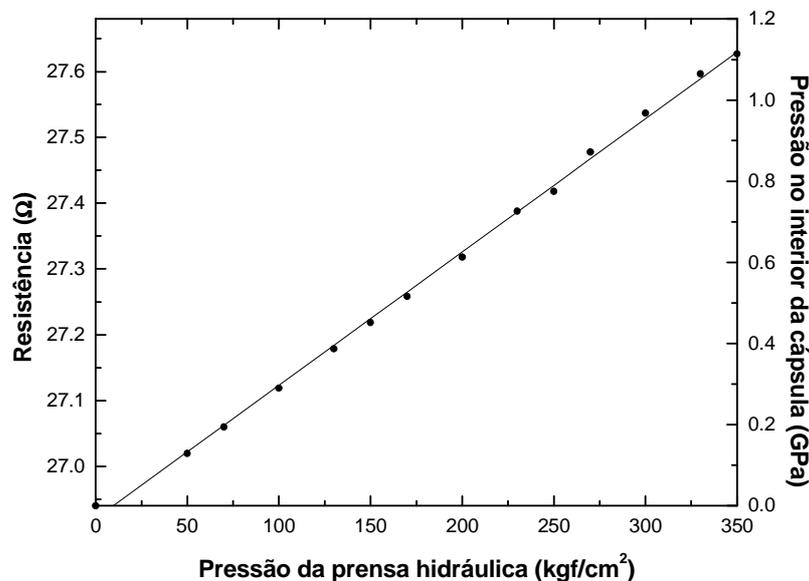


Figura 3.5 – Curva de calibração do manômetro da prensa hidráulica. O valor da pressão no interior da cápsula é determinado a partir da variação da resistência de um fio de manganina em função da pressão aplicada externamente e acusada pelo manômetro.

Assumindo que a variação da resistência da manganina em função do aumento da pressão no interior da cápsula é $\Delta R/R = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{GPa}^{-1}$, para cada ponto experimental da curva acima foi calculado o valor real da pressão (em unidades de GPa). Os correspondentes valores estão relacionados no eixo vertical à direita.

3.3.2 - O criostato

O criostato utilizado é um modelo STV (Supervaritemp) fabricado pela Janis Research Company. Construído em inox, este sistema utiliza fluxo de gás ou banho de hélio para variar a temperatura da amostra, permitindo assim realizar medidas em temperaturas que variam entre 1.5K e 300K.

A figura 3.6 mostra uma vista em corte transversal do criostato. O corpo tubular do criostato é constituído de quatro compartimentos: uma câmara externa de vácuo, responsável pelo isolamento térmico de todo o sistema com o ambiente exterior; um reservatório de nitrogênio líquido (LN), que atua como blindagem térmica do reservatório de hélio líquido (LHe) e, mais internamente, um anticriostato, no interior do qual é posicionada a cana de medidas com a cela de pressões.

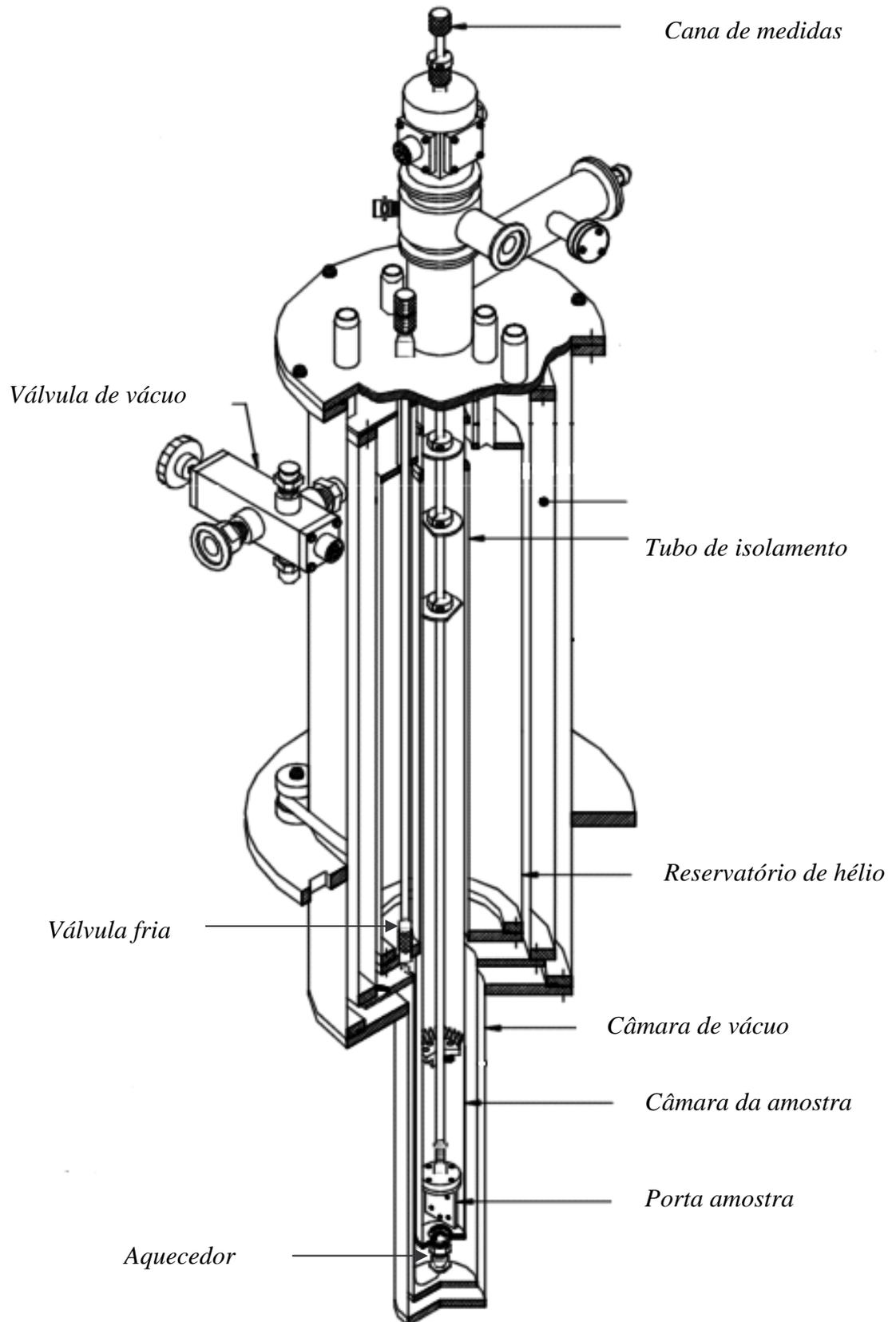


Figura 3.6 – Ilustração do criostato utilizado nas medidas de resistividade sob pressão.

Outros detalhes do criostato estão indicados na mesma figura. Uma válvula fria permite a entrada de hélio líquido para um tubo capilar que comunica o reservatório com o anticriostato, passando por um aquecedor situado na parte inferior deste. O aquecedor permite variar a temperatura do gás de He que entra no anticriostato, aquecendo ou resfriando a amostra. Também é possível passar He líquido através do capilar, mergulhando o porta-amostra em banho de He.

A temperatura da amostra também pode ser variada com o auxílio de um aquecedor instalado em torno da câmara de pressão. Este aquecedor, que produz um aquecimento homogêneo na região da amostra, consiste de um enrolamento em fio de manganina de $10\Omega/\text{m}$.

A temperatura da amostra é monitorada por um sensor de platina cuja resistência é aproximadamente 100Ω em $T = 273\text{K}$. A resistência de Pt foi previamente calibrada no intervalo entre 30K e 300K. Este tipo de sensor permite a leitura da temperatura com uma precisão relativa de 1 a 2 milésimos de Kelvin. O sensor é fixado externamente à câmara de pressão, na altura da amostra, com a ajuda de um suporte de cobre, o que proporciona um bom acoplamento térmico.

Na figura 3.6 também está ilustrada a cana de medidas. Esta consiste de um tubo de paredes finas em aço inoxidável, em cuja extremidade superior estão os conectores elétricos. A extremidade inferior contém uma mesa-suporte de cobre, à qual é fixada a cela de pressão. Sobre a mesa foi montada uma régua com terminais elétricos para a conexão da fiação.

3.3.3 - O aparato eletrônico

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas com uma técnica de corrente AC. Esta é a mesma técnica empregada em medidas de magnetocondutividade e, portanto, aproveitou-se a montagem já disponível no Laboratório de Resistividade do IF-UFRGS. O aparato eletrônico está representado esquematicamente na figura 3.7.

O sinal de tensão da amostra é amplificado por um transformador de baixo ruído e lido na entrada “A” de um lock-in modelo SR 830 fabricado pela Stanford Research Systems. Um sinal de referência, produzido por uma impedância ajustável através de uma década indutiva Dekatran modelo 73, é lido na entrada “B”. A detecção de nulo é feita com o lock-in operando no modo “A-B”.

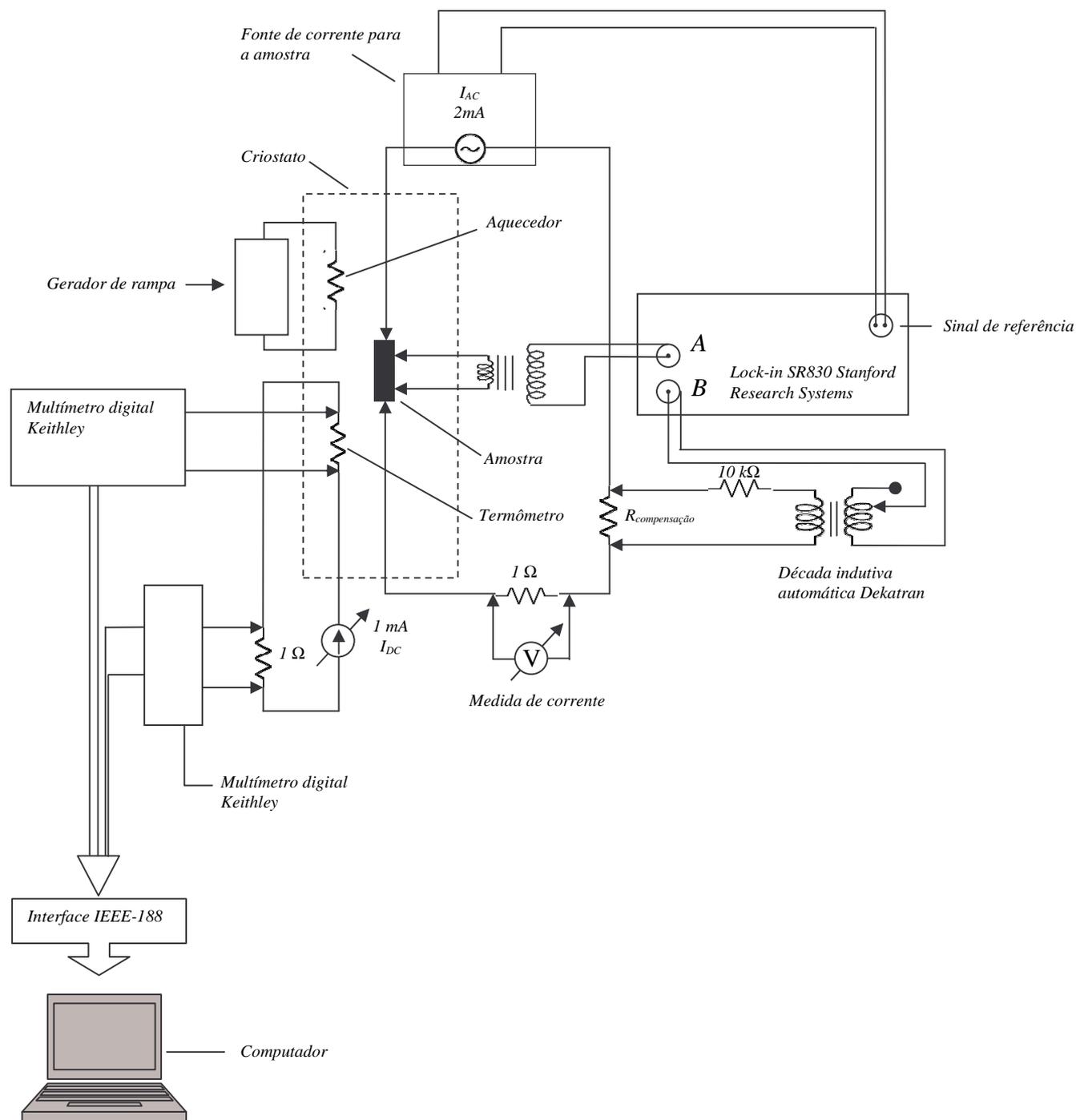


Figura 3.7 – Representação da montagem eletrônica utilizada nas medidas de resistividade elétrica.

O aquecimento e resfriamento da amostra são controlados por um gerador de rampa. Este dispositivo é controlado manualmente e determina a quantidade de potência fornecida ao aquecedor externo. Desta forma, é possível estabelecer taxas de variação da temperatura inferiores a 1K/h . A tensão e a corrente no sensor térmico são monitorados por multímetros digitais Keithley.

Com a variação da temperatura, o sinal em “A” varia proporcionalmente ao valor da resistência da amostra. Quando o sinal em “A” iguala o sinal em “B”, a resistência da amostra é proporcional ao valor ajustado na década. Neste momento é feita a detecção de nulo, e os valores da temperatura e da década são lidos automaticamente e registrados pelo microcomputador.

3.4 - Procedimento de medida

O comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura foi medido para quatro valores de pressão, os quais foram aplicados a cada uma das amostras estudadas. A primeira medida de resistividade foi realizada à pressão nula. As demais medidas foram realizadas para valores crescentes de pressão, sendo eles 0.45, 0.76 e 1.11 GPa. A variação da pressão na cela foi sempre realizada à temperatura ambiente, quando o meio transmissor se encontrava no estado líquido. Desta forma se assegura que a pressão aplicada é de fato hidrostática.

Uma vez aplicada uma determinada pressão, a cela é fixada à mesa-suporte da cana de medidas. Em seguida, o sensor térmico e o aquecedor externo são instalados. A cana é posicionada no anticriostato quando este se encontra à temperatura ambiente. O sistema é inicialmente resfriado com nitrogênio líquido até aproximadamente 130K. Nesta temperatura é realizada a transferência de hélio líquido. O resfriamento até temperaturas mais baixas é feito de forma controlada pela abertura da válvula fria, o que permite a entrada de gás frio de hélio no anticriostato.

Para cada pressão aplicada, geralmente foram realizadas duas medidas, uma na descida e a outra na subida em temperatura. A fim de determinar o comportamento da resistividade no estado normal para cada valor de pressão aplicada, foi realizada uma medida desde a temperatura ambiente até a temperatura na qual a resistividade se anula. As demais medidas ficaram restritas ao intervalo de temperaturas que compreende a transição resistiva. Para uma melhor caracterização desta região, as taxas de variação da temperatura ficaram entre 1 e 3K/h, o que permitiu obter pontos experimentais a cada 0.02K, em média.

Os dados coletados são medidos em unidades arbitrárias. Para se proceder à conversão para unidades de resistividade, é necessário relacionar o valor da década com o valor absoluto da resistividade numa dada temperatura, em geral, à temperatura ambiente. A resistividade é determinada a partir da relação:

$$\rho = R \frac{A}{l},$$

onde $R = V/I$ é a resistência, A é a área da seção transversal da amostra, e l é a distância entre os contatos de tensão, conforme indicado na figura 3.8.

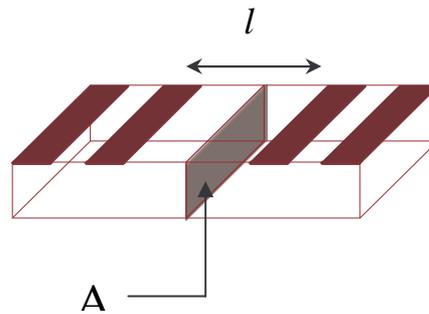


Figura 3.8 – Definição dos parâmetros geométricos usados para o cálculo da resistividade absoluta de uma dada amostra, onde l é a distância entre os contatos de tensão, e A é a área da seção transversal da amostra.

Capítulo 4

Flutuações Termodinâmicas na Condutividade do YBCO Monocristalino sob Pressão

4.1 - Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes ao monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. As medidas de resistividade elétrica foram realizadas aplicando-se uma corrente de excitação de 0.5 mA paralelamente aos planos de Cu-O_2 (orientação *ab*). A amostra foi submetida a pressões hidrostáticas entre 0 e 1.11 GPa.

Inicialmente (seção 4.2) serão discutidos os efeitos induzidos por pressão na resistividade normal e na transição resistiva. Na seção 4.3 serão apresentados os resultados relativos ao estudo das flutuações supercondutoras na fase normal. Antes, porém, será introduzido o método de análise utilizado para extrair a contribuição das flutuações à condutividade elétrica a partir dos dados experimentais. Em seguida, serão discutidos os distintos regimes de flutuações identificados nas proximidades imediatas da temperatura crítica, com particular ênfase na evolução da região dominada por flutuações críticas.

4.2 - A transição resistiva

A figura 4.1 mostra as curvas de resistividade elétrica $\rho_{ab}(T,P)$ em função da temperatura medidas em distintas pressões aplicadas ao monocristal de YBCO. A resistividade à temperatura ambiente e pressão nula é $0.870 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$. Este valor é superior aos valores usualmente encontrados em monocristais de boa qualidade, para os quais a resistividade medida ao longo dos planos Cu-O₂ varia entre $0.15 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ e $0.25 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ ³⁴.

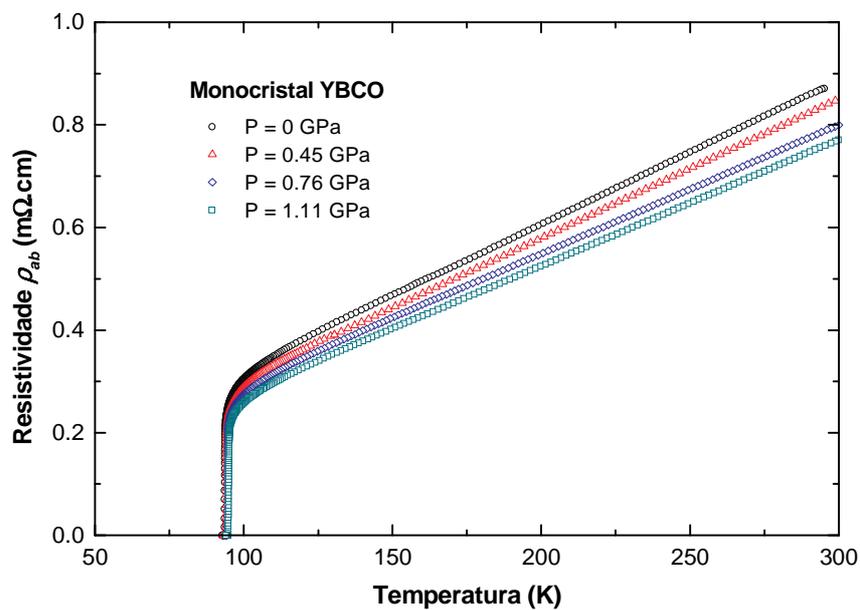


Figura 4.1 - Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura medidas na orientação paralela ao plano ab , $\rho_{ab}(T,P)$, para o monocristal de YBCO submetido a distintas pressões aplicadas.

A dependência de $\rho_{ab}(T,P)$ com a temperatura segue, porém, o comportamento característico de amostras bem oxigenadas. A resistividade do monocristal de YBCO é metálica ($d\rho_{ab}/dT > 0$) em todo o intervalo de temperaturas investigado, e apresenta uma dependência estritamente linear a altas temperaturas que se estende desde 140K até a temperatura ambiente. Abaixo de 140K ocorre um desvio do comportamento linear devido a efeitos de flutuações termodinâmicas.

O valor relativamente alto de $\rho_{ab}(T, P)$ no estado normal deve-se, provavelmente, a espalhamento por impurezas de ouro devido à contaminação durante a síntese em cadinho de Au. Cieplak e col.⁶³ já haviam alertado quanto a este fato num estudo sistemático sobre os efeitos da adição de Au nas propriedades supercondutoras e normais de óxidos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. O trabalho mostrou que o Au substitui preferencialmente o átomo de Cu nos sítios das cadeias de Cu-O, e induz um aumento significativo na resistividade normal e na temperatura crítica.

Como mostra a figura 4.1, a resistividade elétrica decresce em função da pressão aplicada em todo o intervalo de temperaturas investigado. No estado normal, a resistividade diminui a uma taxa $d \ln \rho_{ab} / dP = -13(\pm 1)\% \text{GPa}^{-1}$. O valor encontrado é consistente com observações anteriores em amostras monocristalinas⁶⁴ e policristalinas²⁴ de YBCO. A observação sistemática desses resultados em amostras preparadas segundo distintas técnicas tem levado alguns autores¹⁹ a sugerirem que a forte variação da resistividade do YBCO com a pressão é uma propriedade intrínseca a este sistema.

Os detalhes da transição resistiva normal-supercondutor para o monocristal de YBCO podem ser visualizados na figura 4.2. O painel (a) mostra as curvas de resistividade $\rho_{ab}(T, P)$ em função da temperatura para as distintas pressões aplicadas, enquanto que no painel (b) são mostradas as correspondentes curvas da derivada da resistividade com relação à temperatura, $d\rho_{ab}(T, P)/dT$.

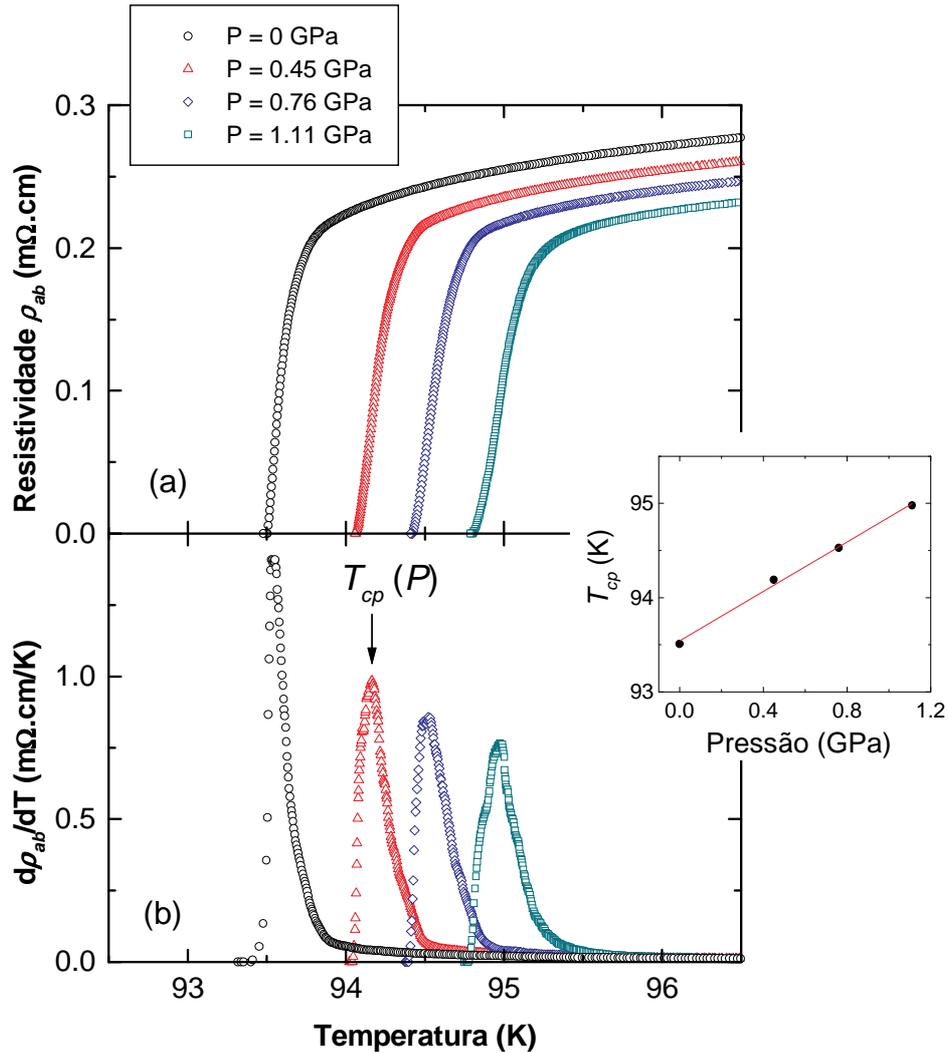


Figura 4.2 - Detalhes da transição resistiva no YBCO monocristalino para as distintas pressões aplicadas. (a) Curvas da resistividade ao longo do plano ab , $\rho_{ab}(T, P)$, em função da temperatura. (b) Correspondentes curvas da derivada $d\rho_{ab}(T, P)/dT$. A temperatura indicada, $T_{cp}(P)$, denota a posição do máximo pronunciado em $d\rho_{ab}(T, P)/dT$. Inset: evolução de T_{cp} com a pressão.

As curvas $\rho_{ab}(T, P)$ exibem os efeitos de arredondamentos associados à formação de pares de Cooper evanescentes na fase normal ($T > T_c$), característicos dos cupratos supercondutores. As curvas $d\rho_{ab}(T, P)/dT$, por sua vez, exibem um único máximo pronunciado, cuja posição é identificada por $T_{cp}(P)$. Na verdade, esta temperatura serve como

uma temperatura de referência que representa um limite inferior para a observação de flutuações na fase normal.

Apesar da elevada resistividade normal, a curva $d\rho_{ab}(T,0)/dT$, correspondente à medida em pressão nula, revela que o monocristal de YBCO apresenta uma estreita transição ao estado supercondutor e uma alta temperatura crítica ($T_c(0) = 93.5K$), características de amostras de boa qualidade. Aliás, o valor de $T_c(0)$ é maior que o valor exibido por amostras otimamente dopadas, para as quais $T_c(0) \cong 92.5K$. Estas observações são consistentes com os resultados do trabalho de Cieplak e col.⁶³ e, portanto, corroboram a hipótese de contaminação por Au.

A figura 4.2 mostra claramente que a aplicação de pressão induz um deslocamento da transição resistiva para valores mais altos de temperatura. Considerando que $T_{cp}(P)$ é uma estimativa muito boa para a temperatura crítica, obtemos que esta aumenta linearmente com a pressão hidrostática, a uma taxa $dT_{cp}/dP = 1.31(\pm 0.06)K/GPa$, como mostra o inset da figura 4.2. Esta taxa de crescimento é muito próxima ao valor normalmente encontrado em amostras otimamente dopadas, para as quais $dT_{cp}/dP \approx 1K/GPa$ ^{19,23}. A intensidade do máximo em $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ decresce com o aumento da pressão, revelando um alargamento da transição como consequência da aplicação de pressão. Estes dois efeitos são bastante distintos dos efeitos induzidos pela aplicação de baixos campos magnéticos. Estes, ao contrário, não afetam sensivelmente a temperatura crítica e a intensidade do máximo em $d\rho_{ab}/dT$ ⁶⁵.

4.3 - Flutuações na condutividade

4.3.1 - Método de análise

a) Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade

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

$$\Delta\sigma = \frac{1}{\rho_{ab}} - \frac{1}{\rho_n}, \quad (4.1)$$

onde

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{d\rho_n}{dT}T \quad (4.2)$$

é estimada a partir do comportamento linear observado entre a temperatura ambiente e 140K. Os valores da resistividade residual ρ_0 e do coeficiente $d\rho_n/dT$ estão relacionados na tabela 4.1 para cada uma das pressões estudadas.

| P (GPa) | ρ_0 (mΩ.cm) | $d\rho_n/dT$ (mΩ.cm/K) |
|-----------|------------------|------------------------|
| 0 | 0.0478 | 0.00280 |
| 0.45 | 0.0366 | 0.00271 |
| 0.76 | 0.0481 | 0.00251 |
| 1.11 | 0.0347 | 0.00245 |

Tabela 4.1 – Relação dos parâmetros resultantes do ajuste da expressão (4.2) aos dados experimentais de resistividade, $\rho_{ab}(T, P)$, do monocristal de YBCO no intervalo de temperaturas entre 140K e a temperatura ambiente.

b) Análise da contribuição das flutuações

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

$$\Delta\sigma(T, P) = A\varepsilon^{-\lambda}, \quad (4.3)$$

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

O método empregado na análise dos dados experimentais baseia-se na determinação numérica da derivada logarítmica do excesso de condutividade em relação à temperatura, em analogia com o método de Kouvel-Fisher para o estudo de fenômenos críticos⁶⁶. Definindo-se a quantidade:

$$\chi_\sigma(T, P) \equiv -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma), \quad (4.4)$$

e substituindo a expressão (4.3) em (4.4), obtém-se:

$$\frac{1}{\chi_\sigma} = \frac{1}{\lambda}(T - T_c(P)). \quad (4.5)$$

Portanto, a identificação de comportamentos lineares em curvas de $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ em função da temperatura permite a determinação simultânea da temperatura crítica $T_c(P)$ e do expoente crítico λ . O método de análise está exemplificado na figura 4.3 para os dados medidos em $P = 0$ GPa. A interseção da reta com o eixo das abcissas fornece $T_c(0)$, enquanto que o expoente λ é dado pelo inverso da inclinação da reta.

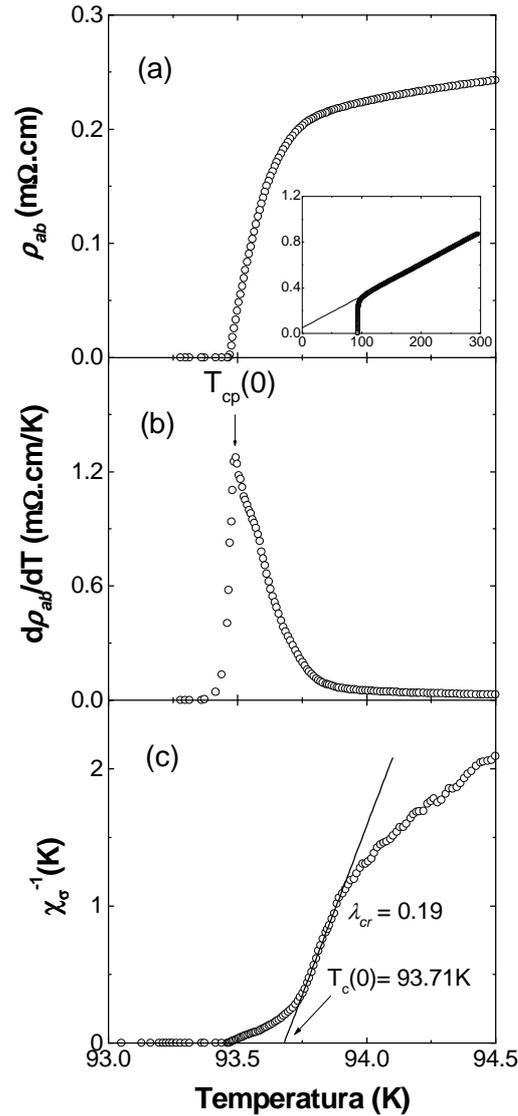


Figura 4.3 - (a) Transição resistiva ao longo do plano ab , $\rho_{ab}(T,0)$, no YBCO monocristalino. Inset: a mesma curva em um intervalo de temperaturas estendido, mostrando a extrapolação do comportamento linear de altas temperaturas. (b) Derivada numérica $d\rho_{ab}(T,0)/dT$ em função da temperatura. $T_{cp}(0)$ indica o máximo da curva de derivada. (c) Inverso da derivada logarítmica $\chi_{\sigma}^{-1}(T,0)$ versus T . A reta indicada corresponde ao ajuste da eq. (4.5) aos dados para $\chi_{\sigma}^{-1}(T,0)$. A interseção com o eixo das temperaturas fornece $T_c(0)$ e a inclinação da reta fornece $1/\lambda$.

As principais fontes de incerteza de nosso método de análise advêm da determinação numérica das derivadas com relação à temperatura e da extrapolação do comportamento da condutividade normal a altas temperaturas. Esses erros, no entanto, tornam-se pequenos nas proximidades da temperatura crítica, quando então uma fração significativa da condutividade é devida a flutuações.

4.3.2 – Regimes de flutuações na fase normal ($T > T_{cp}$)

A figura 4.4 mostra resultados representativos de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ em função da temperatura para o monocristal de YBCO obtidos em distintas pressões aplicadas. Acima de $T_{cp}(P)$ foram observados dois regimes descritos por leis de potência cujos expoentes são identificados por λ^{3D-G} e λ_{cr} . Em temperaturas mais afastadas de $T_{cp}(P)$ é sistematicamente identificado um regime cujo expoente é $\lambda^{3D-G} = 0.53(\pm 0.03)$. Com o decréscimo da temperatura, ocorre um crossover a uma temperatura $T_G(P)$ para um segundo comportamento em lei de potência descrito pelo expoente $\lambda_{cr} = 0.18(\pm 0.02)$, em valores de pressão $P \leq 0.76$ GPa. Quando a amostra é submetida a uma pressão de 1.11 GPa, este expoente assume o valor $\lambda_{cr} \cong 0.32(\pm 0.02)$. A tabela 4.1 contém os valores dos expoentes observados para as distintas pressões, bem como o intervalo de validade de cada regime, expresso em termos da temperatura reduzida, $\varepsilon = (T - T_{cp}(P))/T_{cp}(P)$, para fins de comparação.

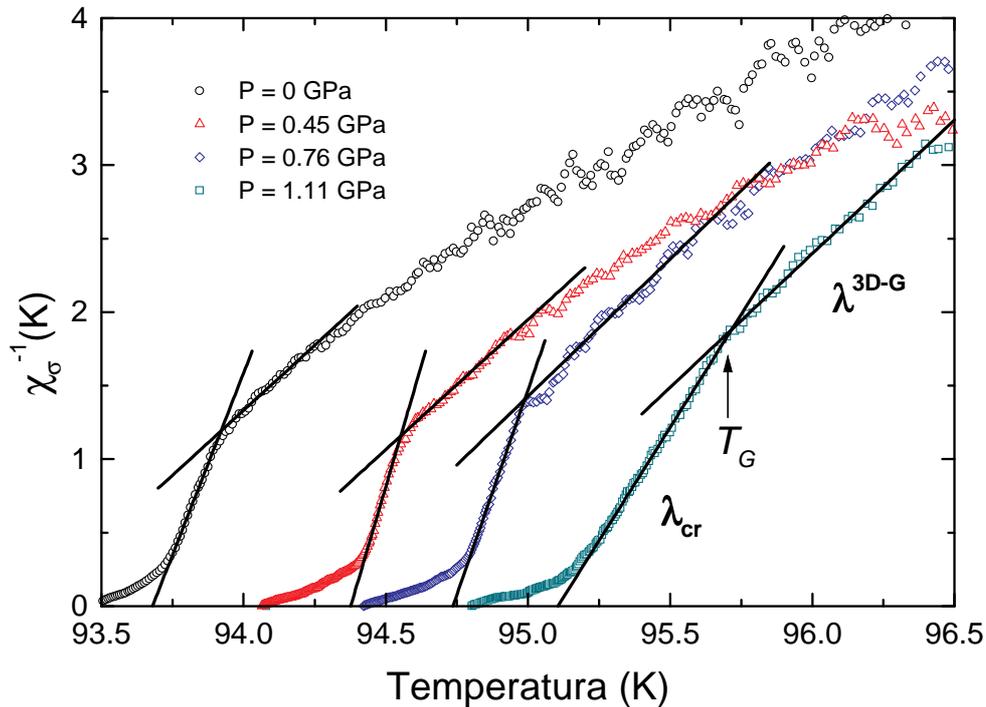


Figura 4.4 - Resultados representativos de $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ para o monocristal de YBCO, obtidos em distintas pressões aplicadas.

| Monocristal YBCO | | Flutuações críticas | | Flutuações Gaussianas | |
|------------------|----------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| P (GPa) | T_{cp} (K) | λ_{cr} | ϵ | λ^{3D-G} | ϵ |
| 0 | 93.51 (± 0.03) | 0.19 (± 0.02) | 0.003 < ϵ < 0.004 | 0.50 (± 0.08) | 0.005 < ϵ < 0.007 |
| 0.45 | 94.19 (± 0.03) | 0.16 (± 0.01) | 0.003 < ϵ < 0.004 | 0.56 (± 0.05) | 0.005 < ϵ < 0.008 |
| 0.76 | 94.53 (± 0.02) | 0.19 (± 0.03) | 0.003 < ϵ < 0.005 | 0.53 (± 0.03) | 0.006 < ϵ < 0.012 |
| 1.11 | 94.98 (± 0.01) | 0.32 (± 0.02) | 0.003 < ϵ < 0.008 | 0.55 (± 0.02) | 0.008 < ϵ < 0.015 |

Tabela 4.1 - Relação dos valores dos expoentes observados na fase normal ($T > T_{cp}$) nas proximidades de $T_{cp}(P)$ para os diferentes valores de pressão hidrostática aplicada ao monocristal de YBCO. O intervalo de validade de cada regime é indicado em termos da temperatura reduzida $\epsilon = (T - T_{cp}(P))/T_{cp}(P)$, onde $T_{cp}(P)$ é a temperatura correspondente ao máximo pronunciado em $d\rho_{ab}(T, P)/dT$.

Conforme discutido na seção 2.2.1.3, o expoente crítico para as flutuações na condutividade é dado por:

$$\lambda = \nu(2 + z - d - \eta), \quad (4.6)$$

onde ν é o expoente crítico do comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico, d é a dimensionalidade do sistema, e η é o expoente crítico relacionado à função de correlação do parâmetro de ordem. A teoria GL prevê que $\nu = 1/2$, $z = 2$ e $\eta = 0$. Logo, como previsto por Aslamazov e Larkin ⁴⁷, os expoentes obtidos a partir da teoria de campo médio dependem somente da dimensionalidade efetiva do espectro de flutuações, de acordo com:

$$\lambda = 2 - \frac{d}{2}. \quad (4.7)$$

Portanto, de acordo com a expressão (4.7), o expoente encontrado em temperaturas mais afastadas de T_{cp} , $\lambda^{3D-G} \cong 0.50$, corresponde a um regime de flutuações Gaussianas tridimensionais (3D-G), para o qual $d = 3$. Este comportamento é consistente com observações anteriores em amostras monocristalinas de YBCO ⁵⁴. O regime 3D-G se mantém estável frente à aplicação de pressão hidrostática, sendo verificado, inclusive, um alargamento do intervalo de temperaturas reduzidas em que ocorre o regime em consequência do aumento da pressão. Os dados da tabela 4.1 revelam também que este alargamento é acompanhado por um deslocamento do intervalo para valores mais altos de temperatura reduzida. Tais resultados mostram que os efeitos de pressão sobre o regime de flutuações Gaussianas tridimensionais são mais intensos que os efeitos oriundos da aplicação de baixos campos magnéticos ⁵⁴.

Com a aproximação à temperatura crítica, ocorre um crossover a uma temperatura T_G para um segundo regime em lei de potência, cujo expoente é $\lambda_{cr} \cong 0.18$ para valores de pressão $P \leq 0.76$ GPa. A ocorrência deste regime foi primeiramente relatada por Costa e col. ⁶⁷ num estudo da magnetocondutividade num monocristal de YBCO. Sua origem, no entanto, ainda não é clara. Uma possibilidade é que este regime seja precursor de uma transição de fase fracamente de primeira ordem, para a qual o expoente efetivo seria $\lambda = 0$.

Nossos resultados indicam que o regime descrito pelo expoente $\lambda_{cr} \cong 0.18$ é instável frente a aplicação de pressões mais elevadas. Quando a amostra é submetida a uma pressão de 1.11 GPa, o expoente relacionado ao regime assintótico assume o valor $\lambda_{cr} \cong 0.32$. Este valor

é consistente com as previsões do modelo 3D-XY-E ⁵², para o qual $\nu = 0.67$, $z = 3/2$ e $\eta = 0.03$, o que sugere uma descrição do estado supercondutor em termos de um parâmetro de ordem complexo com duas componentes e dinâmica dada pelo modelo E. Ou seja, este resultado indica que a simetria do parâmetro de ordem supercondutor no YBCO é do tipo s-puro ou d-puro, Estudos anteriores em monocristais de YBCO ^{68,69} e em diversos cupratos ⁷⁰ têm igualmente indicado que a transição de fase nos supercondutores de alta temperatura é descrita pelo modelo 3D-XY-E.

4.3.3 – A temperatura crítica

Na figura 4.5 estão indicadas as temperaturas críticas relacionadas a cada um dos regimes de flutuações observados na fase normal. Estas temperaturas são obtidas a partir da extrapolação dos respectivos comportamentos lineares a $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P) = 0$. A temperatura $T_c^{cr}(P)$ refere-se ao regime genuinamente crítico. A temperatura $T_c^{MF}(P)$, por sua vez, está relacionada ao expoente Gaussiano tridimensional do modelo Aslamasov-Larkin e, portanto, identifica a temperatura crítica de campo-médio. A dependência de ambas com a pressão é mostrada na figura 4.6.

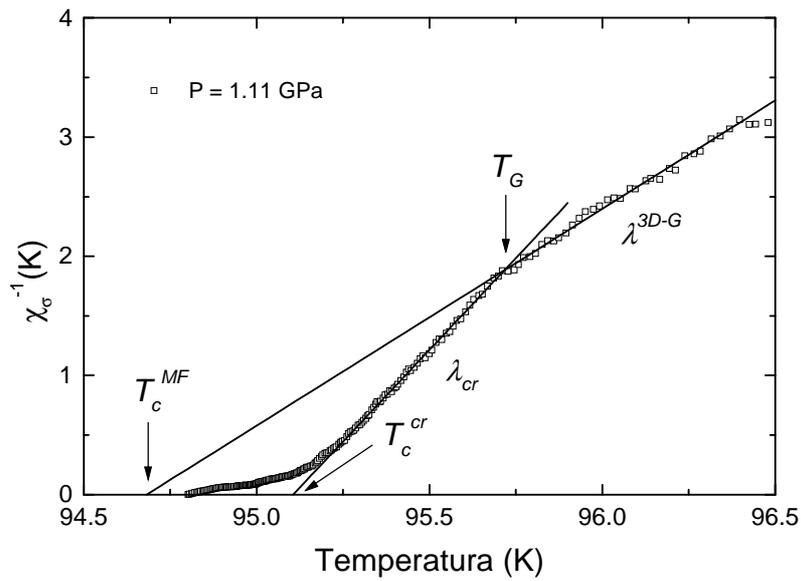


Figura 4.5 – Identificação das temperaturas críticas relacionadas aos distintos regimes de flutuações observados na fase normal, onde T_c^{cr} denota a temperatura crítica relacionada ao regime genuinamente crítico, e T_c^{MF} é a temperatura crítica de campo-médio, obtida a partir da extrapolação do regime Gaussiano 3D. Também é indicada a temperatura T_G , que demarca o crossover entre os dois regimes.

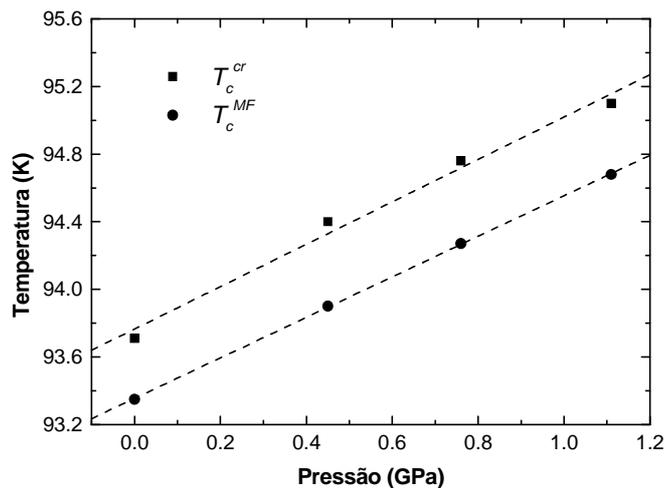


Figura 4.6 – Evolução das temperaturas críticas, T_c^{cr} e T_c^{MF} , correspondentes aos regimes genuinamente crítico e Gaussiano tridimensional, respectivamente.

Uma observação interessante é que a temperatura crítica relacionada ao regime genuinamente crítico é maior que a temperatura crítica de campo-médio, ao contrário do que ocorre em outras transições de fase de segunda ordem. Esta tendência é mantida para todos os valores de pressão estudados. Na verdade, como mostra a figura 4.6, observa-se um incremento nas temperaturas críticas extrapoladas em consequência do aumento da pressão. A variação induzida em ambas é da mesma ordem do aumento verificado em T_{cp} , ou seja, $dT_c/dP = 1.3(\pm 0.1)K/GPa$.

4.3.4 - A evolução do número de Ginzburg

A temperatura de Ginzburg $T_G(P)$ demarca o crossover de um comportamento caracterizado por flutuações randômicas e isoladas para um comportamento dominado por flutuações genuinamente críticas. Isso nos permite determinar o número de Ginzburg, $\varepsilon_G = (T_G - T_c^{MF})/T_c^{MF}$, onde $T_c^{MF}(P)$ é a temperatura crítica de campo-médio. A temperatura de Ginzburg foi determinada pelo ponto de interseção das retas que definem os regimes 3D-G e crítico, como indicado na figura 4.5. Os valores de T_G , T_c^{MF} e ε_G para as distintas pressões investigadas estão listados na tabela 4.2. A figura 4.7 ilustra a evolução de ε_G em função da pressão aplicada.

| P (GPa) | T_G (K) | T_c^{MF} (K) | ε_G |
|-----------|-----------|----------------|-----------------|
| 0 | 93.92 | 93.35 | 0.006 |
| 0.45 | 94.55 | 93.90 | 0.007 |
| 0.76 | 95.02 | 94.27 | 0.008 |
| 1.11 | 95.72 | 94.68 | 0.011 |

Tabela 4.2 - Relação dos valores da temperatura de Ginzburg, T_G , da temperatura crítica de campo-médio, T_c^{MF} , e do número de Ginzburg, $\varepsilon_G = (T_G - T_c^{MF})/T_c^{MF}$, obtidos para os diferentes valores de pressão hidrostática aplicados ao monocristal de YBCO.

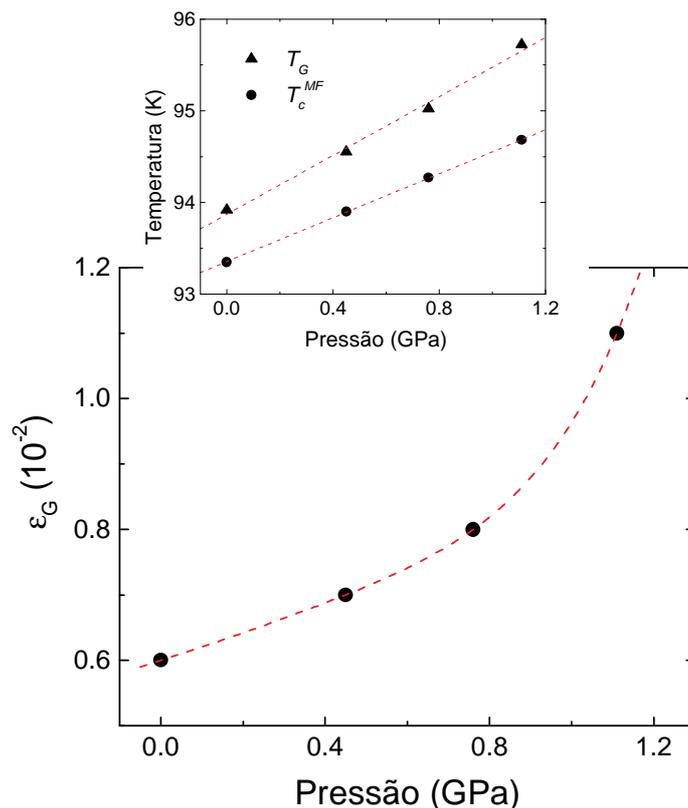


Figura 4.7 - Evolução do número de Ginzburg ϵ_G em função da pressão aplicada ao monocristal de YBCO. A linha tracejada serve de guia para os olhos. Inset: dependência das temperaturas T_G e T_c^{MF} com a pressão.

O valor encontrado para o número de Ginzburg à pressão nula, $\epsilon = 0.006$, concorda com estimativas feitas para o YBCO ⁷¹. Porém, não temos conhecimento de trabalhos anteriores sobre o comportamento de ϵ_G com a pressão. Na verdade, poucos são os estudos que se propuseram a investigar os efeitos de pressão externa nos regimes de flutuações supercondutoras ⁷²⁻⁷⁴. Dentre estes, o trabalho de Borges e col. ⁷² investigou sistemas cerâmicos de vários membros da família RE-123, onde RE é um elemento terra-rara, incluindo o Y. Os expoentes encontrados a partir da análise da paracondutividade são consistentes com as previsões da teoria de campo-médio. O regime genuinamente crítico, no entanto, não é observado devido a efeitos de tamanho finito, como ressaltado pelos autores.

De acordo com os dados da tabela 4.2, a temperatura crítica de campo-médio e a temperatura de Ginzburg aumentam com a aplicação de pressão. Nossos dados revelam também que a aplicação de pressão hidrostática induz um aumento significativo do número de Ginzburg. Este resultado significa que o intervalo de temperaturas reduzidas em que ocorrem

flutuações críticas (correlacionadas) é ampliado pela aplicação de pressão. O valor encontrado à pressão nula, $\varepsilon_G = 0.006$, aumenta para $\varepsilon_G = 0.011$, à pressão de 1.11 GPa, o que corresponde a uma variação de aproximadamente 80% no valor do número de Ginzburg.

Nossos dados permitem ainda estimar o valor do comprimento de coerência, $\xi(0)$, a partir das medidas do excesso de condutividade, $\Delta\sigma(T, P)$. Fazendo uso da expressão (2.33) para $\Delta\sigma$, o valor de $\xi(0)$ é determinado a partir do cálculo da amplitude crítica relativa ao regime Gaussiano tridimensional, A^{3D-G} , para cada uma das pressões investigadas. Segundo a teoria de Lawrence-Doniach, em sistemas com anisotropia planar como o YBCO, o comprimento de coerência relevante para a amplitude Gaussiana corresponde ao comprimento de coerência na direção perpendicular aos planos Cu-O₂, $\xi_c(0)$. Neste caso, a expressão para A^{3D-G} é:

$$A^{3D-G} = \frac{e^2}{32\hbar\xi_c(0)}. \quad (4.8)$$

Os valores de $\xi_c(0)$ assim determinados estão relacionados na tabela 4.3, bem como os valores das amplitudes críticas, A_{cr} , e Gaussianas tridimensionais, A^{3D-G} .

| P (GPa) | A_{cr} (mΩ.cm) ⁻¹ | A^{3D-G} (mΩ.cm) ⁻¹ | $\xi_c(0)$ (Å) |
|-----------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|
| 0 | 0.42 | 0.100 | 1.20 |
| 0.45 | 0.44 | 0.093 | 1.38 |
| 0.76 | 0.38 | 0.097 | 1.33 |
| 1.11 | 0.16 | 0.087 | 1.47 |

Tabela 4.3 - Relação dos valores das amplitudes críticas, A_{cr} , e Gaussianas tridimensionais, A^{3D-G} , e do comprimento de coerência ao longo do eixo c , $\xi_c(0)$, obtidos para os diferentes valores de pressão hidrostática aplicados ao monocristal de YBCO.

A amplitude do regime genuinamente crítico, A_{cr} , diminui sensivelmente ao ser aplicada uma pressão de 1.11 GPa. O acentuado decréscimo em A_{cr} deve estar associado à mudança de comportamento crítico observada nesta pressão. Por sua vez, a amplitude correspondente ao regime Gaussiano tridimensional, A^{3D-G} , e, conseqüentemente, a componente perpendicular do comprimento de coerência, $\xi_c(0)$, se mantém aproximadamente

constante com o aumento da pressão. O valor médio encontrado, $\xi_c(0) = 1.3(\pm 0.2)$ Å, concorda com estimativas anteriores obtidas por outros autores a partir de medidas da paracondutividade⁷⁵ e de susceptibilidade magnética⁷⁶. Este valor é menor que a componente do comprimento de coerência paralela aos planos Cu-O₂, $\xi_{ab}(0)$, cujo valor estimado é da ordem de 10-20 Å^{77,78}, e reflete a forte anisotropia das propriedades eletrônicas nos cupratos supercondutores, a qual se deve à estrutura cristalina lamelar.

Segundo a teoria Ginzburg-Landau anisotrópica, o número de Ginzburg depende do inverso do comprimento de coerência de acordo com⁷⁹:

$$\varepsilon_G = \alpha \left(\frac{k_B}{\Delta c \xi_c(0) \xi_{ab}^2(0)} \right)^2, \quad (4.9)$$

onde α é uma constante da ordem de 10^{-3} e Δc é o salto no calor específico em $T = T_c$. Segundo a teoria microscópica, $\Delta c \sim T_c N(0)$, onde $N(0)$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Como deduzido a partir da susceptibilidade de Pauli acima de T_c , $N(0)$ é pouco sensível à pressão^{19,80}. Logo, espera-se que Δc dependa fracamente da pressão no limite de pressões estudadas. Por outro lado, a análise das amplitudes críticas relacionadas ao regime 3D-G indica que $\xi_c(0)$ não varia significativamente com P . Portanto, o apreciável aumento de ε_G é atribuído a um decréscimo em $\xi_{ab}(0)$. Segundo uma estimativa com base na eq. (4.9), uma redução de 14% em $\xi_{ab}(0)$ produz o incremento de 80% em ε_G verificado em $P = 1.11$ GPa.

Capítulo 5

Flutuações Termodinâmicas na Condutividade do YBCO Texturizado sob Pressão

5.1 - Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes à amostra texturizada de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO). Esta amostra apresenta um conteúdo nominal de 17% da fase Y_2BaCuO_5 (Y211), também conhecida por fase verde.

Dois corpos de prova foram extraídos da amostra texturizada, o que permitiu investigar as propriedades de transporte em duas configurações distintas. Em ambas, os contatos elétricos foram preparados segundo o arranjo descrito na seção 3.2.4. Numa das configurações, a corrente de excitação foi aplicada ao longo da orientação ab ($i // ab$), ou seja, paralelamente aos planos Cu-O₂, como ilustrado na figura 5.1(a). Nesta situação, a leitura de voltagem fornece uma medida da componente da resistividade elétrica paralela aos planos Cu-O₂, $\rho_{ab}(T, P)$. Na outra configuração, ilustrada na figura 5.1(b), a corrente de excitação foi aplicada ao longo da orientação c ($i // c$), ou seja, perpendicularmente aos

planos Cu-O₂. A leitura de voltagem refere-se, portanto, à medida da componente transversal da resistividade, $\rho_c(T, P)$. Em ambos os casos, foi aplicada uma corrente de excitação de 1mA.

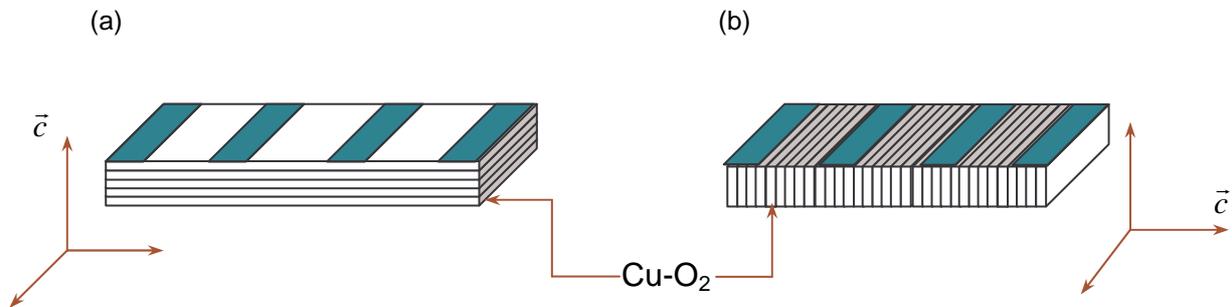


Figura 5.1 – Ilustração esquemática da configuração dos contatos elétricos para as medidas das distintas componentes da resistividade da amostra texturizada de YBCO com relação às direções cristalográficas *ab* e *c*. O arranjo (a) corresponde à medida da componente paralela aos planos Cu-O₂, ou seja, $\rho_{ab}(T, P)$. O arranjo (b) refere-se à medida da componente perpendicular aos planos Cu-O₂, $\rho_c(T, P)$.

O comportamento da resistividade nas duas orientações foi investigado nas mesmas pressões aplicadas ao monocristal de YBa₂Cu₃O_{7- δ} , ou seja, $P = 0, 0.45, 0.76$ e 1.11 GPa.

Na seção 5.2 serão apresentados os resultados relativos ao comportamento da resistividade elétrica na fase normal e as características da transição resistiva. Os efeitos de pressão nas flutuações supercondutoras na fase normal serão discutidos na seção 5.3. Sempre que conveniente, os resultados da amostra texturizada relativos às medidas na configuração $i // ab$ serão comparados aos dados obtidos para o monocristal de YBCO, discutido no capítulo 4. Este tipo de análise permitirá diferenciar os efeitos intrínsecos ao sistema daqueles dependentes da natureza da amostra.

5.2 – A transição resistiva

5.2.1 – Orientação ab ($i // ab$)

A figura 5.2 mostra a dependência da componente planar da resistividade, $\rho_{ab}(T, P)$, em função da temperatura medida em distintas pressões hidrostáticas aplicadas à amostra texturizada de YBCO.

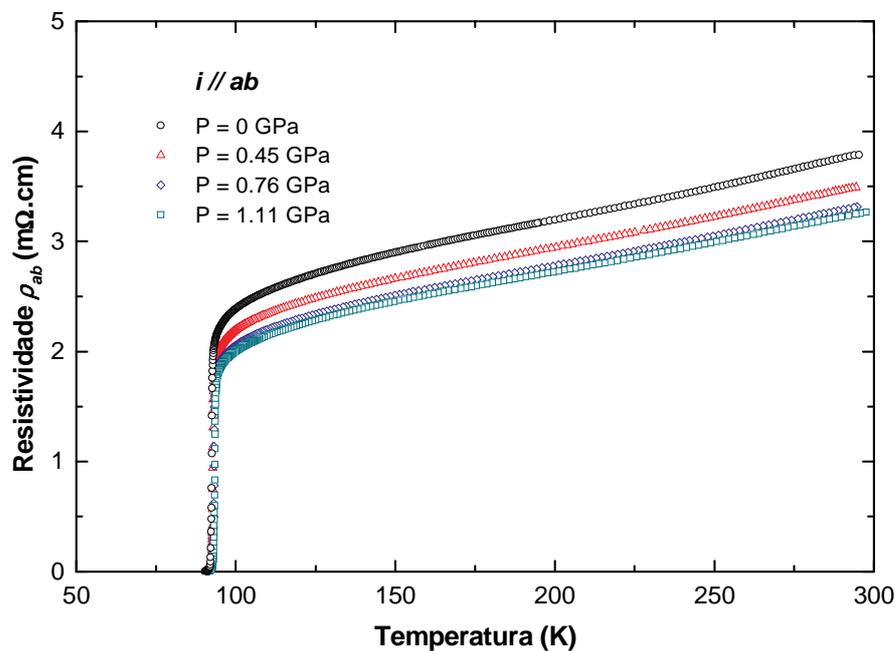


Figura 5.2 - Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura ao longo da orientação ab , $\rho_{ab}(T)$, medidas nas distintas pressões aplicadas à amostra texturizada de YBCO.

O valor da resistividade à temperatura ambiente e pressão nula é 3.773 mΩ.cm. Este valor é característico de amostras policristalinas. O comportamento de $\rho_{ab}(T, P)$ com a temperatura é metálico ($d\rho_{ab}/dT > 0$) em todo o intervalo de temperaturas investigado. Entre 160K e 240K, $\rho_{ab}(T, P)$ decresce linearmente com a temperatura. Abaixo de 160K ocorre um desvio do comportamento linear devido aos efeitos de flutuações termodinâmicas.

A componente $\rho_{ab}(T, P)$ decresce com a aplicação de pressão externa em todo o intervalo de temperaturas investigado. O valor da variação da resistividade com a pressão à temperatura ambiente, $d \ln \rho_{ab}(292K)/dP = -14\% GPa^{-1}$, é comparável ao valor encontrado anteriormente no monocristal de YBCO, para o qual $d \ln \rho_{ab}/dP = -13(\pm 1)\% GPa^{-1}$. Os dados relativos à amostra texturizada confirmam, portanto, os resultados da literatura, e indicam que o forte efeito da pressão sobre a resistividade elétrica no estado normal do YBCO independe da natureza da amostra e, portanto, é intrínseco a este sistema.

Os detalhes da transição normal-supercondutor ao longo da orientação ab são mostrados na figura 5.3 em um intervalo expandido de temperaturas em torno da temperatura crítica. No painel (a) são mostradas as curvas $\rho_{ab}(T, P)$ e, no painel (b), as respectivas curvas $d\rho_{ab}(T, P)/dT$ em função da temperatura.

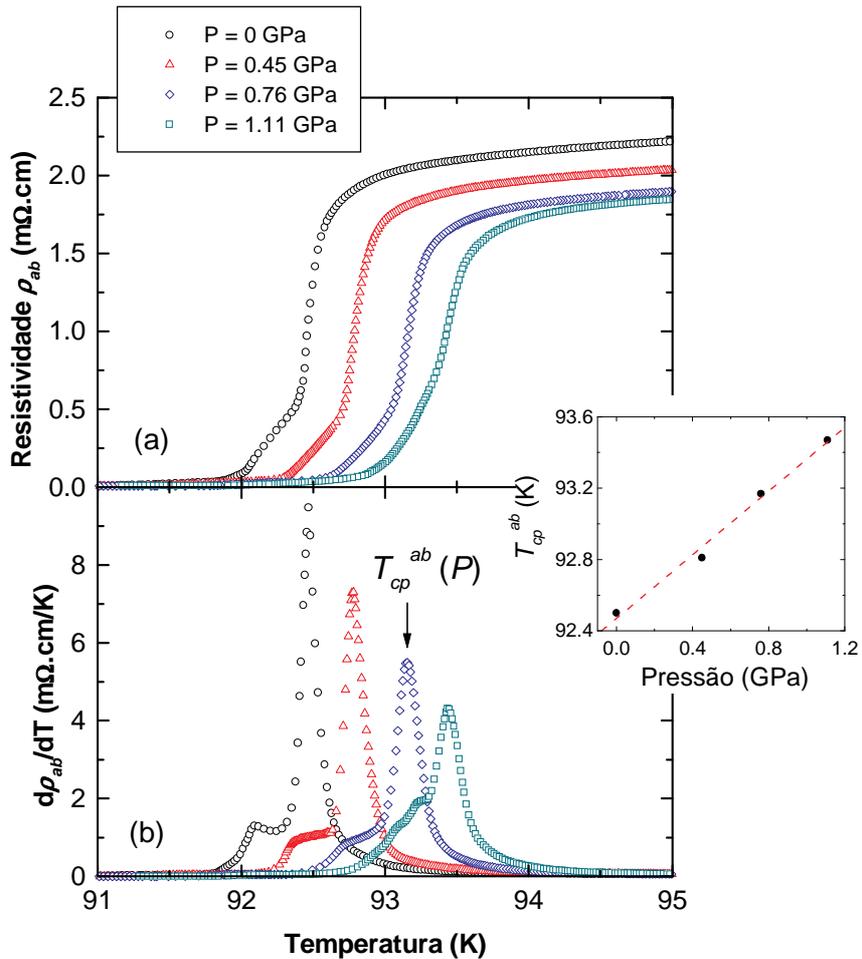


Figura 5.3 - Detalhes da transição resistiva paralelamente à orientação ab para as distintas pressões aplicadas à amostra texturizada de YBCO. (a) Curvas da resistividade elétrica, $\rho_{ab}(T, P)$. (b) Respectivas curvas da derivada da resistividade, $d\rho_{ab}(T, P)/dT$, em função da temperatura. A temperatura $T_{cp}^{ab}(P)$ denota a posição do máximo pronunciado em $d\rho_{ab}(T, P)/dT$. Inset: evolução de T_{cp}^{ab} com a pressão.

A exemplo do caso monocristalino, os arredondamentos em $\rho_{ab}(T, P)$ devido a efeitos de flutuações supercondutoras na fase normal tornam-se mais acentuados com a proximidade à transição resistiva. Porém, ao contrário do monocristal, em que a transição ocorre de forma bastante abrupta, a transição na amostra texturizada de YBCO é mais larga, e as curvas $\rho_{ab}(T, P)$ exibem uma estrutura que antecede o estabelecimento do estado de resistência nula. Esta estrutura não é observada na transição resistiva do monocristal de YBCO, e está associada à granularidade.

Os efeitos de granularidade na amostra texturizada são mais evidentes nas curvas da derivada da resistividade em função da temperatura, as quais são mostradas no painel (b) da figura 5.3. À pressão nula, $d\rho_{ab}/dT$ exibe uma estrutura assimétrica de dois picos. Um pico pronunciado, cuja posição identificamos por $T_{cp}^{ab}(P)$, é seguido por um máximo secundário situado a temperaturas mais baixas. Esta estrutura lembra o aspecto geral da transição em duas etapas em amostras policristalinas. Estudos anteriores⁶⁵ sugerem uma descrição do fenômeno em termos de um modelo granular, no qual é possível identificar dois regimes distintos. O primeiro, correspondente ao máximo principal centrado em $T_{cp}^{ab}(P)$, denota o estabelecimento do estado superconductor em regiões delimitadas da amostra, genericamente chamadas de grãos. O segundo regime, correspondente ao máximo secundário em $d\rho_{ab}/dT$, denota a ocorrência de um estado com coerência de longo alcance, atingido através da ativação de ligações fracas entre os grãos.

A amostra texturizada exibe, portanto, os efeitos de granularidade característicos de sistemas policristalinos. Este resultado não chega a ser surpreendente. No caso ideal, as amostras texturizadas consistem de um empilhamento de grãos orientados ao longo dos planos Cu-O₂. Na prática, porém, as amostras são sintetizadas com um certo grau de desalinhamento entre os grãos⁸¹. Este fator, bem como desvios locais da estequiometria ideal de oxigênio e a presença da fase verde, dão origem a efeitos de granularidade. No entanto, os efeitos de granularidade presentes na amostra texturizada são menos intensos que os efeitos observados em amostras policristalinas preparadas segundo o processo convencional de sinterização.

Nossos dados experimentais revelam que os dois regimes são afetados pela aplicação de pressão hidrostática. No caso do pico mais pronunciado, os efeitos de pressão são muito similares aos observados no monocristal de YBCO. Ou seja, a pressão desloca a transição resistiva para valores mais altos de temperatura, e induz um aumento linear da temperatura crítica, neste caso a uma taxa $dT_{cp}^{ab}/dP = 0.89K/GPa$, e igualmente diminui a intensidade do máximo centrado em $T_{cp}^{ab}(P)$. No caso da transição de coerência, que caracteriza a aproximação ao estado de resistência nula, a posição e a estrutura do máximo secundário situado em temperaturas inferiores a $T_{cp}^{ab}(P)$ também são afetadas pela pressão.

Os efeitos induzidos por pressão acima descritos podem ser comparados aos efeitos resultantes da aplicação de campos magnéticos^{82,83}. A posição e a intensidade do máximo principal praticamente não são alteradas, indicando que o pareamento é pouco afetado pela aplicação de baixos campos. No entanto, a transição de coerência é extremamente sensível à

presença de campo magnético. Com o aumento do campo, o máximo secundário é alargado e deslocado para temperaturas mais baixas. Portanto, contrastando com a ação de campo magnético, a pressão afeta fortemente a transição de pareamento, porém é pouco eficaz para alterar a transição de coerência.

5.2.2 – Orientação c ($i // c$)

A figura 5.4 mostra a dependência com a temperatura da componente da resistividade perpendicular aos planos, $\rho_c(T, P)$, para a amostra texturizada de YBCO submetida a distintas pressões hidrostáticas.

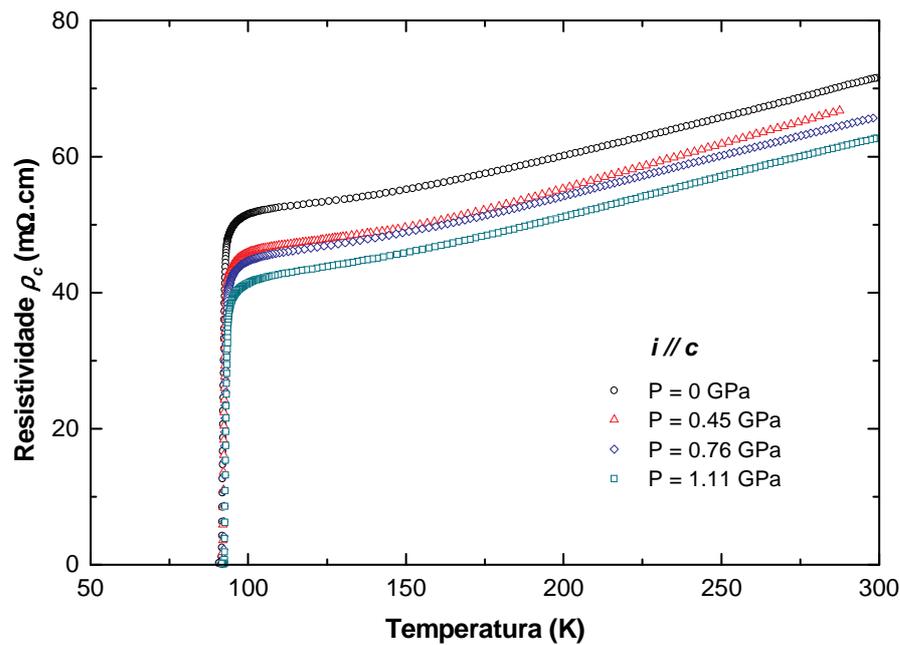


Figura 5.4 - Curvas de resistividade elétrica em função da temperatura ao longo da orientação c , $\rho_c(T)$, medidas nas distintas pressões aplicadas à amostra texturizada de YBCO.

A dependência da componente $\rho_c(T, P)$ com a temperatura é mais complexa que o comportamento linear medido a altas temperaturas na orientação paralela aos planos. Embora metálica em todo o intervalo de temperaturas investigado ($d\rho_c/dT > 0$), dois regimes podem ser identificados em $\rho_c(T, P)$ na fase normal. Como ilustra a figura 5.4, $\rho_c(T, P)$ decresce linearmente com a temperatura até aproximadamente 175K. A partir desta temperatura, ocorre uma mudança suave de comportamento até o estabelecimento de um novo regime linear com menor $d\rho_c/dT$ entre 115K e 130K. A componente transversal não chega a exibir um comportamento do tipo semicondutor ($d\rho_c/dT < 0$) característico de amostras subdopadas, indicando que o conteúdo de oxigênio da amostra investigada no presente trabalho está muito próximo do ótimo.

A aplicação de pressão produz um decréscimo em $\rho_c(T, P)$ em todo o intervalo de temperaturas investigado. À temperatura ambiente, $d \ln \rho_c(292K)/dP = -11.9\%GPa^{-1}$, valor este que é muito próximo ao valor encontrado na orientação *ab*.

O valor da componente perpendicular da resistividade, ρ_c , à temperatura ambiente e pressão nula, é mais que uma ordem de magnitude superior ao valor da componente paralela da resistividade, ρ_{ab} . O fator de anisotropia é $\rho_c/\rho_{ab} \cong 19$, e significa que a condução ao longo dos planos Cu-O₂ dominam as propriedades de transporte no YBa₂Cu₃O₇ texturizado. Este resultado reflete a forte anisotropia das propriedades de transporte no estado normal do YBCO, e está relacionado à estrutura cristalina lamelar intrínseca aos cupratos supercondutores.

A figura 5.5 mostra os detalhes da transição resistiva ao longo da orientação *c* em um intervalo expandido de temperaturas em torno da temperatura crítica. No painel (a) são mostradas as curvas $\rho_c(T, P)$ e, no painel (b), as respectivas curvas $d\rho_c(T, P)/dT$ em função da temperatura e à pressão constante.

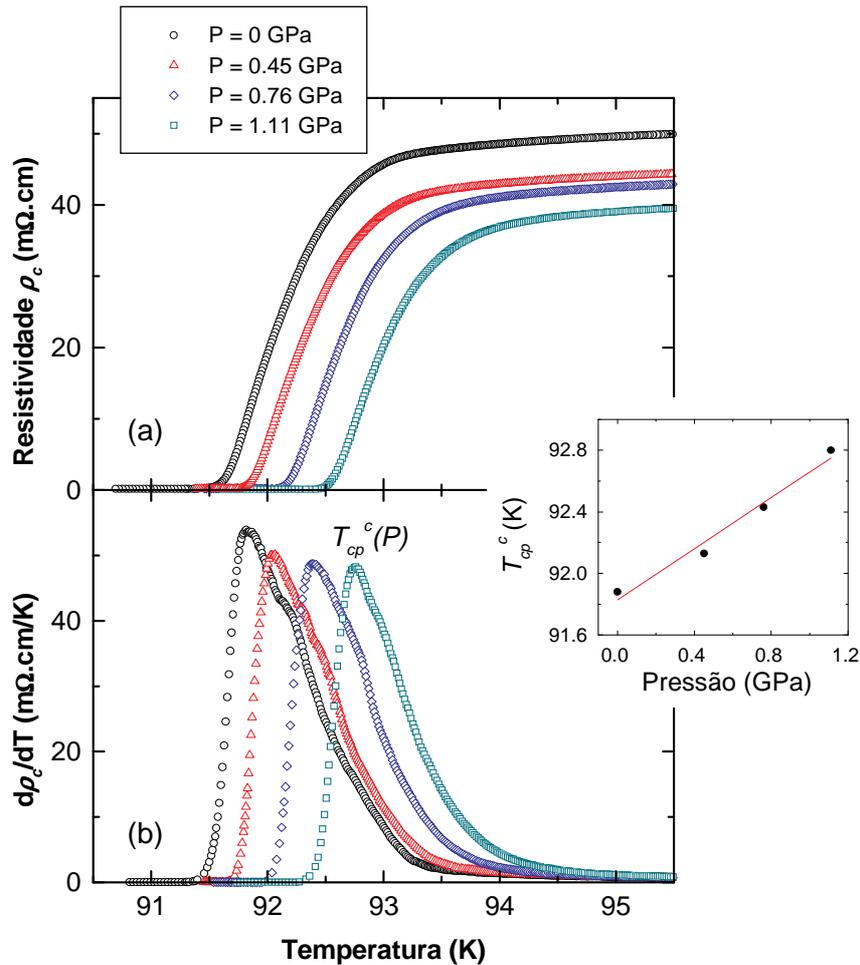


Figura 5.5 - Detalhes da transição resistiva ao longo da orientação c para as distintas pressões aplicadas à amostra texturizada de YBCO. (a) Curvas da resistividade, $\rho_c(T, P)$. (b) Correspondentes curvas da derivada $d\rho_c(T, P)/dT$ em função da temperatura. A temperatura $T_{cp}^c(P)$ denota a posição do máximo pronunciado em $d\rho_c(T, P)/dT$. Inset: evolução de T_{cp}^c com a pressão.

As curvas $d\rho_c(T, P)/dT$ se caracterizam pela ocorrência de um máximo pronunciado, cuja posição é identificada por $T_{cp}^c(P)$, e pela presença de uma anomalia situada em temperaturas acima de $T_{cp}^c(P)$. A posição de T_{cp}^c é deslocada com o aumento da pressão para temperaturas mais altas a uma taxa $dT_{cp}^c/dP = 0.83K/GPa$. Ao contrário do que é observado nas medidas na configuração $i // ab$, a intensidade do máximo centrado em T_{cp}^c é menos

sensível à pressão. A anomalia em $d\rho_c(T,P)/dT$, por sua vez, também é afetada pela pressão, que tende a suprimi-la.

5.2.3 – Comparação entre as configurações $i // ab$ e $i // c$

Para fins de comparação, a figura 5.6 mostra os detalhes da transição resistiva para as orientações ab e c . As curvas $d\rho_{ab}/dT$ e $d\rho_c/dT$ para uma dada pressão são mostradas para um mesmo intervalo de temperaturas. Os valores das temperaturas que identificam o máximo pronunciado em cada caso estão relacionados na tabela 5.1.

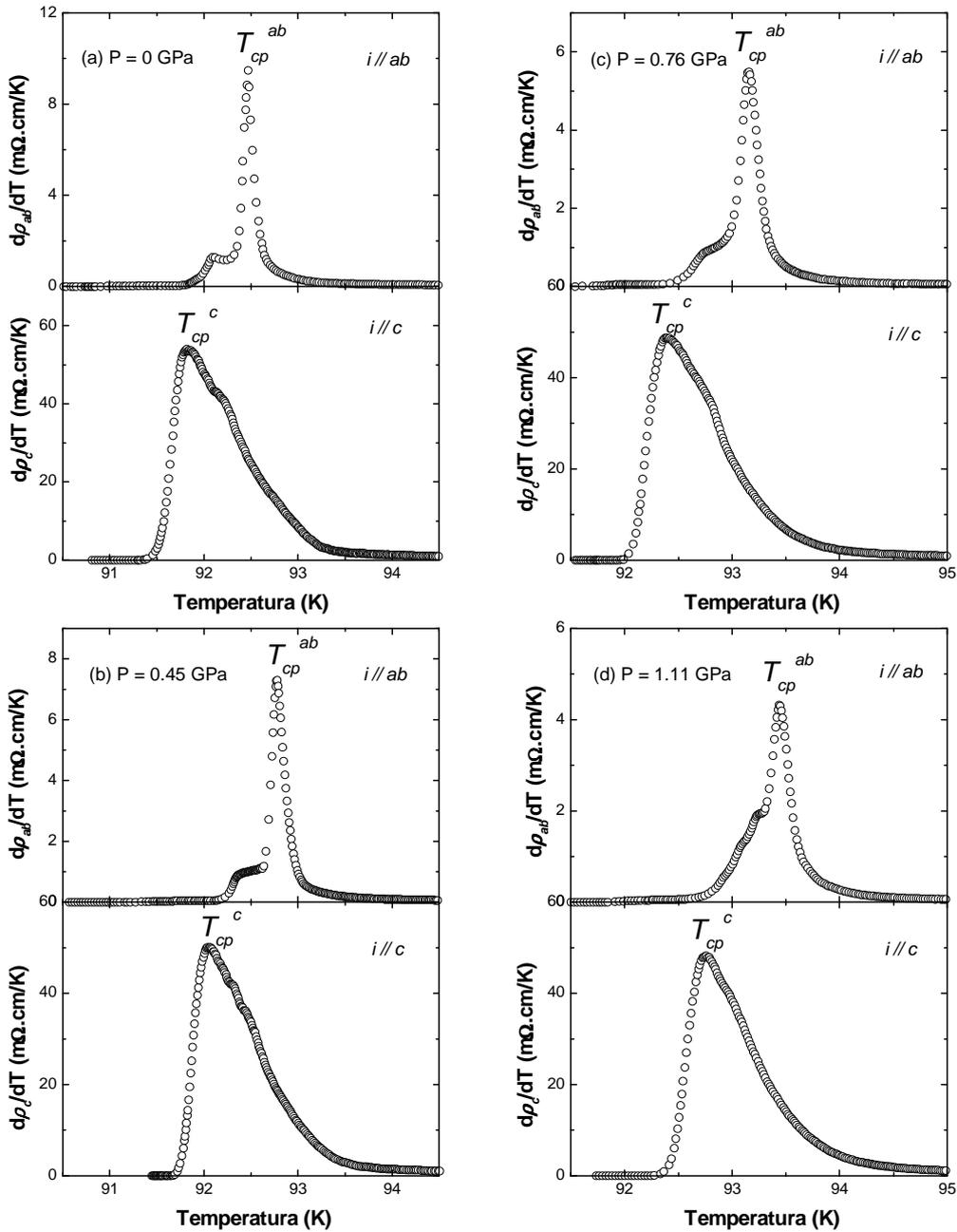


Figura 5.6 – Detalhes da transição resistiva ao longo das orientações ab e c da amostra texturizada de YBCO. As curvas $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ e $d\rho_c(T,P)/dT$ obtidas a uma dada pressão são mostradas para um mesmo intervalo de temperaturas. As temperaturas $T_{cp}^{ab}(P)$ e $T_{cp}^c(P)$ identificam a posição do máximo pronunciado nas curvas $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ e $d\rho_c(T,P)/dT$, respectivamente.

| P (GPa) | 0 | 0.45 | 0.76 | 1.11 |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T_{cp}^{ab} (K) | 92.50 (± 0.05) | 92.81 (± 0.04) | 93.17 (± 0.02) | 93.47 (± 0.04) |
| T_{cp}^c (K) | 91.88 (± 0.06) | 92.13 (± 0.09) | 92.43 (± 0.06) | 92.80 (± 0.06) |

Tabela 5.1 – Variação das temperaturas $T_{cp}^{ab}(P)$ e $T_{cp}^c(P)$ com a pressão, as quais denotam a posição do máximo pronunciado nas curvas $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ e $d\rho_c(T,P)/dT$, respectivamente.

A figura 5.6 evidencia as diferenças entre as curvas da derivada da resistividade em relação à temperatura nas duas orientações investigadas. Enquanto $d\rho_{ab}(T,P)/dT$ exibe uma estrutura assimétrica de dois picos, $d\rho_c(T,P)/dT$ apresenta um único pico cuja posição não coincide com a do pico pronunciado em $d\rho_{ab}(T,P)/dT$. Na verdade, o máximo pronunciado em $d\rho_c(T,P)/dT$ encontra-se a temperaturas menores para todas as pressões aplicadas. As diferenças entre as curvas refletem os efeitos de inhomogeneidades, que são particularmente pronunciados nos cupratos supercondutores de alta temperatura. Embora as duas amostras tenham sido extraídas de um mesmo bulk, a interação da corrente com a estrutura de defeitos é diferente nos casos $i // ab$ e $i // c$.

5.3 – As flutuações na fase normal da amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

A análise da contribuição das flutuações à condutividade elétrica da amostra texturizada de YBCO foi realizada segundo o método exposto na seção 4.3.1, e parte da suposição de que o excesso de condutividade, devido à formação de pares de Cooper evanescentes, diverge em $T_c(P)$ de acordo com uma lei de potência do tipo:

$$\Delta\sigma(T,P) = A\varepsilon^{-\lambda}, \quad (5.1)$$

onde $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$. A paracondutividade $\Delta\sigma(T,P)$ é extraída dos dados experimentais e depende da orientação investigada.

Uma vez obtida $\Delta\sigma(T, P)$, é determinada numericamente a quantidade:

$$\chi_{\sigma}(T, P) \equiv -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma). \quad (5.2)$$

Substituindo (5.1) em (5.2), obtém-se:

$$\chi_{\sigma}^{-1} = \frac{1}{\lambda}(T - T_c(P)). \quad (5.3)$$

Portanto, a temperatura crítica $T_c(P)$ e o expoente crítico λ podem ser determinados simultaneamente uma vez identificado um comportamento linear em curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ em função da temperatura.

Na seqüência serão apresentados os resultados da análise acima, inicialmente para as medidas na configuração $i // ab$ e, posteriormente, para as medidas na configuração $i // c$. Veremos a seguir que distintos comportamentos lineares foram observados nas curvas $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ para ambas as orientações, o que assinala a ocorrência de diferentes regimes de flutuações na condutividade na fase normal. A interpretação destes regimes foi baseada na expressão para o expoente crítico da paracondutividade:

$$\lambda = \nu(2 + z - d - \eta), \quad (5.4)$$

onde ν é o expoente crítico relacionado ao comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico, d é a dimensão do espaço onde as flutuações são definidas, e η é o expoente da função de correlação do parâmetro de ordem. Os expoentes encontrados serão discutidos no contexto da teoria de campo-médio de Aslamasov-Larkin⁴⁷, e das previsões do modelo 3D-XY⁵⁵, discutidas na seção 2.3.1.3.

5.3.1 - Orientação ab ($i // ab$)

5.3.1.1 - Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade

A contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade planar da amostra texturizada de YBCO foi obtida a partir da subtração:

$$\Delta\sigma(T, P) = \sigma - \sigma_n, \quad (5.5)$$

onde $\sigma = 1/\rho_{ab}(T, P)$ é a condutividade medida, e $\sigma_n = 1/\rho_n$ é o termo normal. O termo normal foi determinado da extrapolação do comportamento linear exibido pela resistividade no intervalo de temperaturas entre 160K e 240K, dado por:

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{d\rho_n}{dT}T, \quad (5.6)$$

Os valores da resistividade residual ρ_0 e do coeficiente $d\rho_n/dT$ resultantes do ajuste da equação (5.6) às curvas $\rho_{ab}(T, P)$ estão listados na tabela 5.2.

| P (GPa) | ρ_0 (mΩ.cm) | $d\rho_n/dT$ (mΩ.cm/K) |
|-----------|------------------|------------------------|
| 0 | 2.0527 | 0.00572 |
| 0.45 | 1.8458 | 0.00550 |
| 0.76 | 1.7220 | 0.00529 |
| 1.11 | 1.6832 | 0.00521 |

Tabela 5.2 – Relação dos valores dos parâmetros resultantes do ajuste da equação (5.6) às curvas $\rho_{ab}(T, P)$ no intervalo de temperaturas entre 160K e 240K.

5.3.1.2 - Os regimes de flutuações na fase normal

Resultados representativos de $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ relativos à orientação *ab* são mostrados na figura 5.7. Dois regimes em lei de potência foram identificados no intervalo de temperaturas imediatamente acima da temperatura crítica. Os valores dos expoentes encontrados estão listados na tabela 5.3. Em temperaturas mais afastadas, é observado um comportamento em lei de potência relacionado ao expoente $\lambda^{3D-G} = 0.49(\pm 0.01)$ e à temperatura crítica $T_c^{MF}(P)$. Com o decréscimo da temperatura, ocorre um crossover para um segundo comportamento em lei de potência a uma temperatura $T_G(P)$. O expoente associado a este regime é $\lambda_{cr} = 0.28(\pm 0.02)$ e a respectiva temperatura crítica é denotada por $T_c(P)$, como indicada na figura 5.8. Os intervalos de validade de cada regime estão relacionados na tabela 5.3 em termos da temperatura reduzida $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$.

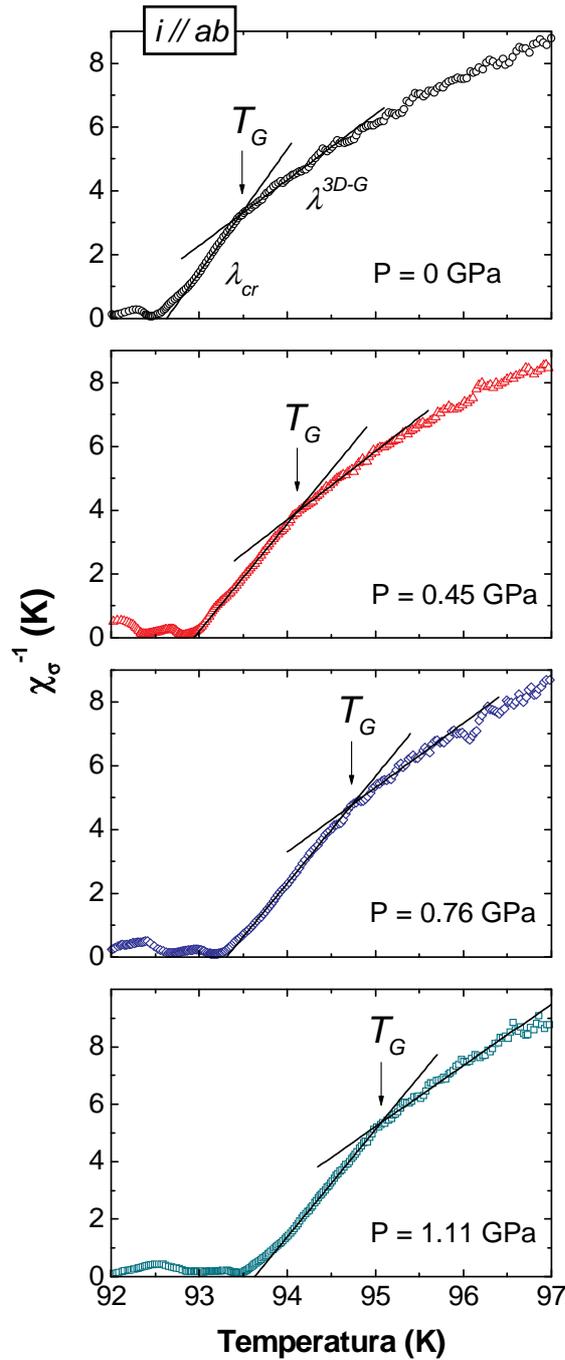


Figura 5.7 – Resultados representativos de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ relativos às medidas na configuração $i // ab$. As retas indicadas correspondem ao ajuste da eq. (5.3). Os regimes de flutuações críticas e Gaussianas tridimensionais são identificados pelos expoentes λ_{cr} e λ^{3D-G} , respectivamente. O valor do expoente crítico é $\lambda_{cr} = 0.28(\pm 0.02)$, ao passo que $\lambda^{3D-G} = 0.49(\pm 0.01)$, conforme a tabela 5.3. O crossover de um comportamento para outro ocorre à temperatura $T_G(P)$.

| $i // ab$ | | Flutuações críticas | | Flutuações Gaussianas | |
|-----------|------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------|----------------------------|
| P (GPa) | T_c (K) | λ_{cr} | ϵ | λ^{3D-G} | ϵ |
| 0 | 92.67 ± 0.06 | $0.26 (\pm 0.02)$ | $0.003 < \epsilon < 0.009$ | $0.50 (\pm 0.03)$ | $0.009 < \epsilon < 0.023$ |
| 0.45 | 92.90 ± 0.05 | $0.30 (\pm 0.02)$ | $0.005 < \epsilon < 0.013$ | $0.49 (\pm 0.04)$ | $0.014 < \epsilon < 0.024$ |
| 0.76 | 93.31 ± 0.01 | $0.30 (\pm 0.01)$ | $0.005 < \epsilon < 0.015$ | $0.50 (\pm 0.05)$ | $0.016 < \epsilon < 0.027$ |
| 1.11 | 93.66 ± 0.05 | $0.27 (\pm 0.03)$ | $0.005 < \epsilon < 0.015$ | $0.48 (\pm 0.06)$ | $0.016 < \epsilon < 0.032$ |

Tabela 5.3 – Relação dos expoentes da paracondutividade correspondentes aos regimes identificados nas proximidades da transição resistiva ao longo da orientação ab da amostra texturizada de YBCO. O intervalo de validade de cada regime é indicado em termos da temperatura reduzida $\epsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$, onde $T_c(P)$ é a temperatura crítica relacionada ao regime assintótico descrito pelo expoente λ_{cr} .

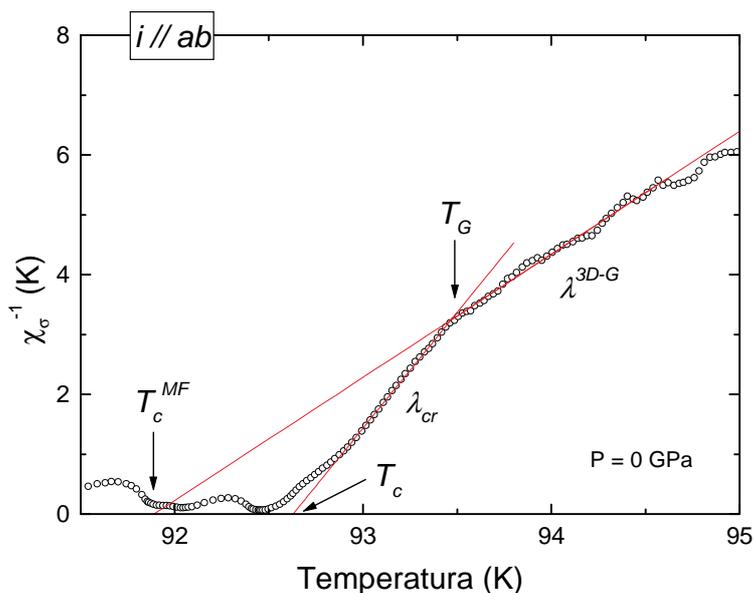


Figura 5.8 – Curva representativa de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, 0)$ para a amostra texturizada de YBCO relativa à medida na configuração $i // ab$, na qual são mostrados os regimes em lei de potência relacionados aos expoentes λ_{cr} e λ^{3D-G} , e suas respectivas temperaturas críticas, T_c e T_c^{MF} .

O regime identificado em temperaturas mais afastadas de $T_c(P)$ foi interpretado em termos das previsões de Aslamasov-Larkin⁴⁷ com base na teoria de campo-médio. Neste caso, os expoentes da paracondutividade, também ditos expoentes Gaussianos, dependem somente da dimensão efetiva d do espaço onde as flutuações se definem, de acordo com:

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

Segundo a expressão (5.7), o expoente encontrado para a amostra texturizada de YBCO investigada na configuração $i // ab$, $\lambda^{3D-G} \cong 0.50$, é característico de flutuações Gaussianas tridimensionais (3D-G), para as quais $d = 3$. Portanto, a temperatura crítica associada a este regime, obtida da extrapolação do respectivo comportamento linear a $\chi_\sigma^{-1}(T, P) = 0$, denota a temperatura crítica de campo-médio. O regime 3D-G é estável frente a aplicação de pressões. Conforme os dados da tabela 5.3, o intervalo de temperaturas reduzidas que caracteriza o regime 3D-G é deslocado para valores mais altos com o aumento da pressão. Além disso, a pressão induz um alargamento do intervalo, em particular para o valor mais alto aplicado.

Com a aproximação à temperatura crítica, é observada uma mudança à temperatura $T_G(P)$ para um segundo comportamento em lei de potência. A temperatura $T_G(P)$ demarca o início da região crítica, na qual a teoria de campo-médio não mais descreve o comportamento das flutuações na condutividade. A região crítica da condutividade planar da amostra texturizada se caracteriza pela ocorrência de um único regime descrito pelo expoente $\lambda_{cr} = 0.28(\pm 0.02)$.

De acordo com Lobb⁵⁵, a transição supercondutora é descrita pela classe de universalidade do modelo 3D-XY. Neste caso, cálculos do grupo de renormalização⁵⁶ indicam que $\nu = 0.67$ e $\eta = 0.03$. Portanto, segundo a expressão (5.4), o expoente relacionado ao regime assintótico, $\lambda_{cr} = 0.28$, embora ligeiramente inferior, é compatível com o valor do expoente dinâmico previsto por Lobb, $\lambda = 0.32$, para o qual $z = 3/2$.

5.3.1.3 – A evolução do número de Ginzburg

No caso da orientação *ab*, o regime crítico descrito pelo modelo 3D-XY-E, bem como o regime de flutuações Gaussianas 3D, se mantiveram estáveis frente a aplicação de pressão. Isso nos permite determinar, portanto, o número de Ginzburg, $\varepsilon_G = (T_G - T_c^{MF})/T_c^{MF}$, como função da pressão. De forma análoga ao caso monocristalino, $T_c^{MF}(P)$ corresponde à temperatura crítica de campo-médio relacionada ao regime Gaussiano 3D. A temperatura de Ginzburg, $T_G(P)$, representa a temperatura de crossover entre os regimes crítico e Gaussiano, e é determinada pela interseção das retas que descrevem cada um dos regimes. Os valores da temperatura de Ginzburg, bem como da temperatura crítica de campo-médio e do número de Ginzburg, estão relacionados na tabela 5.4 para todos os valores de pressão investigados.

| P (GPa) | T_G (K) | T_c^{MF} (K) | ε_G |
|-----------|-----------|----------------|-----------------|
| 0 | 93.52 | 91.85 | 0.018 |
| 0.45 | 94.10 | 92.20 | 0.021 |
| 0.76 | 94.70 | 92.36 | 0.025 |
| 1.11 | 95.11 | 92.50 | 0.028 |

Tabela 5.4 - Relação dos valores da temperatura de Ginzburg T_G , da temperatura crítica de campo médio T_c^{MF} e do número de Ginzburg, $\varepsilon_G = (T_G - T_c^{MF})/T_c^{MF}$, obtidos para os diferentes valores de pressão hidrostática aplicados à amostra texturizada de YBCO.

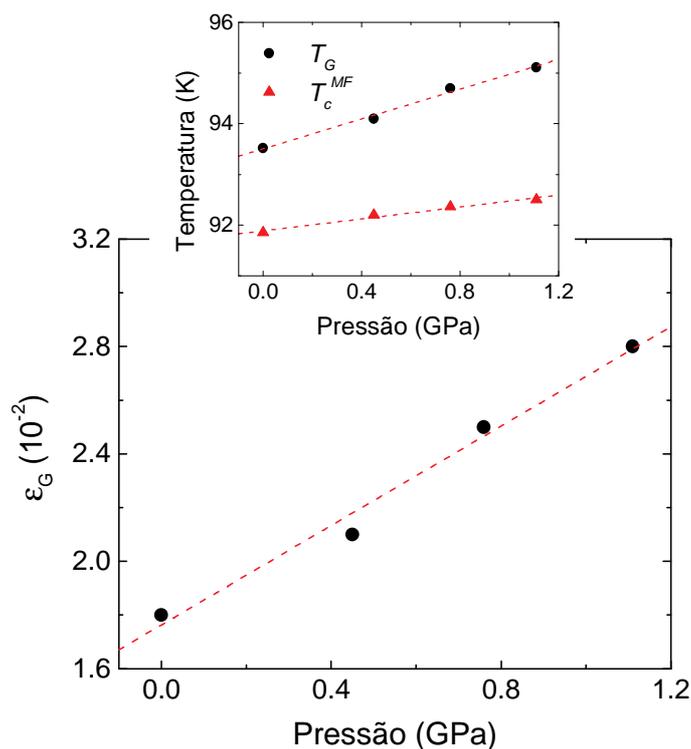


Figura 5.9 - Número de Ginzburg ϵ_G em função da pressão aplicada à amostra texturizada de YBCO. Inset: evolução de T_G e T_c^{MF} com a pressão.

O número de Ginzburg à pressão nula da amostra texturizada de YBCO é igual a 0.018. O valor de ϵ_G é cerca de três vezes superior ao valor encontrado para o monocristal de YBCO medido em condições similares. Esta mesma tendência foi verificada em um estudo da magnetocondutividade de amostras policristalinas pertencentes à família de cupratos supercondutores $REBa_2Cu_3O_7$, onde RE é um elemento terra-rara⁸⁴. Estes resultados sugerem que efeitos de granularidade induzem um alargamento do regime genuinamente crítico e, portanto, um aumento do número de Ginzburg.

Como mostra a figura 5.9, a pressão induz um aumento no número de Ginzburg da amostra texturizada de YBCO. A variação, no entanto, é relativamente menor que a verificada no monocristal de YBCO, embora seja maior em valor absoluto ($\Delta\epsilon_G \cong 10^{-2}$ para a texturizada, ao passo que $\Delta\epsilon_G \cong 2,5 \cdot 10^{-3}$ para o monocristal). É importante ressaltar que, no caso monocristalino, o aumento mais acentuado observado em ϵ_G ocorre entre as pressões de

0.76 GPa e 1.11 GPa, quando então se processa uma mudança de comportamento crítico. Na amostra texturizada, porém, o regime de flutuações críticas, descrito pelo modelo 3D-XY-E, se manteve estável até a pressão mais alta aplicada.

Fazendo uso da amplitude crítica, A^{3D-G} , relacionada ao regime Gaussiano tridimensional,

$$A^{3D-G} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)}, \quad (5.8)$$

é possível estimar o valor do comprimento de coerência à temperatura nula. Os valores desta forma determinados estão relacionados na tabela 5.5, na qual são identificados por $\xi^{ef}(0)$.

| P (GPa) | A_{cr} ($m\Omega.cm$) ⁻¹ | A^{3D-G} ($m\Omega.cm$) ⁻¹ | $\xi^{ef}(0)$ (Å) | $\xi_c(0)$ (Å) |
|-----------|-----------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------|----------------|
| 0 | 0.0272 | 0.0122 | 10.6 | 1.20 |
| 0.45 | 0.0230 | 0.0122 | 10.6 | 1.20 |
| 0.76 | 0.0240 | 0.0131 | 9.81 | 1.11 |
| 1.11 | 0.0266 | 0.0135 | 9.50 | 1.08 |

Tabela 5.5 - Relação das amplitudes crítica e 3D-G, e do comprimento de coerência, obtidos para os diferentes valores de pressão hidrostática aplicados à amostra texturizada de YBCO. O comprimento de coerência efetivo, $\xi^{ef}(0)$, corresponde ao valor calculado a partir da relação (5.8). O comprimento $\xi_c(0)$ refere-se ao valor renormalizado de forma que o valor de $\xi^{ef}(0)$ à pressão nula coincida com o valor intrínseco obtido para o monocristal de YBCO à mesma pressão, $\xi_c(0) = 1.2 \text{ \AA}$.

Os valores encontrados para $\xi^{ef}(0)$ são comparáveis aos valores obtidos a partir de medidas em sistemas granulares, porém são muito superiores ao valor obtido em monocristais. Para o monocristal de YBCO discutido no capítulo anterior, por exemplo, $\xi_c(0) = 1.2 \text{ \AA}$ à pressão nula. Esta diferença está associada à natureza granular da amostra, que introduz incertezas na determinação dos fatores geométricos que entram no cálculo do valor absoluto da resistividade. Neste caso, a resistividade medida não corresponde a uma média simples entre as resistividades planar e paralela ao eixo-c. Em geral, denota-se por um fator multiplicativo, denominado fator-C, o efeito quantitativo de granularidade no fator geométrico

da amostra. Por conseguinte, a resistividade medida, ρ_{med} , corresponde à resistividade intrínseca ao sistema, ρ_{int} , multiplicada pelo fator C , ou seja:

$$\rho_{med} = C\rho_{int}. \quad (5.9)$$

Assim, todas as quantidades dependentes do valor absoluto da resistividade (ou condutividade), como a amplitude crítica (e o comprimento de coerência) diferem do valor intrínseco por um fator multiplicativo. Por esta razão, os valores calculados de $\xi^{ef}(0)$ para a amostra texturizada de YBCO foram renormalizados de forma tal que o valor de $\xi_c(0)$ à pressão nula coincida com o valor intrínseco obtido para o monocristal de YBCO à mesma pressão. Portanto, no caso específico da medida de resistividade na orientação ab , $C \cong 9$. Os valores renormalizados de $\xi_c(0)$ para as demais pressões estão indicados na tabela 5.5.

Conforme os dados da tabela 5.5, a amplitude relativa ao regime crítico não mostra uma variação sistemática com a pressão. Por outro lado, observa-se um incremento sistemático no valor da amplitude do regime 3D-G e, conseqüentemente, uma redução no comprimento de coerência $\xi_c(0)$.

De acordo com a expressão (4.9), que relaciona ε_G com os distintos comprimentos de coerência, a diminuição de $\xi_c(0)$ com a pressão resultaria em um aumento no número de Ginzburg, como de fato verificado. Segundo os dados da tabela 5.5, o valor de $\xi_c(0)$ varia cerca de 10% com relação ao valor em $P = 0$ GPa quando aplicada uma pressão de 1.11 GPa. Portanto, a diminuição de $\xi_c(0)$ não justifica o incremento de aproximadamente 56% observado em ε_G . Tal como no caso do monocristal de YBCO discutido no capítulo 4, os dados para a amostra texturizada de YBCO indicam que o aumento da pressão externa induz uma redução no comprimento de coerência ao longo do plano- ab , $\xi_{ab}(0)$. Considerando o decréscimo de 10% no valor de $\xi_c(0)$, a variação estimada para $\xi_{ab}(0)$ seria de 6%.

5.3.2 - Orientação c ($i // c$)

5.3.2.1 - Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade

A contribuição de flutuações supercondutoras à componente da condutividade elétrica perpendicular aos planos da amostra texturizada de YBCO foi obtida a partir da subtração:

$$\Delta\sigma(T, P) = \sigma - \sigma_n, \quad (5.10)$$

onde $\sigma = 1/\rho_c(T, P)$ é a condutividade medida, e $\sigma_n = 1/\rho_n$ é o termo normal. A contribuição normal foi extraída a partir da extrapolação para temperaturas baixas do comportamento linear observado em $\rho_c(T, P)$ entre 115K e 130K, dado por:

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{d\rho_n}{dT}T. \quad (5.11)$$

Os valores dos coeficientes ρ_0 e $d\rho_n/dT$ resultantes do ajuste da equação (5.11) às curvas $\rho_c(T, P)$ estão listados na tabela 5.6.

| P (GPa) | ρ_0 (mΩ.cm) | $d\rho_n/dT$ (mΩ.cm/K) |
|-----------|------------------|------------------------|
| 0 | 46.28 | 0.0571 |
| 0.45 | 39.98 | 0.0632 |
| 0.76 | 38.20 | 0.0697 |
| 1.11 | 34.48 | 0.0749 |

Tabela 5.6 – Relação dos valores dos parâmetros resultantes do ajuste da equação (5.11) às curvas $\rho_c(T, P)$ no intervalo de temperaturas entre 115K e 130K.

5.3.2.2 - Os regimes de flutuações na fase normal

Resultados representativos de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ para a orientação c da amostra texturizada de YBCO são mostrados na figura 5.10. Três regimes em lei de potência são observados no intervalo de temperaturas que antecede a transição. Os valores dos expoentes, identificados por λ^{as} , λ^{3D-G} e λ^{ef} , estão relacionados na tabela 5.7, assim como os intervalos de validade de cada regime, expressos em termos da temperatura reduzida $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$, onde $T_c(P)$ é a temperatura crítica relacionada ao comportamento assintótico descrito pelo expoente λ^{as} , como mostrado na figura 5.11.

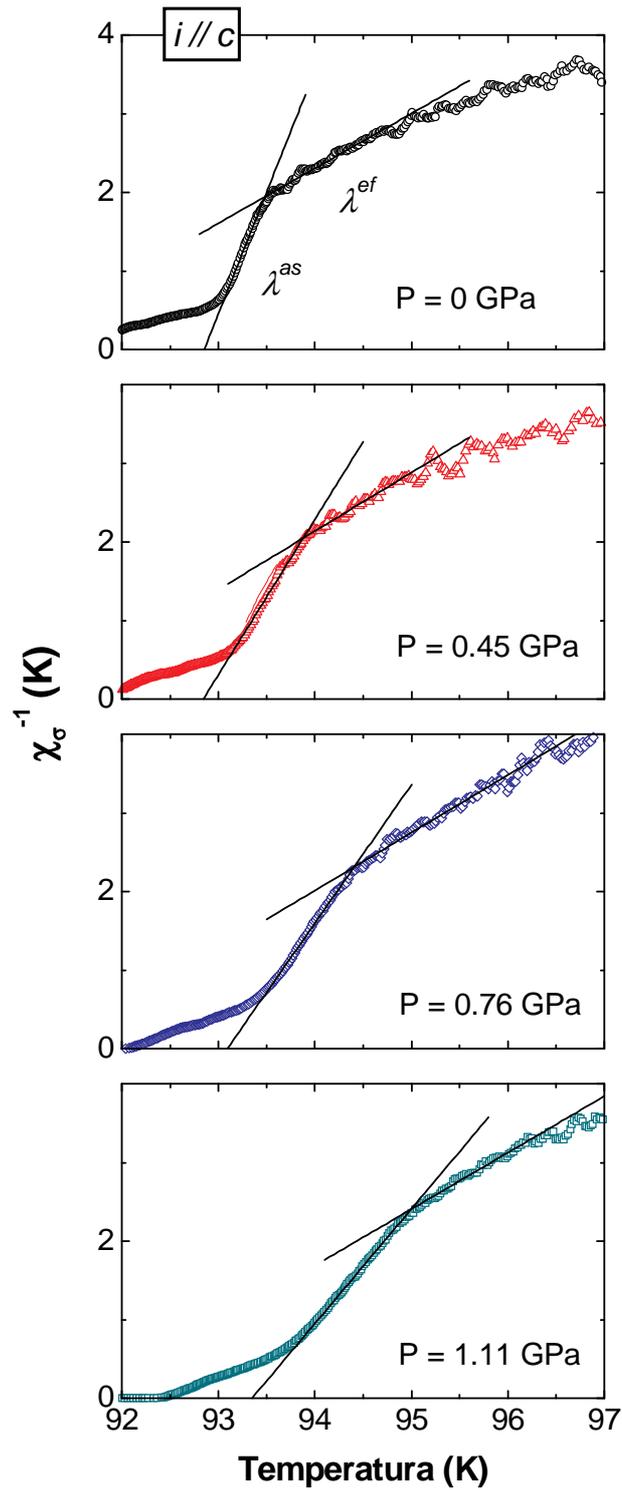


Figura 5.10 - Resultados representativos de $\chi_{\sigma}^{-1}(T,P)$ relativos às medidas na configuração $i // c$. As retas indicadas correspondem ao ajuste da eq. (5.3). Os expoentes λ^{as} e λ^{ef} identificam os regimes de flutuações na fase normal.

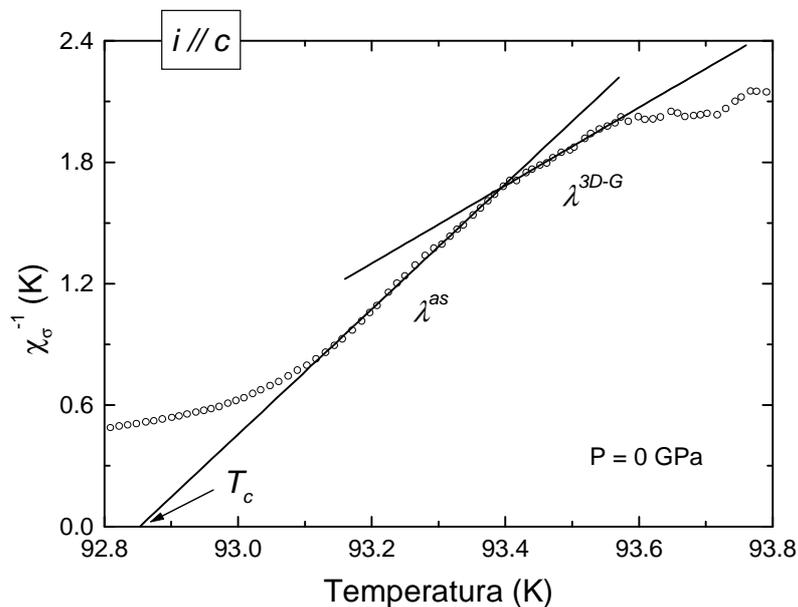


Figura 5.11 – Visão expandida da curva $\chi_{\sigma}^{-1}(T,0)$, na qual são mostrados os detalhes da região que antecede a transição resistiva ao longo da orientação c . As retas identificam os regimes de flutuações correspondentes aos expoentes λ^{as} e λ^{3D-G} .

| $i // c$ | | Regime assintótico | Flutuações Gaussianas | |
|-----------|------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| P (GPa) | T_c (K) | λ^{as} | λ^{3D-G} | λ^{ef} |
| 0 | 92.89 ± 0.05 | $0.32 (\pm 0.02)$ $0.003 \leq \varepsilon \leq 0.006$ | $0.55 (\pm 0.04)$ $0.006 < \varepsilon < 0.008$ | $1.3 (\pm 0.1)$ $0.008 \leq \varepsilon \leq 0.019$ |
| 0.45 | 92.88 ± 0.05 | $0.49 (\pm 0.03)$ $0.004 \leq \varepsilon \leq 0.011$ | | $1.4 (\pm 0.1)$ $0.011 \leq \varepsilon \leq 0.021$ |
| 0.76 | 93.16 ± 0.09 | $0.55 (\pm 0.02)$ $0.006 \leq \varepsilon \leq 0.012$ | | $1.5 (\pm 0.1)$ $0.020 \leq \varepsilon \leq 0.035$ |
| 1.11 | 93.38 ± 0.05 | $0.70 (\pm 0.03)$ $0.007 \leq \varepsilon \leq 0.017$ | | $1.5 (\pm 0.2)$ $0.020 \leq \varepsilon \leq 0.033$ |

Tabela 5.7 - Relação dos valores dos expoentes observados na fase normal nas proximidades da transição resistiva na orientação c para os diferentes valores de pressão hidrostática aplicados à amostra texturizada de YBCO. O intervalo de validade de cada regime é indicado em termos da temperatura reduzida $\varepsilon = (T - T_c(P))/T_c(P)$, onde $T_c(P)$ é a temperatura crítica relacionada ao regime assintótico descrito pelo expoente λ^{as} .

Segundo a previsão de campo-médio do modelo Aslamasov-Larkin ⁴⁷ para as flutuações na condutividade, os expoentes Gaussianos dependem somente da dimensão d do espaço onde as flutuações se desenvolvem de acordo com a expressão (5.7). Logo, o expoente $\lambda^{ef} = 1.4(\pm 0.1)$ encontrado em temperaturas mais afastadas é compatível com o valor previsto para flutuações Gaussianas unidimensionais, para as quais $d = 1$. À pressão nula, o comportamento unidimensional é seguido por um regime descrito pelo expoente $\lambda^{3D-G} \cong 0.50$. De acordo com a expressão (5.7), o expoente encontrado é consistente com flutuações Gaussianas tridimensionais (3D-G). Este regime, no entanto, ocorre em um intervalo de temperaturas reduzidas extremamente estreito.

Imediatamente abaixo dos regimes Gaussianos, é sistematicamente observado um regime em lei de potência cujo expoente, λ^{as} , é muito sensível à aplicação de pressão. Os dados constantes na tabela 5.7 revelam que o valor do expoente evolui continuamente de $\lambda^{as} = 0.32$, à pressão nula, para $\lambda^{as} = 0.70$, à pressão de 1.11 GPa.

O expoente identificado à pressão nula, $\lambda^{as} = 0.32$, é consistente com uma descrição em termos do modelo 3D-XY-E. Este resultado concorda com os dados de um estudo anterior da magnetocondutividade no mesmo sistema texturizado ⁸². É importante observar que o regime 3D-XY-E também foi identificado em condições similares ao longo da orientação ab , refletindo, portanto, o caráter tridimensional das flutuações supercondutoras na amostra texturizada de YBCO à pressão nula.

A evolução com a pressão do expoente crítico relacionado ao regime assintótico, no entanto, é um resultado novo e sua interpretação não é trivial. Uma possibilidade é que a evolução de λ^{as} reflète uma mudança na dinâmica das flutuações críticas na direção perpendicular aos planos, como conseqüência do aumento da pressão. Como previsto por Lobb ⁵⁵ e discutido na seção (2.3.1.3), dois regimes podem ser identificados na região crítica. No chamado regime dinâmico, o expoente previsto é $\lambda = 0.32$, para o qual $\nu = 0.67$, $z = 3/2$ e $\eta = 0.03$. No regime estático, $\nu = 0.67$, porém z e η conservam seus valores de campo-médio. Neste caso, o expoente crítico correspondente é $\lambda = 0.67$. Portanto, o expoente inicialmente identificado à pressão nula, $\lambda^{as} = 0.32$, seria consistente com uma descrição em termos do modelo 3D-XY com dinâmica $z = 3/2$. Por sua vez, o expoente crítico observado à pressão de 1.11 GPa, $\lambda^{as} = 0.70$, é comparável ao valor previsto por Lobb ⁵⁵ para o expoente característico do regime crítico estático. A pressão, portanto, teria o efeito de induzir

uma mudança na dinâmica das flutuações críticas. Seriam necessárias medidas de outras propriedades dinâmicas para confirmar esta hipótese.

5.4 - Discussão

Para fins de comparação, curvas representativas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ para as orientações $i // ab$ e $i // c$ são mostradas na figura 5.12. Os painéis (a), (b), (c) e (d) correspondem à análise dos dados medidos à pressão de 0, 0.45, 0.76 e 1.11 GPa, respectivamente. Os valores indicados dos expoentes correspondem aos valores médios encontrados para cada uma das pressões aplicadas.

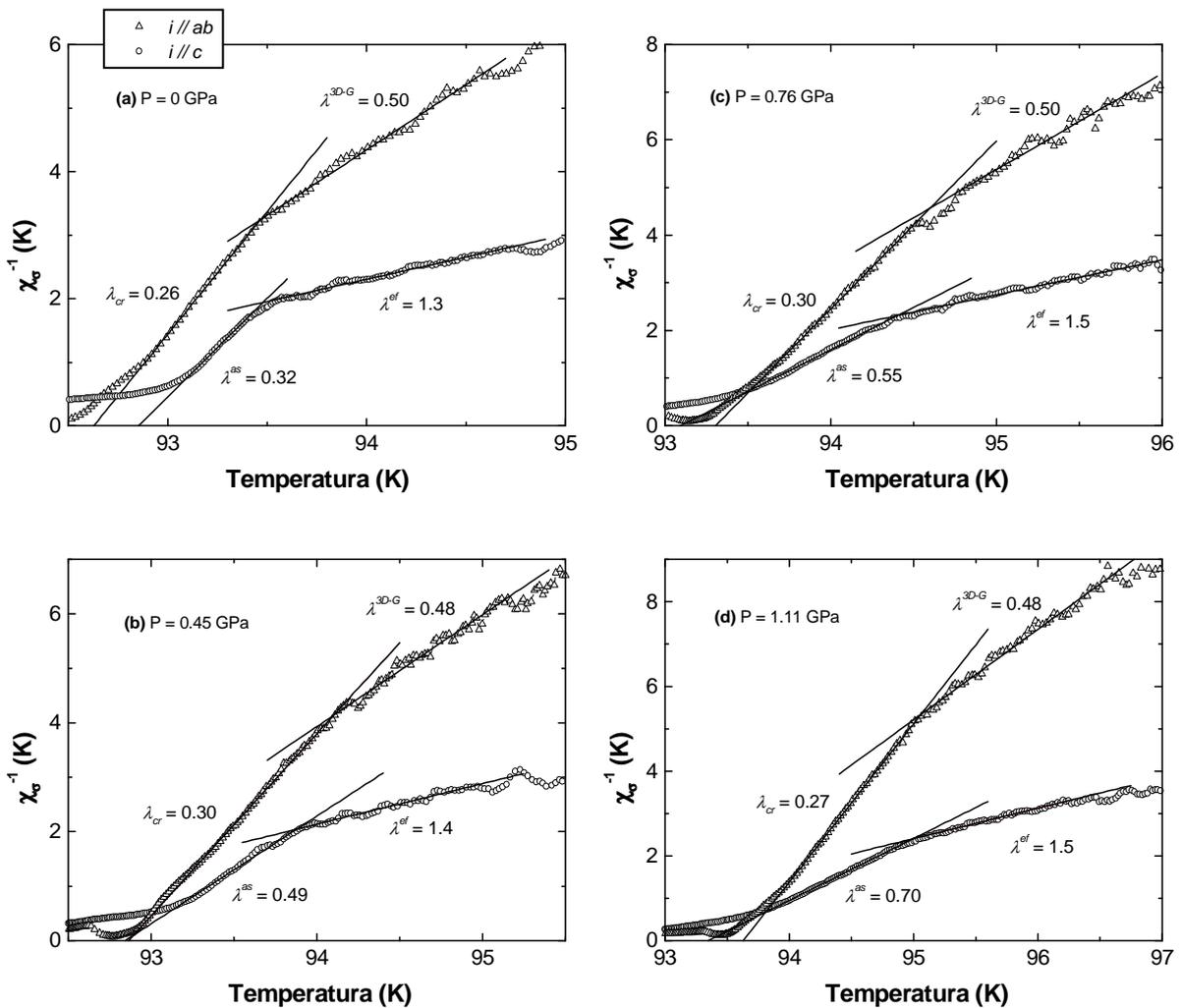


Figura 5.12 - Resultados representativos de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ para a amostra texturizada de YBCO medida nas configurações $i // ab$ e $i // c$. As retas indicadas correspondem ao ajuste da eq. (5.3). Os valores cotados para os expoentes referem-se aos valores médios encontrados para cada uma das pressões aplicadas.

Antes de prosseguir com a discussão, porém, é importante ressaltar dois aspectos. Primeiro, as curvas relativas às orientações ab e c não foram medidas simultaneamente. Segundo, os dados experimentais não se referem a medidas de um mesmo corpo de prova, embora estes tenham sido extraídos de um mesmo bulk. Portanto, é razoável que haja pequenas diferenças quantitativas entre os resultados relativos às duas orientações a uma dada pressão, principalmente no que diz respeito aos intervalos de temperatura de validade dos regimes de flutuações.

Levando-se em conta as considerações acima, a partir da figura 5.12 é possível concluir que há uma concordância entre os intervalos de temperatura correspondentes aos regimes assintóticos de cada uma das orientações investigadas, bem como entre o regime descrito pelo expoente λ^{3D-G} para a configuração $i // ab$ e o regime associado ao expoente λ^{ef} para a configuração $i // c$. O que chama a atenção nestes resultados é o fato de que, em princípio, a ocorrência de flutuações Gaussianas tridimensionais na orientação paralela aos planos parece incompatível com uma descrição em termos de flutuações Gaussianas unidimensionais ao longo da orientação c no mesmo intervalo de temperaturas. Esta observação, assim como o evolução do expoente crítico com a pressão para a configuração $i // c$, deve levar em consideração a estrutura anisotrópica dos cupratos supercondutores.

Como visto na seção 1.2, a estrutura cristalina do YBCO pode ser visualizada como uma seqüência de camadas formadas pelos duplos planos Cu-O₂, em que o estado supercondutor se encontra bem estabelecido, alternadas com camadas isolantes ou fracamente supercondutoras ao longo do eixo- c , como esquematicamente ilustrado na figura 5.13.

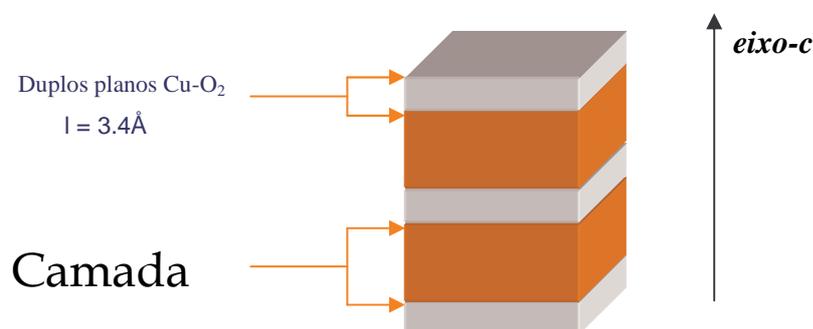


Figura 5.13 – Ilustração esquemática da estrutura planar característica do YBCO. A distância l entre os dois planos Cu-O₂ adjacentes que formam os blocos supercondutores é igual a 3.4 Å. As estruturas de duplos planos estão separadas por uma camada de espessura $s \cong 8\text{Å}$.

Esta estrutura planar é responsável pela anisotropia nas propriedades eletrônicas dos cupratos supercondutores. O comprimento de coerência na orientação paralela aos planos Cu-O₂, $\xi_{ab}(0)$, por exemplo, é da ordem de 10-20Å^{77,78}, enquanto que o comprimento de

coerência na direção perpendicular aos planos, $\xi_c(0)$, é aproximadamente igual a 1Å. Como o comprimento de coerência é uma estimativa da dimensão de uma gota supercondutora evanescente, o volume típico das flutuações supercondutoras é do tipo elipsóide oblato, com o semi-eixo maior paralelo aos planos Cu-O₂.

É interessante estimar o valor de ξ_c para os distintos intervalos de temperatura que caracterizam os regimes de flutuações. Assumindo que o comprimento de coerência diverge com a aproximação da temperatura crítica como na teoria GL:

$$\xi_c(T) = \xi_c(0)\varepsilon^{-1/2}, \quad (5.12)$$

onde $\varepsilon = (T - T_c^{MF}(P))/T_c^{MF}(P)$, é possível avaliar a evolução de ξ_c com a temperatura à pressão fixa. Os valores de $\xi_c(0)$ usados na equação acima correspondem aos valores renormalizados que constam na tabela 5.5. A temperatura $T_c^{MF}(P)$, por sua vez, é a temperatura crítica de campo-médio, relacionada na tabela 5.4.

A dependência da componente perpendicular do comprimento de coerência com a temperatura à pressão constante está mostrada na figura 5.14. O intervalo de temperaturas mostrado na figura ($93\text{K} < T < 96\text{K}$) abrange a região dominada por flutuações Gaussianas e críticas para todas as pressões investigadas. Os círculos cheios indicados referem-se ao valor de ξ_c a uma dada pressão, calculado na correspondente temperatura de Ginzburg $T_G(P)$, ou seja, na temperatura na qual ocorre o crossover entre os regimes 3D-G e crítico na orientação paralela aos planos Cu-O₂, cujos valores estão relacionados na tabela 5.4. As linhas tracejadas indicadas na figura identificam a distância entre as estruturas de duplos planos, $s \cong 8\text{Å}$, e a separação entre dois planos Cu-O₂ adjacentes, $l \cong 3.4\text{Å}$.

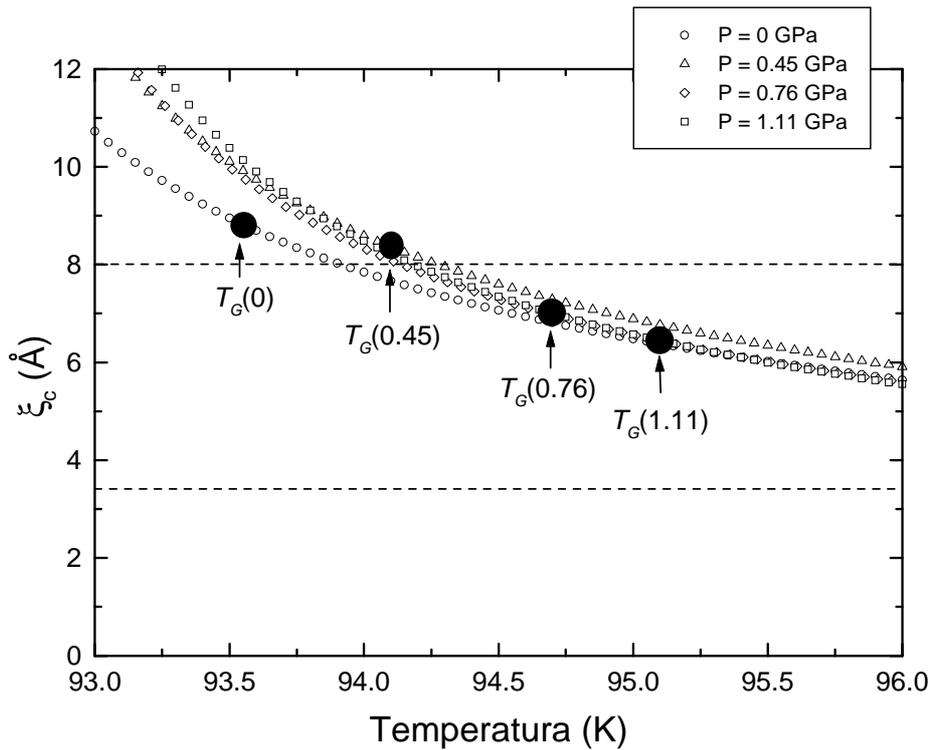


Figura 5.14 – Dependência do comprimento de coerência ao longo do eixo-c, ξ_c , com a temperatura e à pressão fixa. As linhas tracejadas identificam os valores da distância entre dois planos Cu-O₂ adjacentes, $l = 3.4\text{\AA}$, e da separação entre as estruturas de duplos planos, $s = 8\text{\AA}$. Os círculos cheios denotam o valor de ξ_c calculado na temperatura $T_G(P)$.

Evidentemente, o comportamento apresentado na figura 5.14 é aproximado. A mudança de regime Gaussiano para crítico não ocorre de forma abrupta à temperatura $T_G(P)$ em nenhuma das duas orientações investigadas. Na verdade, existe uma região de crossover entre os regimes que compreende a temperatura $T_G(P)$. Esta região de crossover é mais larga para as medidas na configuração $i // c$. Logo, $T_G(P)$ é apenas uma temperatura de referência e, conseqüentemente, o valor de ξ_c calculado em $T_G(P)$ é uma estimativa do comprimento de coerência na região de crossover.

Consideremos inicialmente o intervalo de temperaturas que abrange o regime em lei de potência a mais altas temperaturas, e cujo limite inferior é dado aproximadamente por $T_G(P)$. De acordo com a representação da figura 5.14, para temperaturas $T > T_G(P)$, $\xi_c(T)$ é sempre maior que a separação l entre os planos adjacentes de Cu-O₂. Porém, $\xi_c(T)$ é da ordem ou menor que a distância s que separa os duplos planos Cu-O₂. Isso significa que os planos adjacentes de Cu-O₂ encontram-se acoplados entre si, enquanto que as estruturas de duplos planos se acham desacopladas. Portanto, numa medida na configuração $i // ab$, as flutuações supercondutoras apresentam um caráter tridimensional restrito ao volume compreendido entre os dois planos Cu-O₂. Isso explica o expoente $\lambda^{3D-G} \cong 0.5$ encontrado em temperaturas $T > T_G(P)$, o qual é característico de flutuações Gaussianas tridimensionais. No entanto, o comportamento tridimensional é inibido na direção perpendicular aos planos. De fato, para a medida na configuração $i // c$, o expoente encontrado, $\lambda^{ef} = 1.4$, não é compatível com o expoente característico do comportamento Gaussiano tridimensional, para o qual $\lambda = 0.5$. Esta análise nos permite concluir que, devido à estrutura planar do YBCO, a ocorrência de flutuações tridimensionais numa direção cristalográfica paralela aos planos atômicos não implica necessariamente na ocorrência de um comportamento tridimensional na direção perpendicular aos planos.

Consideremos agora o que ocorre quando a temperatura se aproxima de $T_G(P)$. A situação é mais clara para a medida em pressão nula e está representada na figura 5.15(a). Com o decréscimo da temperatura, o comprimento de coerência aumenta até que, em $T \cong T_G(0)$, $\xi_c(T)$ supera a distância s que separa os duplos planos. Nesta situação, os duplos planos acoplam-se, e as flutuações supercondutoras adquirem um caráter tridimensional também ao longo da direção c . De fato, o expoente $\lambda^{3D-G} \cong 0.50$ observado num estreito intervalo de temperaturas em torno de $T_G(0)$ é característico de flutuações Gaussianas tridimensionais (ver figura 5.11). Este regime antecede o estabelecimento do regime genuinamente crítico a mais baixas temperaturas na orientação perpendicular aos planos.

As propriedades termodinâmicas do YBCO na região crítica de ambas as orientações investigadas em pressão nula são consistentes com as previsões do modelo 3D-XY, com dinâmica dada pelo modelo E. No caso da medida na orientação ab , o regime 3D-XY-E permanece estável até a pressão mais alta aplicada. Na orientação c , porém, a situação é distinta. O expoente associado ao regime assintótico evolui continuamente com o aumento da

pressão de $\lambda^{as} = 0.32$, em $P = 0$ GPa, para $\lambda^{as} = 0.70$, em $P = 1.11$ GPa. Como mencionado na seção 5.3.2.2, uma possível interpretação deste resultado seria em termos de uma evolução na dinâmica crítica. Esta proposta, porém, requer que as flutuações supercondutoras permaneçam correlacionadas ao longo da direção perpendicular aos planos para temperaturas $T < T_G(P)$. A análise da figura 5.14, no entanto, não parece corroborar esta descrição.

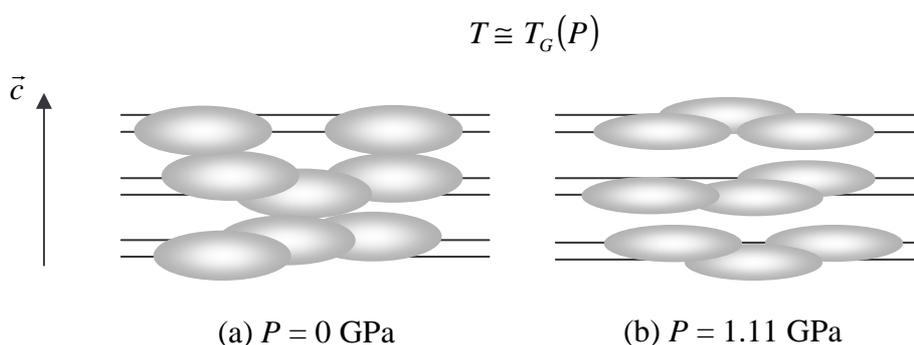


Figura 5.15 – Representação da evolução do comportamento das flutuações supercondutoras em $T \cong T_G(P)$ em função do aumento da pressão externa. (a) Em $P = 0$ GPa, a dimensão da gota supercondutora ao longo do eixo- c é tal que as estruturas de duplos planos tornam-se acopladas, determinando um comportamento efetivamente tridimensional nas orientações paralela e perpendicular aos planos. (b) Em $P = 1.11$ GPa, o decréscimo de ξ_c induzido pelo aumento da pressão é suficiente para desacoplar as estruturas de duplos planos. Mas os dois planos $Cu-O_2$ adjacentes permanecem acoplados e as flutuações correlacionadas, de forma que as flutuações apresentam um comportamento crítico tridimensional na orientação paralela aos planos.

Segundo a representação da figura 5.14, o crossover em $T \cong T_G(P)$ ocorre em valores de ξ_c progressivamente menores com o aumento da pressão. Considerando a estrutura lamelar, este comportamento sugere uma interpretação alternativa à hipótese de evolução da dinâmica crítica. De acordo com os dados da tabela 5.7, os expoentes $\lambda^{as} = 0.49$ e $\lambda^{as} = 0.55$ encontrados nas pressões de 0.45 e 0.76 GPa, respectivamente, são compatíveis com o valor do expoente característico de flutuações Gaussianas tridimensionais. Estes resultados sugerem

que as flutuações, antes correlacionadas ao longo da direção c em pressão nula, deixam de interagir ao longo desta direção devido ao decréscimo em ξ_c . O comportamento tridimensional, no entanto, é preservado uma vez que ξ_c mantém-se comparável à distância entre as estruturas de duplos planos. Logo, o regime assintótico, inicialmente relacionado ao regime crítico 3D-XY-E, passa a identificar uma região dominada por flutuações randômicas na orientação paralela ao eixo- c . O expoente $\lambda^{as} = 0.7$ encontrado à pressão de 1.11 GPa, por sua vez, indica que o decréscimo induzido em ξ_c devido a um incremento adicional na pressão é suficiente para desacoplar os duplos planos. Nesta situação, representada na figura 5.15 (b), o comportamento tridimensional torna-se inibido na direção perpendicular aos planos, pois o valor do expoente é intermediário entre os valores previstos para flutuações Gaussianas tridimensionais, $\lambda = 0.5$, e bidimensionais, $\lambda = 1.0$.

Segundo a descrição proposta, o regime assintótico observado na orientação perpendicular aos planos reflete uma evolução não trivial na dimensionalidade do espaço onde as flutuações se desenvolvem. A mudança de dimensionalidade estaria relacionada à diminuição em ξ_c induzida por pressão. A diminuição no comprimento de coerência em consequência do aumento da pressão, portanto, seria suficiente para enfraquecer o acoplamento entre as estruturas de duplos planos de Cu-O₂. No entanto, na orientação paralela aos planos, o regime crítico 3D-XY se mantém robusto frente a pressões aplicadas. Isto significa que, nesta orientação, a correlação 3D-XY entre as flutuações é preservada, assim como a efetiva tridimensionalidade do regime Gaussiano acima de $T_G(P)$.

Capítulo 6

Flutuações Termodinâmicas na Condutividade do Hg(Re)-1223 Policristalino sob Pressão

6.1 - Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes às duas amostras policristalinas do composto $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg(Re)-1223). As amostras investigadas foram sintetizadas com distintos conteúdos de Re em substituição ao Hg. A primeira delas, a qual chamamos HgRe-18%, exibe um conteúdo nominal de 18% de Re ($x = 0.18$). A segunda amostra, denominada HgRe-25%, apresenta um conteúdo nominal de 25% de Re ($x = 0.25$). As características gerais da transição resistiva de ambas serão discutidas na seção 6.2. Os efeitos de pressão hidrostática sobre os regimes de flutuações supercondutoras na fase normal serão discutidos na seção 6.3, primeiramente para a amostra HgRe-18% (seção 6.3.1) e, posteriormente, para a amostra HgRe-25% (seção 6.3.2).

6.2 - A transição resistiva

A figura 6.1 mostra a série de curvas de resistividade elétrica em função da temperatura das amostras policristalinas de Hg(Re)-1223 medidas em distintas pressões. No painel (a) são mostrados os resultados correspondentes à amostra HgRe-18% e, no painel (b), os resultados referentes à amostra HgRe-25%.

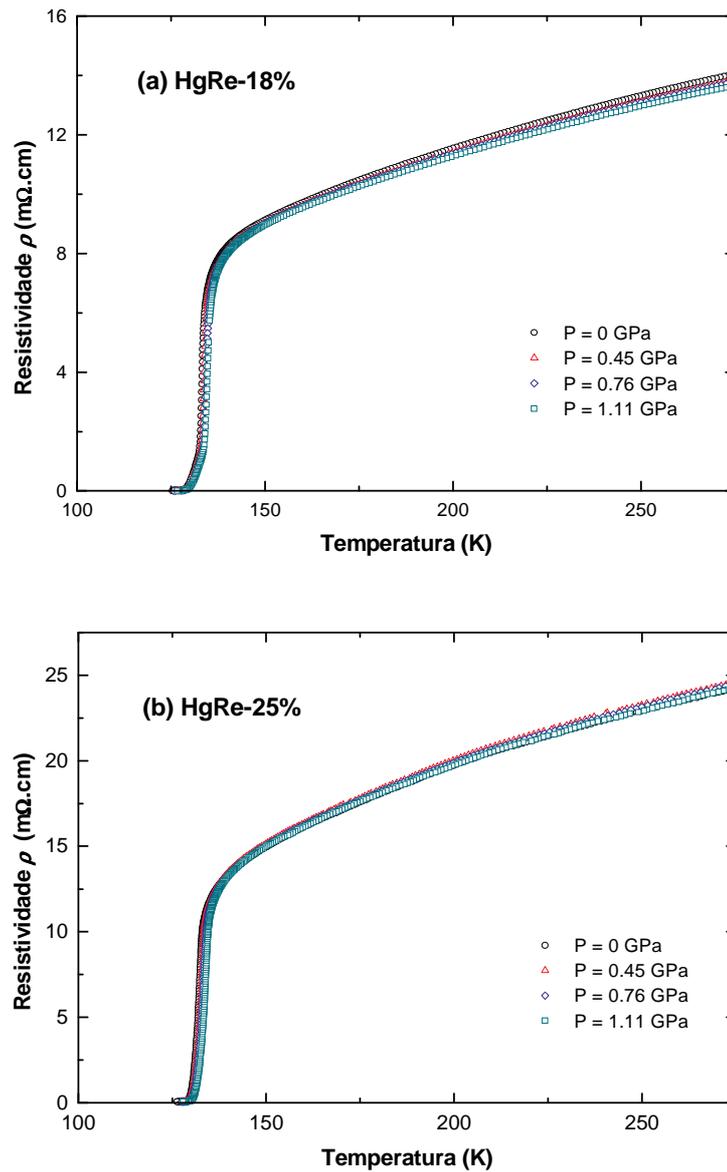


Figura 6.1 - Dependência da resistividade elétrica, $\rho(T, P)$, em função da temperatura das amostras policristalinas (a) HgRe-18% e (b) HgRe-25%, sob distintas pressões aplicadas.

A resistividade das cerâmicas de Hg(Re)-1223 depende do conteúdo de Re. À temperatura ambiente e pressão nula, por exemplo, a resistividade da amostra com dopagem de 18% é de aproximadamente 14 mΩ.cm, ao passo que a resistividade da amostra com 25% de Re é de cerca de 24 mΩ.cm. Orlando e col.⁸⁵ também já haviam verificado que a resistência elétrica de policristais de Hg(Re)-1223 é maior nos compostos com conteúdo mais elevado de Re.

A dependência de $\rho(T,P)$ das amostras HgRe-18% e HgRe-25% é metálica ($d\rho/dT > 0$) em todo o intervalo de temperaturas investigado. Entre 200K e 275K, $\rho(T,P)$ decresce linearmente com a temperatura. Abaixo de 200K, $\rho(T,P)$ desvia do comportamento linear e sua variação com a temperatura torna-se progressivamente maior com a aproximação à transição supercondutora. Os pronunciados arredondamentos observados nas curvas $\rho(T,P)$ são característicos dos cupratos à base de mercúrio, e indicam que os efeitos de flutuações supercondutoras na fase normal são muito importantes nestes sistemas. Os desvios que ocorrem próximo à temperatura de 200K também têm sido interpretados como a manifestação da abertura de um pseudogap no espectro eletrônico⁸⁶.

Ao contrário das amostras anteriormente discutidas, a condução na fase normal das cerâmicas de Hg(Re)-1223 é pouco sensível à aplicação de pressão. As variações induzidas na resistividade em função do aumento da pressão são pequenas e não podem ser visualizadas a partir das curvas graficadas na figura 6.1. Por esta razão, na figura 6.2 é mostrada a dependência de $\rho(T,P)$ com a pressão em quatro temperaturas distintas ($T = 273, 200, 150$ e 135K). A fim de melhor avaliar a variação de $\rho(T,P)$ com o decréscimo da temperatura, o eixo correspondente à resistividade de uma dada amostra é mostrado numa mesma escala para todas as temperaturas.

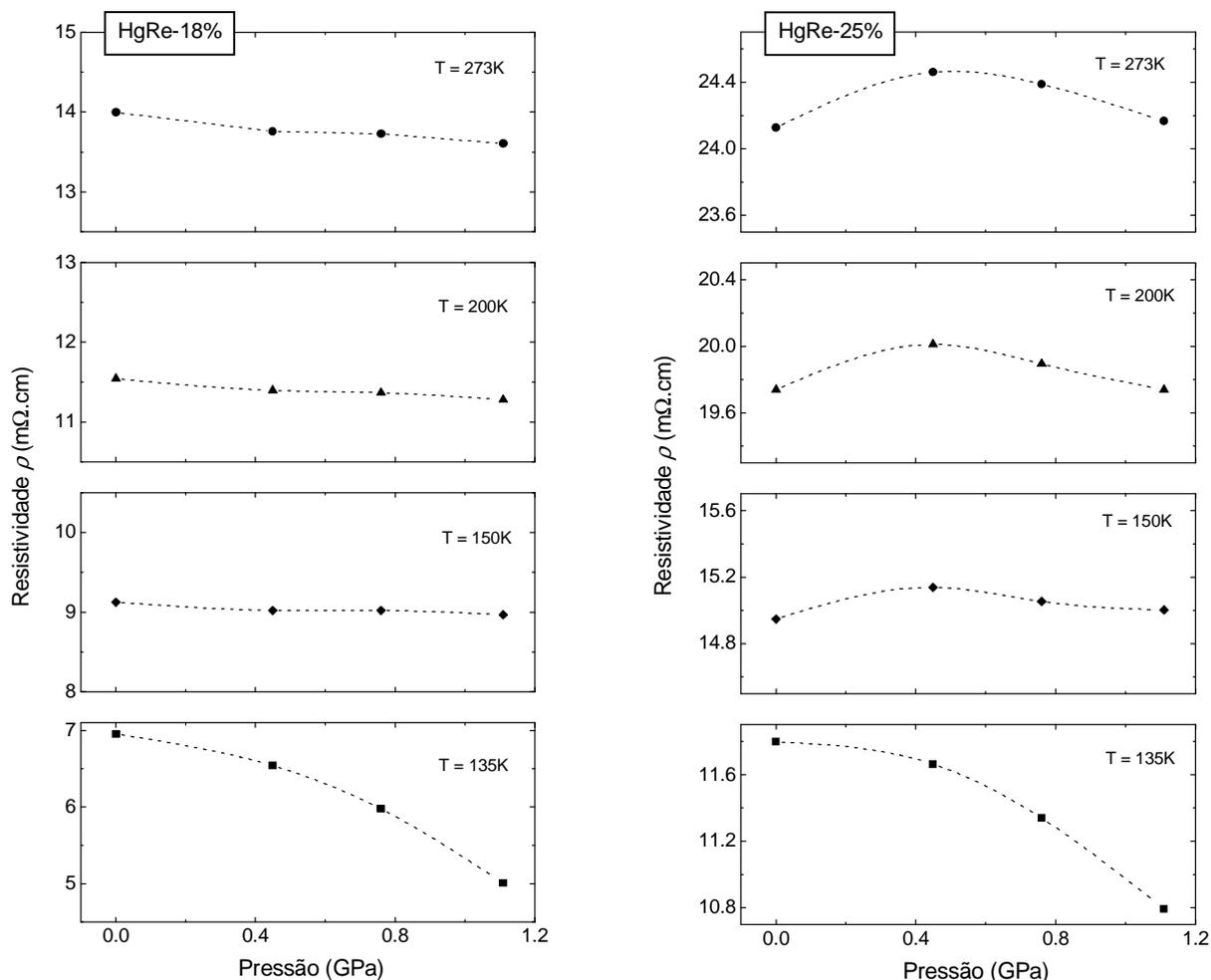


Figura 6.2 – Variação da resistividade elétrica em função do aumento da pressão para as amostras HgRe-1223 em quatro temperaturas distintas.

Para a amostra HgRe-18%, a pressão induz um pequeno decréscimo na resistividade em todo o intervalo de temperaturas da fase normal. Com a aproximação à temperatura crítica, os efeitos de pressão tornam-se mais significativos, como é possível concluir com base no comportamento em $T = 135\text{K}$. A dependência da resistividade da amostra HgRe-25% com a pressão externa, por sua vez, é mais complicada. Na fase normal, $\rho(T, P)$ não decresce continuamente com o aumento da pressão, como usualmente observado nos cupratos de alta temperatura crítica. A resistividade atinge um valor máximo em $P = 0.45\text{ GPa}$ e então decresce para valores crescentes de pressão. Esta tendência é gradativamente alterada à

medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica. Em $T = 135\text{K}$, por exemplo, a resistividade já mostra a dependência usual com a pressão e as variações induzidas são mais significativas. Para ambas as amostras, este comportamento está associado aos efeitos de flutuações supercondutoras na fase normal, as quais tornam-se cada vez mais importantes com a aproximação à transição supercondutora.

O comportamento acima descrito, no entanto, não é comum nos cupratos à base de mercúrio. Estudos anteriores^{87,74} das propriedades de transporte em amostras cerâmicas da fase Hg-1223 (não dopadas) relatam que a resistividade normal decresce em decorrência da aplicação de pressão hidrostática. Em alguns casos, o efeito induzido por pressão é bastante acentuado. Exemplo disso é o resultado relatado no trabalho de Shen e col.⁷⁴, em que $d \ln \rho / dP \cong -21\% \text{GPa}^{-1}$.

Nossos resultados podem estar indicando que as propriedades de transporte dos cupratos supercondutores de Hg dopados com Re são determinadas por duas contribuições distintas. Uma hipótese é que a fraca dependência de $\rho(T, P)$ com a pressão na fase normal, bem como o comportamento anômalo exibido pela amostra HgRe-25% em temperaturas mais altas, refletiriam propriedades não-usuais relacionadas às fronteiras de grão destes sistemas. Com a aproximação à transição supercondutora, as flutuações supercondutoras tornam-se a contribuição dominante à condutividade. Nesta situação, a resistividade decresce continuamente com o aumento da pressão externa.

Os detalhes da transição supercondutora das amostras Hg(Re)-1223 podem ser vistos na figura 6.3. Nos painéis (a) e (c) são apresentadas as curvas $\rho(T, P)$ correspondentes às amostras HgRe-18% e HgRe-25%, respectivamente. As correspondentes curvas $d\rho(T, P)/dT$ em função da temperatura são mostradas nos painéis (b) e (d).

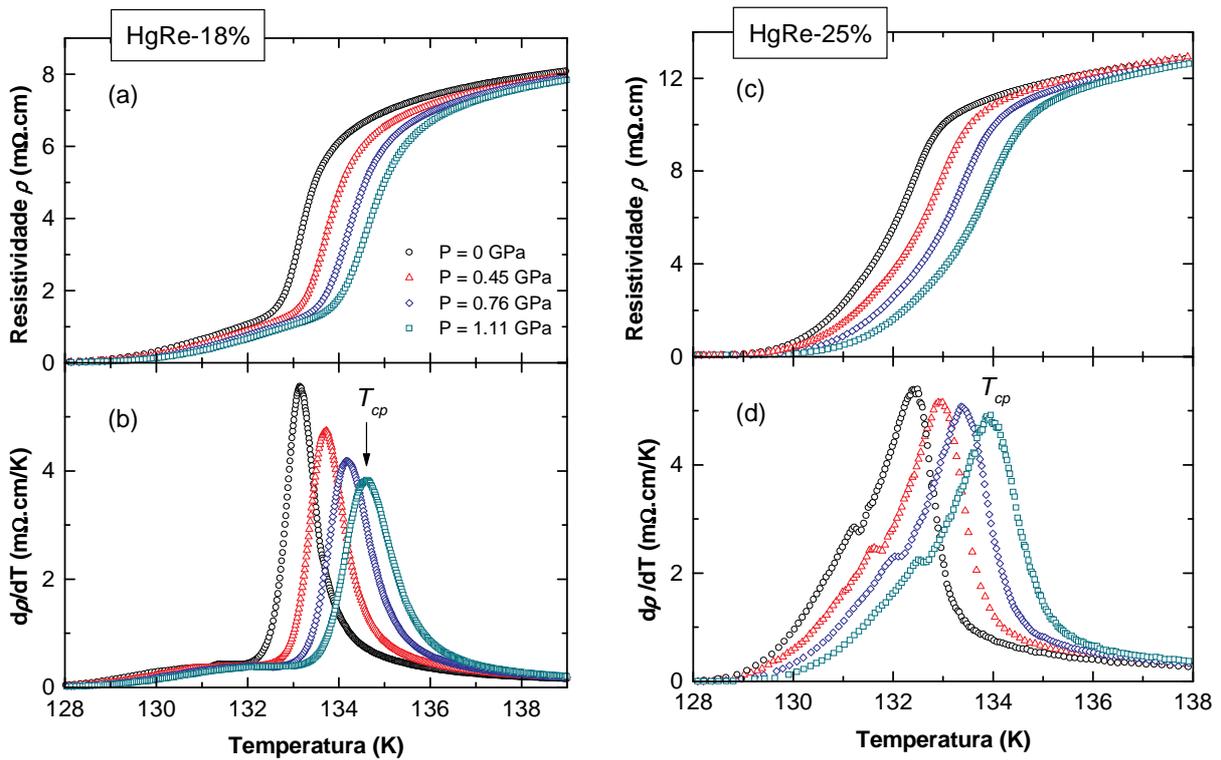


Figura 6.3 – Detalhes da transição resistiva das amostras cerâmicas HgRe-18% e HgRe-25%. Painéis (a) e (c): curvas da resistividade elétrica, $\rho(T, P)$ em função da temperatura. Painéis (b) e (d): correspondentes curvas da derivada $d\rho(T, P)/dT$.

As curvas $d\rho(T, P)/dT$ exibem um máximo pronunciado centrado em $T_{cp}(P)$. Esta temperatura denota a transição de pareamento intragranular e demarca um limite inferior para a ocorrência de flutuações supercondutoras na fase normal. Para a amostra HgRe-18%, a transição ao estado supercondutor à pressão nula ocorre à temperatura $T_{cp} = 133.14K$. No sistema dopado com 25% de Re, esta transição ocorre em uma temperatura ligeiramente inferior, $T_{cp} = 132.48K$. A aplicação de pressão induz um deslocamento da posição do máximo pronunciado para valores mais altos de temperatura. Para ambas amostras, a taxa de variação de $T_{cp}(P)$ observada é $dT_{cp}/dP = 1.3K/GPa$.

Devido à granularidade intrínseca aos sistemas policristalinos, o estado de resistência nula só é estabelecido em temperaturas bastante inferiores, da ordem de 126-127K. A

granularidade em escala mesoscópica é responsável pela estrutura observada abaixo de $T_{cp}(P)$ nas curvas $\rho(T, P)$. Na amostra HgRe-18%, este efeito está relacionado ao máximo secundário em $d\rho(T, P)/dT$ situado em temperaturas menores que $T_{cp}(P)$, cujo aspecto se assemelha muito à estrutura observada em policristais de outras famílias de cupratos supercondutores⁸⁸.

As curvas $d\rho(T, P)/dT$ relativas à amostra HgRe-25% apresentam uma anomalia sistemática situada em temperaturas inferiores a $T_{cp}(P)$. A estrutura desta anomalia é distinta da observada na amostra HgRe-18%. Embora este aspecto não tenha sido estudado com mais cuidado, esta observação sugere que o mecanismo de ativação das ligações fracas que antecede o estabelecimento do estado de resistência nula é distinto nas duas amostras. Este processo certamente é influenciado pelas propriedades das fronteiras de grãos. Portanto, nossos resultados podem estar indicando que a estrutura e a composição das fronteiras de grãos diferem de um sistema para outro.

6.3 - As flutuações na condutividade na fase normal das amostras Hg(Re)-1223

A análise da contribuição das flutuações supercondutoras à condutividade elétrica das amostras cerâmicas da fase Hg(Re)-1223 seguiu a sistemática até o momento adotada, ou seja, o método de Kouvel-Fisher descrito na seção 4.3.1. A determinação numérica da derivada logarítmica do excesso de condutividade,

$$\chi_{\sigma} \equiv -\frac{d}{dT} \ln(\Delta\sigma), \quad (6.1)$$

e a posterior identificação de comportamentos lineares em curvas de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ em função da temperatura, permitem que o expoente crítico, λ , e a temperatura crítica, $T_c(P)$, sejam determinados simultaneamente, desde que o excesso de condutividade siga uma lei de potência simples do tipo:

$$\Delta\sigma = A\varepsilon^{-\lambda}, \quad (6.2)$$

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

6.3.1 - A amostra HgRe-18%

6.3.1.1 - Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade

O excesso de condutividade, $\Delta\sigma(T, P)$, para a amostra HgRe-18% foi determinado a partir da subtração:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_n, \quad (6.3)$$

onde $\sigma = 1/\rho(T, P)$ é a condutividade medida, e $\sigma_n = 1/\rho_n$ é o termo normal, obtido da extrapolação do comportamento linear exibido pela resistividade no intervalo de temperaturas entre 200K e 273K, dado por:

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{d\rho_n}{dT}T. \quad (6.4)$$

Os valores da resistividade residual, ρ_0 , e do coeficiente $d\rho_n/dT$, resultantes do ajuste da equação (6.4) às curvas $\rho(T, P)$ estão listados na tabela 6.1.

| P (GPa) | ρ_0 (mΩ.cm) | $d\rho_n/dT$ (mΩ.cm/ K) |
|-----------|------------------|-------------------------|
| 0 | 4.90 | 0.0336 |
| 0.45 | 4.98 | 0.0324 |
| 0.76 | 4.98 | 0.0323 |
| 1.11 | 4.98 | 0.0319 |

Tabela 6.1 –Parâmetros resultantes do ajuste da equação (6.4) às curvas $\rho(T, P)$ referentes à amostra HgRe-18% no intervalo de temperaturas entre 200K e 273K.

6.3.1.2 - Os regimes de flutuações na fase normal

A figura 6.4 mostra o comportamento de $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ em função da temperatura para a amostra HgRe-18%. Para todas as pressões aplicadas, observa-se a ocorrência de um único regime linear em $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ nas proximidades imediatas da transição resistiva, o qual está relacionado ao expoente λ^{3D-G} e à temperatura crítica T_c^{MF} .

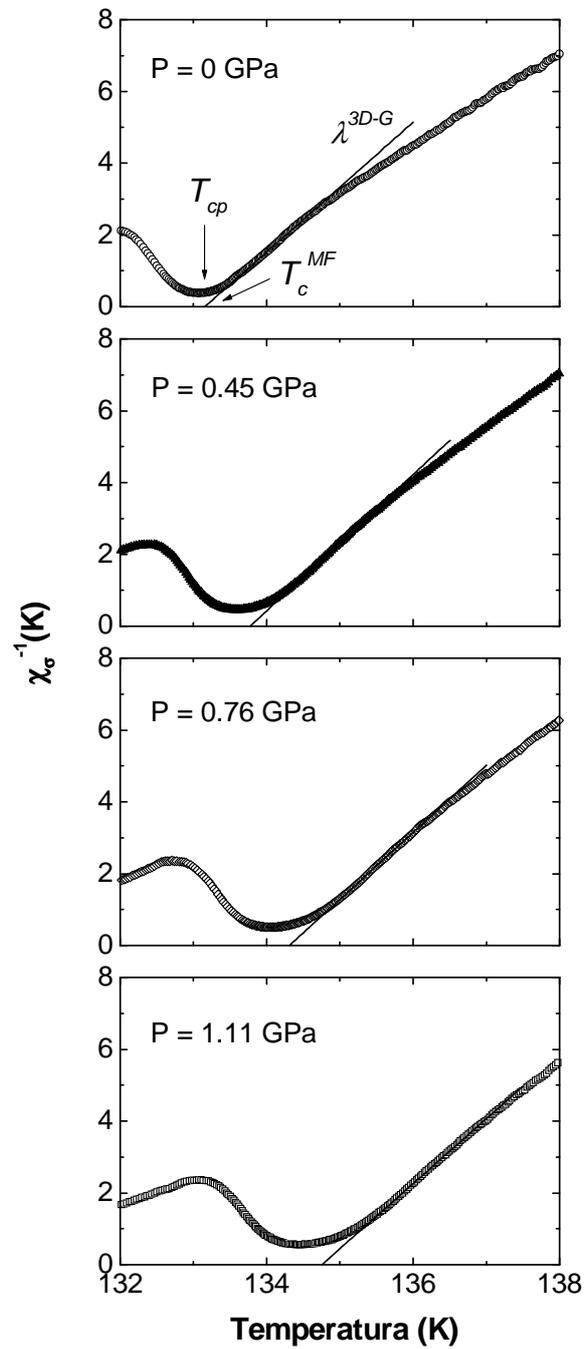


Figura 6.4 – Resultados representativos de $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ relativos à amostra HgRe-18%. A reta identifica o regime de flutuações Gaussianas tridimensionais (3D-G) relacionado ao expoente $\lambda^{3D-G} = 0.53$. A temperatura T_c^{MF} denota a temperatura crítica característica do regime 3D-G.

6.3.1.2.1 - Modelo Aslamasov-Larkin

O valor do expoente encontrado, λ^{3D-G} , está relacionado na tabela 6.2 para todas as pressões investigadas.

| <i>HgRe-18%</i> | | <i>Modelo Aslamasov-Larkin</i> | | | |
|-----------------|-------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------|-------------------|
| P (GPa) | T_c (K) | ΔT (K) | λ^{3D-G} | T_c^{MF} (K) | $\xi^{ef}(0)$ (Å) |
| 0 | 133.14 ± 0.01 | $133.78 \leq T \leq 134.46$ | 0.53 ± 0.02 $0.005 \leq \epsilon \leq 0.010$ | 133.16 | 28.3 |
| 0.45 | 133.73 ± 0.01 | $134.57 \leq T \leq 135.38$ | 0.53 ± 0.03 $0.006 \leq \epsilon \leq 0.012$ | 133.78 | 29.2 |
| 0.76 | 134.16 ± 0.01 | $135.14 \leq T \leq 136.12$ | 0.53 ± 0.03 $0.007 \leq \epsilon \leq 0.015$ | 134.32 | 30.5 |
| 1.11 | 134.60 ± 0.01 | $135.78 \leq T \leq 136.91$ | 0.55 ± 0.03 $0.009 \leq \epsilon \leq 0.017$ | 134.75 | 31.5 |

Tabela 6.2 – Parâmetros resultantes da análise da contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade elétrica da amostra HgRe-18% segundo o modelo Aslamasov-Larkin.

No contexto do modelo Aslamasov-Larkin⁴⁷ para a contribuição das flutuações supercondutoras à condutividade elétrica, o expoente encontrado, $\lambda^{3D-G} = 0.53$, é consistente com flutuações Gaussianas tridimensionais, para as quais a dimensão efetiva do espectro eletrônico é $d = 3$, os expoentes estáticos são $\nu = 1/2$ e $\eta = 0$, e o expoente dinâmico é $z = 2$.

Os valores da temperatura crítica obtida da extrapolação do regime 3D-G e que, portanto, denotam a temperatura crítica de campo-médio, $T_c^{MF}(P)$, estão relacionados na tabela 6.2. A exemplo das amostras de YBCO, a pressão ocasiona um aumento sistemático na temperatura crítica de campo-médio da amostra HgRe-18%.

Nenhum regime crítico foi identificado com a aproximação à temperatura crítica na amostra HgRe-18%. Os arredondamentos observados nas curvas $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ abaixo do intervalo de temperaturas que caracteriza o regime de flutuações Gaussianas tridimensionais estão relacionados aos efeitos de granularidade microscópica resultante de desordem. A desordem em escala microscópica deve-se, por exemplo, à presença de impurezas intersticiais

e desvios locais da estequiometria ideal de oxigênio. Neste caso, o comprimento de coerência intrínseco do supercondutor é da ordem de grandeza do comprimento de correlação da estrutura desordenada.

Uma vez identificado o regime de flutuações Gaussianas tridimensionais na amostra HgRe-18%, teoricamente o comprimento de coerência em $T = 0\text{K}$ pode ser determinado a partir da amplitude crítica do regime 3D-G, A^{3D-G} . Segundo a teoria de Aslamasov-Larkin:

$$A^{3D-G} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)}. \quad (6.5)$$

Porém, a exemplo da amostra texturizada de YBCO discutida no capítulo 5, os efeitos de granularidade introduzem uma incerteza no fator geométrico. Este efeito é quantificado por um fator multiplicativo C , discutido na seção 5.3.1.3. Por este motivo, os valores calculados para o comprimento de coerência não podem ser diretamente comparados com os valores intrínsecos para $\xi_c(0)$ ou $\xi_{ab}(0)$. Logo, os valores que constam na tabela 6.2 são valores efetivos. Conforme os resultados relacionados na tabela, o aumento da pressão hidrostática provoca um pequeno incremento em $\xi^{ef}(0)$, que é um comportamento oposto ao observado no YBCO, onde a pressão tende a diminuir o comprimento de coerência. Por outro lado, o aumento de $\xi^{ef}(0)$ com a pressão é compatível com a diminuição da anisotropia no sistema e, portanto, não caracteriza um comportamento anômalo.

As estimativas para os parâmetros termodinâmicos referentes aos cupratos da família do Hg, tais como os valores intrínsecos de $\xi_c(0)$ e $\xi_{ab}(0)$, são escassos e contraditórios. Isso se deve à dificuldade de sintetizar monocristais destes compostos com dimensões apreciáveis e de boa qualidade. Segundo estimativas feitas com base em medidas da magnetização reversível em cristalitos de Hg-1223 alinhados magneticamente⁸⁹, $\xi_c(0) = 4.4 \text{ \AA}$. Em outro estudo⁷⁴ das propriedades de transporte sob pressão numa amostra cerâmica de Hg-1223, a análise da contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade fornece $\xi_c(0) = 0.54 \text{ \AA}$. Assim, dada esta enorme imprecisão, podemos no máximo estimar que o fator- C para a amostra com 18% de Re situa-se num intervalo entre ~5 e ~50.

6.3.1.2.2 - Modelo Lawrence-Doniach

A figura 6.5(a) apresenta a curva $\chi_{\sigma}^{-1}(T,0)$ para um intervalo mais abrangente de temperaturas ($132\text{K} \leq T \leq 152\text{K}$), na qual está identificada por uma reta a região correspondente ao regime 3D-G. Somente é mostrada a curva obtida à pressão nula, pois esta é representativa do comportamento encontrado nas demais pressões. É possível perceber que, acima do intervalo de temperaturas em que ocorre o regime 3D-G, os arredondamentos na curva $\chi_{\sigma}^{-1}(T,0)$ são bastante pronunciados e regimes lineares não podem ser identificados claramente. Esta observação sugere que o excesso de condutividade $\Delta\sigma(T,0)$ da amostra HgRe-18% não segue o comportamento em lei de potência expresso pela eq. (6.2) em temperaturas mais altas.

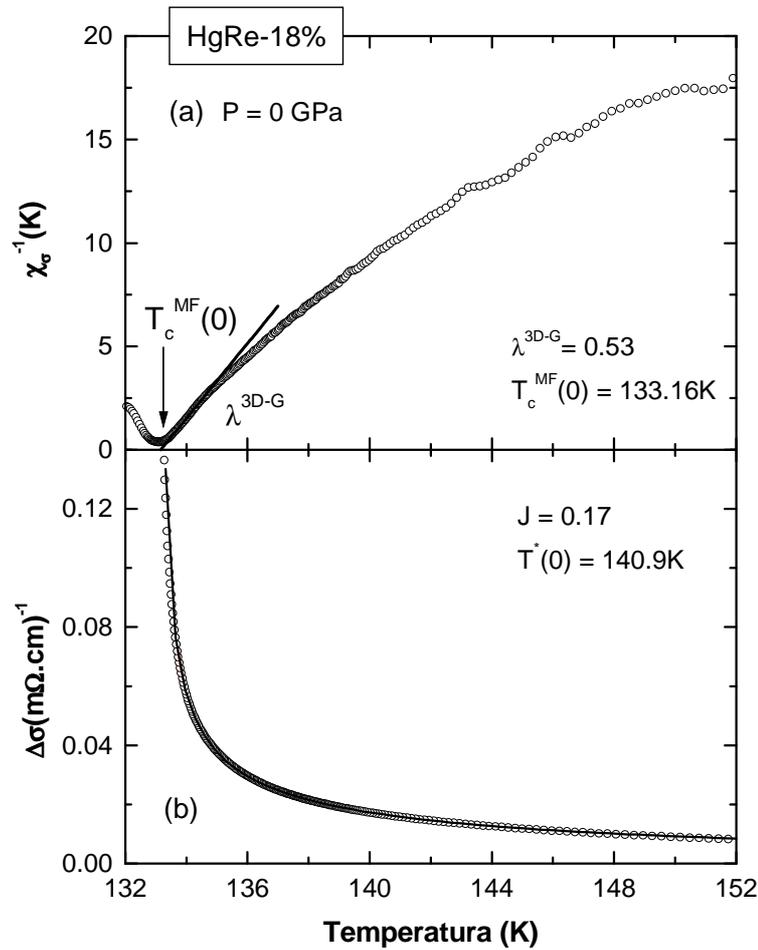


Figura 6.5 - Detalhes do método de análise dos dados referentes à amostra HgRe-18%. Painel (a): Curva de $\chi_{\sigma}^{-1}(T,0)$, na qual está identificado o regime em lei de potência relacionado ao expoente λ^{3D-G} característico de flutuações Gaussianas tridimensionais (3D-G). A temperatura indicada, $T_c^{MF}(0)$, refere-se à temperatura crítica de campo-médio obtida da extrapolação do regime 3D-G. Painel (b): excesso de condutividade $\Delta\sigma(T,0)$ em função da temperatura. A linha contínua corresponde ao ajuste da expressão do modelo Lawrence-Doniach, equação (6.8), aos dados experimentais.

Foi, então, tentado um ajuste dos resultados experimentais para $\Delta\sigma(T,P)$ ao modelo de Lawrence-Doniach (LD)⁵¹. O modelo LD, discutido na seção 2.3.1.2, prevê a contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade em sistemas supercondutores com anisotropia

planar que podem ser modelizados como planos atômicos supercondutores ligados uns aos outros por acoplamento Josephson. De acordo com o modelo LD, o excesso de condutividade é dado por:

$$\Delta\sigma_{LD} = \frac{e^2}{16\hbar l \varepsilon} [1 + 4J^2 \varepsilon^{-1}]^{1/2}, \quad (6.6)$$

onde l é a distância efetiva entre os planos onde se define o sistema de flutuações bidimensionais, $J \equiv \xi_c(0)/l$ é a constante de acoplamento interplanar, e $\varepsilon = (T - T_c^{MF})/T_c^{MF}$ é a temperatura reduzida. A mudança de um comportamento bidimensional (2D) para um comportamento tridimensional (3D) com a aproximação de T_c^{MF} ocorre à temperatura:

$$T^* \approx T_c^{MF} (1 + 2J^2). \quad (6.7)$$

Devido à natureza granular da amostra em questão, a expressão a ser ajustada aos dados experimentais deve conter o fator C mencionado anteriormente. Logo, a expressão ajustada é da forma:

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\sigma_{LD}}{C}. \quad (6.8)$$

A figura 6.5(b) mostra a curva $\Delta\sigma(T,0)$ em função da temperatura para a amostra HgRe-18%. A linha contínua representa o ajuste da expressão (6.8) aos dados experimentais, o qual foi realizado tomando-se $T_c^{MF}(0)$ e l como parâmetros fixos, e J e C como parâmetros variáveis. A temperatura $T_c^{MF}(0)$ foi extraída da análise do regime 3D-G identificado previamente na curva de $\chi_\sigma^{-1}(T,0)$. O valor considerado para a distância interplanar foi $l = 9.42 \text{ \AA}$, ou seja, igual à separação entre as estruturas de três planos Cu-O₂ adjacentes que caracterizam a estrutura cristalina do Hg-1223, como indicado na figura 6.6.

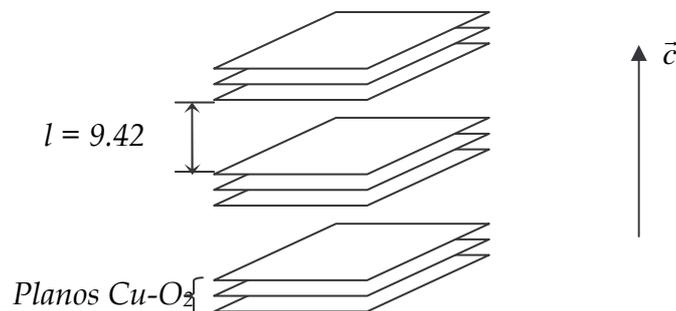


Figura 6.6 – Representação esquemática da estrutura cristalina lamelar do composto Hg-1223, na qual estão indicadas as camadas supercondutoras constituídas de três planos de Cu-O₂ adjacentes, intercaladas por uma camada isolante ou fracamente supercondutora. A separação l entre as camadas supercondutoras é a distância assumida para o ajuste do modelo Lawrence-Doniach.

A figura 6.5(b) revela que a expressão LD ajusta muito bem os dados experimentais entre 133.7K e 147K. Este intervalo de temperaturas inclui a região dominada por flutuações 3D-G. Os parâmetros que forneceram o melhor ajuste são $J = 0.17$ e $C = 16.8$. O valor para a constante de acoplamento J implica que $\xi_c(0) = 1.6 \text{ \AA}$, o qual é comparável ao valor obtido para o monocristal de YBCO e aos valores intrínsecos característicos da maior parte dos cupratos supercondutores. O valor do fator- C , por sua vez, é maior que o valor encontrado para a amostra texturizada de YBCO discutida no capítulo 5, para a qual $C \cong 9$. Este resultado é consistente com o fato de que a amostra HgRe-18% é um sistema policristalino constituído de fronteiras de grãos de alto ângulo. Considerando o valor efetivo $\xi_c^{ef}(0) = 28.3 \text{ \AA}$ determinado a partir da amplitude crítica do regime 3D-G e corrigindo-o pelo fator- C , obtém-se $\xi_c(0) = 1.7 \text{ \AA}$, o qual praticamente coincide com o valor de $\xi_c(0)$ estimado a partir da constante de acoplamento. Portanto, os parâmetros J e C resultantes do ajuste são razoáveis e consistentes.

O procedimento descrito anteriormente foi aplicado aos resultados obtidos nas demais pressões. Ou seja, primeiramente foi realizada uma análise segundo o método de Kouvel-Fisher, a partir da qual foram extraídos os valores de $T_c^{MF}(P)$. Posteriormente, foi realizado

um ajuste da expressão LD, eq. (6.8), às curvas $\Delta\sigma(T,P)$, no qual a temperatura $T_c^{MF}(P)$ previamente determinada foi mantida fixa. Assumiu-se também a mesma distância interplanar, $l = 9.42 \text{ \AA}$, para todas as pressões estudadas. Esta suposição é razoável visto que, na faixa de pressões aplicadas no presente trabalho, os parâmetros de rede do Hg-1223 não sofrem variações apreciáveis frente a aplicação de pressão⁹⁰. Logo, os únicos parâmetros variáveis são o fator C e a constante de acoplamento J .

As curvas medidas, $\Delta\sigma(T,P)$, e os respectivos ajustes são mostrados na figura 6.7. A expressão LD pode ser ajustada aos dados experimentais obtidos em todas as pressões. O valor do fator- C resultou ser o mesmo para as quatro pressões, ou seja, $C = 16.8$. A constante de acoplamento J , porém, depende da pressão, e seus valores estão relacionados na tabela 6.3. Também consta na tabela a temperatura de crossover, T^* , estimada a partir da expressão (6.7).

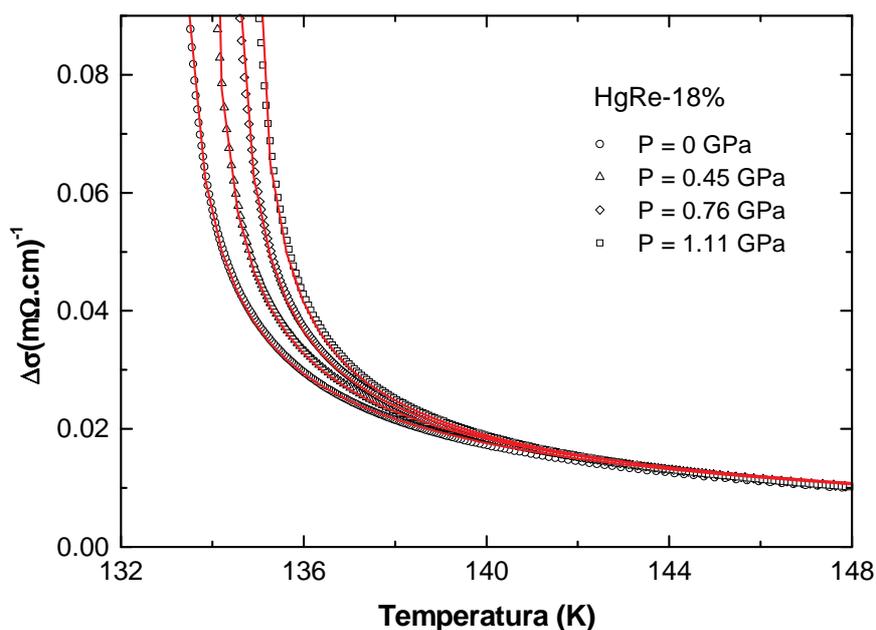


Figura 6.7 - Série de curvas do excesso de condutividade, $\Delta\sigma(T,P)$, da amostra HgRe-18% em função da temperatura. As linhas contínuas correspondem ao ajuste da expressão do modelo Lawrence-Doniach para a contribuição das flutuações à condutividade elétrica, equação (6.8), aos dados experimentais.

| HgRe-18% | Modelo Lawrence-Doniach | | |
|-----------|-----------------------------|------|-----------|
| P (GPa) | ΔT (K) | J | T^* (K) |
| 0 | $133.78 \leq T \leq 147.11$ | 0.17 | 140.9 |
| 0.45 | $134.57 \leq T \leq 147.11$ | 0.18 | 142.4 |
| 0.76 | $135.14 \leq T \leq 147.08$ | 0.19 | 144.0 |
| 1.11 | $135.78 \leq T \leq 147.06$ | 0.19 | 144.5 |

Tabela 6.3 - Parâmetros resultantes da análise da contribuição das flutuações supercondutoras à condutividade da amostra HgRe-18% de acordo com o modelo de Lawrence-Doniach. ΔT corresponde ao intervalo de temperaturas no qual foi ajustada a equação (6.8) aos dados experimentais, J é a constante de acoplamento interplanar, e T^* é a temperatura de crossover dimensional.

A boa qualidade dos ajustes comprova que a condução da amostra HgRe-18% pode ser descrita em termos do modelo LD. Conforme a tabela 6.3, a pressão induz um pequeno acréscimo na constante de acoplamento J . Supondo que a variação da distância interplanar é desprezível no limite de baixas pressões, a melhora no acoplamento entre os planos nos quais se estabelecem as flutuações bidimensionais resulta principalmente de um incremento em $\xi_c(0)$ com a aplicação de pressão. Conseqüentemente, a mudança de comportamento 2D para 3D se estabelece em temperaturas progressivamente mais elevadas. É importante notar que o aumento da temperatura de crossover T^* também se deve, em parte, ao incremento verificado em T_c^{MF} , devido à proporcionalidade mantida entre estas duas quantidades (ver eq. (6.7)).

A descrição acima é consistente com as conclusões de outros dois estudos experimentais sobre a dimensionalidade das flutuações supercondutoras em amostras cerâmicas da fase Hg-1223, e cujos resultados foram discutidos no contexto da teoria Aslamasov-Larkin. Bougrine e col.⁹¹ investigaram as propriedades de transporte em condições normais de pressão. Os resultados de medidas de resistividade elétrica manifestam o crossover de um comportamento bidimensional, para o qual $\lambda^{1D-G} = 1$, para um comportamento tridimensional, descrito por $\lambda^{3D-G} = 0.5$. Em outro trabalho, Shen e col.⁷⁴ mediram o excesso de condutividade do Hg-1223 em condições de pressão hidrostática. Os dados revelam igualmente o crossover de flutuações Gaussianas bidimensionais para um

regime tridimensional em mais baixas temperaturas. Os resultados indicam ainda um incremento na temperatura em que ocorre o crossover dimensional com o aumento da pressão, o que está em acordo com nossos resultados.

6.3.2 - A amostra HgRe-25%

6.3.2.1 - Obtenção da contribuição das flutuações à condutividade

A contribuição normal à condutividade elétrica da amostra HgRe-25% foi extraída da extrapolação do comportamento linear exibido pela resistividade no intervalo de temperaturas entre 210K e 273K, dado por:

$$\rho_n = \rho_0 + \frac{d\rho_n}{dT} T, \quad (6.9)$$

Os valores da resistividade residual ρ_0 e do coeficiente $d\rho_n/dT$ resultantes do ajuste da equação (6.9) às curvas $\rho(T, P)$ estão listados na tabela 6.4.

| P (GPa) | ρ_0 (mΩ.cm) | $d\rho_n/dT$ (mΩ.cm/ K) |
|-----------|------------------|-------------------------|
| 0 | 8.47 | 0.0577 |
| 0.45 | 8.70 | 0.0581 |
| 0.76 | 8.38 | 0.0590 |
| 1.11 | 8.52 | 0.0576 |

Tabela 6.4 – Parâmetros resultantes do ajuste da equação (6.9) às curvas $\rho(T, P)$ referentes à amostra HgRe-25% no intervalo de temperaturas entre 210K e 273K.

6.3.2.2 - Os regimes de flutuações na fase normal

Resultados representativos de $\chi_{\sigma}^{-1}(T, P)$ para a amostra dopada com 25% de Re são mostrados na figura 6.8 para todas as pressões investigadas. Três regimes em lei de potência, relacionados aos expoentes λ_{cr1} , λ_{cr2} e λ^{3D-G} , foram identificados na fase normal, ou seja, no intervalo de temperaturas acima de $T_{cp}(P)$. Os expoentes encontrados estão relacionados na tabela 6.5, bem como os intervalos de temperatura reduzida em que são observados os respectivos regimes, os quais foram calculados em relação à temperatura $T_{cp}(P)$.

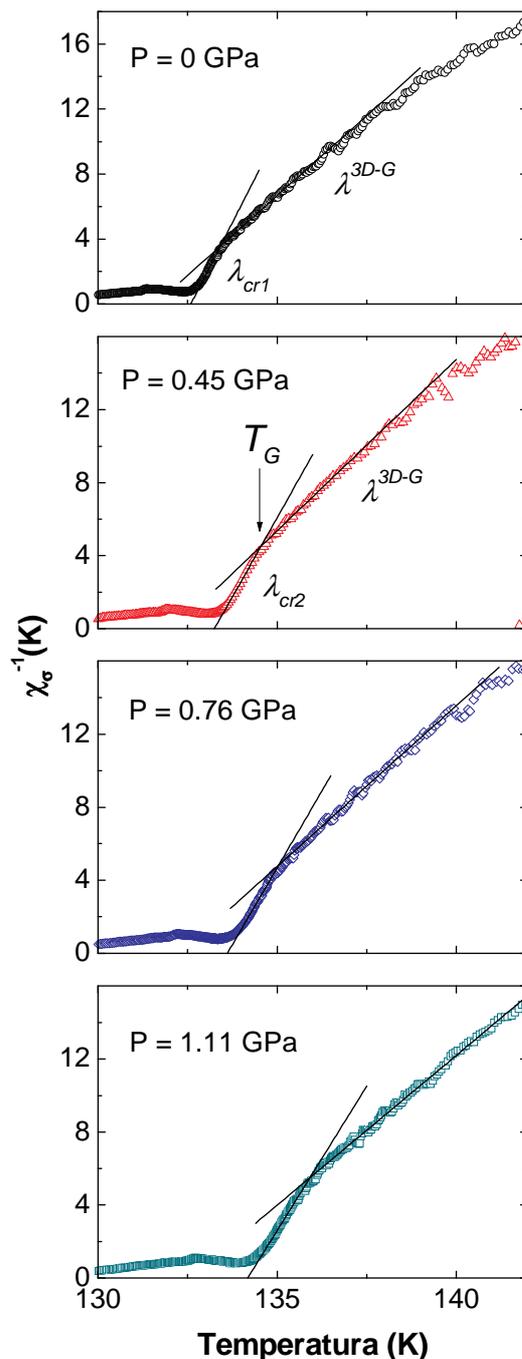


Figura 6.8 - Resultados representativos de $\chi_\sigma^{-1}(T, P)$ referentes à amostra HgRe-25%. As retas indicadas identificam os regimes de flutuações críticas, relacionados aos expoentes λ_{cr1} e λ_{cr2} , e o regime de flutuações Gaussianas tridimensionais, caracterizado pelo expoente λ^{3D-G} . O crossover do comportamento crítico para o comportamento Gaussiano ocorre à temperatura T_G , também indicada na figura.

| <i>HgRe-25%</i> | | <i>Flutuações críticas</i> | | <i>Flutuações Gaussianas</i> |
|-----------------|-------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| P (GPa) | T_{cp} (K) | λ_{cr1} | λ_{cr2} | λ^{3D-G} |
| 0 | 132.48 ± 0.04 | 0.23 ± 0.01 $0.004 \leq \varepsilon \leq 0.006$ | 0.32 ± 0.01 $0.006 \leq \varepsilon \leq 0.009$ | 0.51 ± 0.02 $0.009 \leq \varepsilon \leq 0.024$ |
| 0.45 | 133.00 ± 0.10 | | 0.29 ± 0.01 $0.006 \leq \varepsilon \leq 0.011$ | 0.52 ± 0.02 $0.014 \leq \varepsilon \leq 0.031$ |
| 0.76 | 133.38 ± 0.03 | | 0.31 ± 0.01 $0.006 \leq \varepsilon \leq 0.013$ | 0.58 ± 0.02 $0.017 \leq \varepsilon \leq 0.049$ |
| 1.11 | 133.92 ± 0.06 | | 0.32 ± 0.01 $0.007 \leq \varepsilon \leq 0.013$ | 0.58 ± 0.04 $0.016 \leq \varepsilon \leq 0.054$ |

Tabela 6.5 - Relação dos expoentes críticos para a amostra HgRe-25% encontrados nas distintas pressões investigadas, e do intervalo de validade de cada regime expresso em termos da temperatura reduzida, $\varepsilon = (T - T_{cp}(P))/T_{cp}(P)$, onde $T_{cp}(P)$ corresponde ao máximo pronunciado em $d\rho(T, P)/dT$.

Para todas as pressões investigadas, é observado um regime em temperaturas mais afastadas de $T_{cp}(P)$ relacionado ao expoente $\lambda^{3D-G} = 0.55(\pm 0.04)$. De acordo com as previsões do modelo Aslamasov-Larkin⁴⁷ com base na teoria de campo-médio, para o qual $\nu = 1/2$, $z = 2$ e $\eta = 0$, o expoente encontrado é característico de um regime de flutuações Gaussianas tridimensionais ($d = 3$). Segundo os dados da tabela 6.5 referentes ao intervalo de temperaturas reduzida, a aplicação de pressão ocasiona um alargamento da região dominada por flutuações Gaussianas 3D. Comparativamente ao sistema dopado com 18% de Re, a largura do regime 3D-G da amostra dopada com 25% de Re é significativamente maior. À pressão nula, por exemplo, $\Delta\varepsilon = 0.005$ para a amostra HgRe-18%, ao passo que $\Delta\varepsilon = 0.015$ para a amostra HgRe-25%.

Com o decréscimo da temperatura, ocorre um crossover à temperatura $T_G(P)$ para uma região dominada por flutuações genuinamente críticas. À pressão nula, a região crítica da amostra HgRe-25% exibe uma estrutura interna, cujos detalhes são mostrados na figura 6.9.

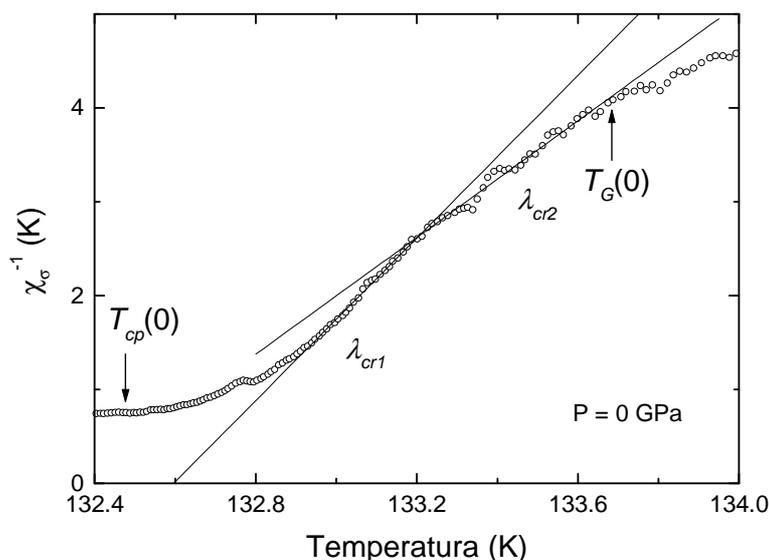


Figura 6.9 – Detalhes da estrutura interna da região crítica da amostra HgRe-25% medida à pressão nula. Dois regimes em lei de potência são observados, relacionados aos expoentes $\lambda_{cr2} = 0.31(\pm 0.01)$ e $\lambda_{cr1} = 0.23(\pm 0.01)$.

De acordo com os resultados da figura 6.9, dois regimes em lei de potência são identificados na curva $\chi_\sigma^{-1}(T,0)$. O regime identificado imediatamente abaixo de $T_g(0)$ está relacionado ao expoente $\lambda_{cr2} = 0.31(\pm 0.01)$. O valor deste expoente é consistente com as previsões do modelo 3D-XY-E, para o qual $\nu = 0.67$, $z = 3/2$ e $\eta = 0.03$. Com o decréscimo da temperatura e mais próximo a $T_{cp}(0)$, é observado um segundo regime crítico, descrito pelo expoente $\lambda_{cr1} = 0.23(\pm 0.01)$. O pequeno valor deste expoente sugere a aproximação a um regime além 3D-XY (ver capítulo 4). Este regime, no entanto, é instável frente a aplicação de pressão, e somente o regime crítico 3D-XY se mantém para todos os valores de pressão investigados. A evolução da região crítica com a pressão na amostra HgRe-25% reproduz o comportamento observado no monocristal de YBCO, cujos resultados foram discutidos no capítulo 4. De forma similar, o comportamento em lei de potência associado ao expoente menor é suprimido e somente o regime 3D-XY persiste até valores mais elevados de pressão.

Outros dois trabalhos^{91,92} relatam a ocorrência de flutuações críticas em amostras cerâmicas do composto Hg-1223 medidas em condições normais de pressão. Em ambos, as

propriedades termodinâmicas do estado supercondutor são compatíveis com as previsões para a classe de universalidade do modelo 3D-XY.

Como visto na seção 6.3.1.2, a amostra HgRe-18% não apresenta um comportamento crítico. Por outro lado, a análise dos dados relativos à amostra com maior conteúdo de Re aponta a existência de um intervalo de temperaturas imediatamente acima de $T_{cp}(P)$ caracterizado por flutuações genuinamente críticas. Este fato sugere que, comparativamente ao policristal com menor conteúdo de Re, a amostra HgRe-25% constitui um sistema mais ordenado e homogêneo em escala microscópica. Por outro lado, a granularidade em escala mesoscópica, a qual afeta diretamente o processo de ativação térmica de ligações fracas entre grãos, parece ser mais acentuada na amostra HgRe-25%. Esta é provavelmente a razão pela qual o valor absoluto de sua resistividade na fase normal torna-se maior que para a amostra HgRe-18%.

Conclusões

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura e em condições de pressão hidrostática aplicada ($0 \leq P \leq 1.11$ GPa) foram realizadas numa série de amostras de cupratos supercondutores. Os resultados apresentados e discutidos referem-se a medidas de um monocristal e de duas amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e de dois policristais de composição $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (onde $x = 0.18$ e 0.25).

Os dados experimentais mostraram que as propriedades de transporte no estado normal e no estado supercondutor são afetadas pela aplicação de pressão hidrostática. Para todas as amostras investigadas, a pressão induz um aumento da temperatura crítica segundo uma taxa que é característica de cada amostra. A pressão também acentua os arredondamentos observados nas curvas de resistividade em função da temperatura nas proximidades da transição, os quais são causados pelo excesso de condutividade devido à flutuações supercondutoras na fase normal ($T > T_c$). Este fato demonstra que os regimes de flutuações que governam o comportamento da condutividade nas vizinhanças da transição normal-supercondutor são sensíveis à variação da pressão externa. Estas, porém, são observações

mais gerais. As conclusões mais específicas sobre cada uma das amostras investigadas serão relatadas a seguir.

I. Monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

(a) A resistividade $\rho_{ab}(T, P)$ exibe uma dependência estritamente metálica e decresce linearmente com a temperatura desde a temperatura ambiente até aproximadamente 150K. A pressão ocasiona um decréscimo significativo em $\rho_{ab}(T, P)$ em todo o intervalo de temperaturas investigado e a taxa de variação encontrada na fase normal é $d \ln \rho_{ab} / dP \cong -13\% \text{GPa}^{-1}$.

(b) As curvas $d\rho_{ab}(T, P)/dT$ exibem um único pico pronunciado centrado em $T_{cp}(P)$. Esta temperatura é uma boa estimativa da temperatura crítica de pareamento e demarca um limite inferior para a ocorrência de flutuações supercondutoras na fase normal. Com a aplicação de valores crescentes de pressão, a temperatura crítica relacionada à transição de pareamento é deslocada para temperaturas mais elevadas. O deslocamento da transição é acompanhado por uma diminuição da intensidade e alargamento do pico pronunciado nas curvas $d\rho_{ab}(T, P)/dT$, indicando que os regimes de flutuações supercondutoras na fase normal são afetados pela pressão.

(c) Com relação à análise da contribuição de flutuações supercondutoras, feita com base no método de Kouvel-Fisher, os resultados mostraram que o excesso de condutividade no YBCO é descrito por flutuações Gaussianas acima da chamada temperatura de Ginzburg, $T_G(P)$, e por regimes genuinamente críticos abaixo de $T_G(P)$. O intervalo de temperaturas mais afastado da temperatura crítica é dominado por flutuações Gaussianas tridimensionais (3D-G). Este regime se mostrou bastante robusto no intervalo de pressões estudado. A região crítica do monocristal de YBCO apresenta uma estrutura interna que evolui com a variação de P . O pequeno expoente assintótico, $\lambda_{cr} \cong 0.18$, encontrado no limite de baixas pressões ($P \leq 0.76 \text{GPa}$) é interpretado como indicativo da aproximação a uma transição de fase fracamente de primeira ordem. Este regime, porém, é instável frente à aplicação de pressões mais elevadas. À pressão de 1.11GPa, o expoente relacionado ao regime assintótico assume o

valor $\lambda_{cr} \cong 0.32$. Este expoente é compatível com as previsões para a classe de universalidade do modelo 3D-XY, com dinâmica dada pelo modelo E. Tal resultado sugere uma descrição do estado supercondutor no YBCO em termos de um parâmetro de ordem complexo de duas componentes.

A mudança de um comportamento Gaussiano para uma região dominada por flutuações genuinamente críticas ocorre em temperaturas $T_G(P)$ progressivamente mais elevadas em decorrência do aumento de P . A pressão externa também induz um aumento da temperatura crítica do regime genuinamente crítico, e da temperatura crítica de campo-médio relacionada ao regime Gaussiano tridimensional.

(d) O aumento da pressão hidrostática induz um incremento significativo no número de Ginzburg, ε_G , o qual implica que a pressão externa alarga o intervalo de temperaturas em que as flutuações críticas são importantes. Fazendo uso da expressão para as amplitudes críticas relacionadas ao regime 3D-G, os valores do comprimento de coerência $\xi_c(0)$ em $T = 0$ K foram calculados para cada pressão P . Os resultados mostram que $\xi_c(0)$ do monocristal de YBCO estudado é pouco dependente de P . Assim, o aumento apreciável verificado em ε_G é atribuído a uma redução induzida por pressão no comprimento de coerência na direção paralela aos planos, $\xi_{ab}(0)$.

II. Amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$:

II.1. Configuração $i // ab$

(a) A componente da resistividade elétrica $\rho_{ab}(T, P)$ é sensível à aplicação de pressão externa. O decréscimo induzido é essencialmente o mesmo observado no monocristal de YBCO. Nossos dados sustentam, portanto, a proposta de que as variações induzidas por pressão na resistividade elétrica do estado normal são intrínsecas ao YBCO.

(b) A amostra texturizada de YBCO apresenta efeitos relacionados à presença de granularidade em escala mesoscópica, os quais modificam a estrutura da transição normal-supercondutor com relação à transição no monocristal. Estes efeitos são notados, por exemplo,

nas curvas da derivada da resistividade com relação à temperatura, $d\rho_{ab}(T, P)/dT$. No caso da amostra texturizada, as curvas $d\rho_{ab}(T, P)/dT$ apresentam uma estrutura de dois picos. O pico pronunciado situado em temperaturas mais altas e identificado por $T_{cp}^{ab}(P)$, corresponde à temperatura crítica da transição de pareamento intragranular. O máximo secundário que ocorre em temperaturas inferiores a $T_{cp}^{ab}(P)$ está relacionado aos efeitos de granularidade em escala mesoscópica, tais como fronteiras de grão de baixo ângulo e inclusões da fase Y211. Com relação à evolução da transição de pareamento, o comportamento observado na configuração $i // ab$ com o aumento da pressão é bastante similar ao comportamento observado no monocristal de YBCO.

(c) Segundo a análise da contribuição de flutuações termodinâmicas à condutividade elétrica, dois regimes de flutuações foram identificados na fase normal. O primeiro, em temperaturas mais elevadas, corresponde a um regime Gaussiano tridimensional (3D-G). Com o decréscimo da temperatura, é observada uma região dominada por flutuações genuinamente críticas. A região crítica da amostra texturizada de YBCO é caracterizada por um único regime, o qual é consistente com as propriedades termodinâmicas do modelo 3D-XY, com dinâmica dada pelo modelo-E. Tanto o regime Gaussiano quanto o regime crítico mantiveram-se para todos os valores de pressão aplicados à amostra texturizada. Tal como observado para o monocristal de YBCO, a aplicação de pressão induz um aumento na temperatura $T_G(P)$ em que ocorre a mudança de comportamento Gaussiano para crítico, bem como nas temperaturas crítica e de campo-médio.

(d) A exemplo do monocristal de YBCO, a aplicação de pressão hidrostática ocasiona um alargamento do intervalo de temperaturas em que as flutuações genuinamente críticas são dominantes, o que é mostrado pelo incremento verificado no número de Ginzburg ε_G . No entanto, a variação de ε_G induzida por P no sistema texturizado é menor que no monocristal de YBCO. O aumento de ε_G encontrado para a amostra texturizada indica que a pressão induz um decréscimo em $\xi_{ab}(0)$.

II.2. Configuração $i // c$:

(a) O valor de ρ_c é mais que uma ordem de magnitude superior ao valor de ρ_{ab} . O fator de anisotropia $\rho_c/\rho_{ab} \cong 19$ revela que a condução ocorre predominantemente na orientação paralela aos planos de Cu-O₂. A aplicação de pressão hidrostática produz um decréscimo considerável em $\rho_c(T, P)$. À temperatura ambiente, $d \ln \rho_c/dP \cong -11.9\% \text{ GPa}^{-1}$.

(b) As estruturas das curvas $d\rho_c(T, P)/dT$ e $d\rho_{ab}(T, P)/dT$ são bastante distintas. Enquanto $d\rho_{ab}(T, P)/dT$ exibe uma estrutura assimétrica de dois picos, $d\rho_c(T, P)/dT$ apresenta um único pico cuja posição não coincide com a do máximo pronunciado em $d\rho_{ab}(T, P)/dT$. A diferença de comportamentos está relacionada aos efeitos de inhomogeneidades característicos dos cupratos supercondutores e indica que a interação da corrente com a estrutura de defeitos é diferente nos casos $i // c$ e $i // ab$.

(c) Com relação à contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade, foram identificados dois regimes na fase normal. O primeiro ocorre num intervalo de temperaturas mais afastado da temperatura crítica e é descrito pelo expoente $\lambda^{ef} \cong 1.4$. O segundo regime é observado nas proximidades da transição. O expoente relacionado a este regime evolui progressivamente com o aumento da pressão. Os valores encontrados foram $\lambda = 0.32, 0.49, 0.55$ e 0.70 em $P = 0, 0.45, 0.76$ e 1.11 GPa, respectivamente.

II.3. Comparação dos resultados obtidos nas configurações $i // ab$ e $i // c$:

Ao comparar os resultados obtidos para os regimes de flutuações observados nas configurações $i // ab$ e $i // c$, foi constatada uma concordância entre os intervalos de validade do regime 3D-G e do regime relacionado ao expoente $\lambda^{ef} \cong 1.4$, identificados nas medidas $i // ab$ e $i // c$, respectivamente. Também foi verificado que a região do regime 3D-XY, quando $i // ab$, coincide com o intervalo de temperaturas em que ocorre o regime assintótico descrito pelo expoente λ^{as} nas medidas realizadas com $i // c$. Portanto, os regimes de flutuações supercondutoras que se estabelecem na fase normal e sua evolução com o aumento da pressão hidrostática dependem da orientação investigada. Estes resultados foram interpretados

considerando a estrutura cristalina anisotrópica, os comprimentos de coerência extremamente reduzidos dos cupratos supercondutores e sua dependência com a temperatura. Assumindo que o comprimento de coerência $\xi_c(T)$ diverge com a aproximação à temperatura crítica segundo a teoria Ginzburg-Landau, foi proposta a seguinte descrição:

- No intervalo de temperaturas acima da temperatura de crossover $T_G(P)$ (intervalo Gaussiano), o comprimento de coerência na direção perpendicular aos planos, $\xi_c(T)$, é maior que a separação entre os planos adjacentes de Cu-O₂. Porém, $\xi_c(T)$ é da ordem (em $P = 0$ GPa) ou menor (em $P \geq 0.45$ GPa) que a distância que separa as estruturas de duplos planos Cu-O₂ ao longo do eixo- c . Nesta situação, em medidas na orientação paralela aos planos, as flutuações Gaussianas se desenvolvem num espaço efetivamente tridimensional. Para a configuração $i // c$, o comportamento 3D-G só ocorre em $P = 0$ GPa e em temperaturas muito próximas a $T_G(0)$, quando então ξ_c torna-se suficientemente grande para acoplar as estruturas de duplos planos na direção c . Em pressões maiores, a dimensionalidade efetiva do espectro de flutuações é de fato menor que 3 para esta orientação.
- Com o decréscimo da temperatura, o comprimento de coerência ξ_c aumenta de forma que, em $P = 0$ GPa e $T \cong T_G(0)$, as flutuações supercondutoras tornam-se correlacionadas ao longo das direções paralela e perpendicular aos planos, dando origem ao comportamento crítico descrito pelo modelo 3D-XY. No entanto, o aumento da pressão induz um decréscimo progressivo em $\xi_c(T)$ em $T = T_G(P)$. A redução não é suficiente para desacoplar os dois planos Cu-O₂ adjacentes e, conseqüentemente, o comportamento crítico 3D-XY persiste até a máxima pressão aplicada em medidas realizadas na configuração $i // ab$. Na configuração $i // c$, o expoente relacionado ao regime assintótico evolui continuamente desde $\lambda^{as} = 0.49$ a $\lambda^{as} = 0.70$ ($0.45 \leq P \leq 1.11$ GPa). Como estes valores são intermediário entre os valores previstos para flutuações Gaussianas tridimensionais, $\lambda = 0.5$, e bidimensionais, $\lambda = 1.0$, o comportamento do regime assintótico reflete uma evolução na dimensionalidade efetiva do espaço onde as flutuações se desenvolvem.

III. Amostras policristalinas de Hg(Re)-1223:

Os resultados das medidas realizadas nos policristais de $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (onde $x = 0.18$ e 0.25) refletiram efeitos de granularidade em distintas escalas. Dentre as principais conclusões podemos citar:

(a) O valor da resistividade elétrica dos compostos de mercúrio depende do conteúdo de Re e é pouco sensível à aplicação de pressão. Os efeitos de flutuações termodinâmicas são muito pronunciados nestes sistemas e tornam-se mais relevantes com o decréscimo da temperatura e o aumento da pressão hidrostática.

(b) A transição supercondutora nas cerâmicas de mercúrio é um processo em duas etapas, como demonstram as curvas $d\rho(T, P)/dT$ em função da temperatura. A primeira etapa está relacionada ao pico pronunciado que ocorre em $T_{cp}(P)$ e identifica o estabelecimento do estado supercondutor no interior dos grãos. A segunda etapa corresponde ao comportamento observado em temperaturas inferiores a $T_{cp}(P)$, o qual é governado por um processo de ativação térmica de ligações fracas entre grãos.

(c) A análise dos dados relativos à amostra dopada com 18% de Re, segundo o método de Kouvel-Fisher, identificou um único regime em lei de potência localizado imediatamente acima de $T_{cp}(P)$. O expoente relacionado à este regime é característico de flutuações Gaussianas tridimensionais. A exemplo das amostras de YBCO, a temperatura crítica de campo-médio, relacionada ao regime 3D-G, aumenta em função da pressão. Não foi identificado nenhum regime crítico abaixo do intervalo de temperaturas descrito pelo regime 3D-G, o que sugere que a granularidade em escala microscópica é importante na amostra dopada com 18% de Re.

(d) O excesso de condutividade da amostra com menor conteúdo de Re pode ser descrito pelo modelo Lawrence-Doniach. Segundo o comportamento encontrado para a constante de acoplamento $J = \xi_c(0)/d$ a partir dos ajustes da expressão de Lawrence-Doniach aos dados experimentais, deduz-se que a pressão promove um melhor acoplamento das camadas supercondutoras. Supondo que, no intervalo de pressões estudadas as variações dos parâmetros de rede são desprezíveis, o incremento da constante de acoplamento é

atribuído a um aumento do comprimento de coerência na direção perpendicular aos planos Cu-O₂.

(e) A análise da contribuição de flutuações supercondutoras à condutividade da amostra dopada com 25% de Re permitiu identificar distintos regimes nas proximidades da transição supercondutora:

- Em temperaturas mais afastadas de $T_{cp}(P)$ e para todas as pressões estudadas, é observado um extenso intervalo de temperaturas dominado por flutuações Gaussianas tridimensionais.
- Efeitos de flutuações genuinamente críticas foram observados abaixo do intervalo característico do regime 3D-G, os quais sugerem que esta amostra é mais ordenada em escala microscópica que o sistema com menor conteúdo de Re. A região crítica da amostra HgRe-25% apresenta uma estrutura interna à pressão nula, na qual são observados dois regimes. O primeiro, mais afastado da temperatura crítica, é consistente com as previsões para o modelo 3D-XY com dinâmica dada pelo modelo E. O segundo regime, situado imediatamente antes da transição, é descrito por um expoente pequeno ($\lambda_{cr1} = 0.23$), o qual pode ser interpretado como precursor de uma transição de fase fracamente de primeira ordem. A pressão externa desestabiliza o regime relacionado ao expoente λ_{cr1} , porém o regime crítico 3D-XY é preservado até pressões mais altas.

Referências Bibliográficas

- [1] BRANDT, N. B., GINZBURG, N. I. Superconductivity at high pressure. *Scientific American*, New York, v. 224, n. 4, p. 83-94, Apr. 1971.
- [2] MAPLE, M. B., *cond-mat/9802202*, 1998.
- [3] GAVALER, J. R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22K. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 23, n. 8, p. 480-482, Oct. 1973.

- [4] BEDNORZ, J. G., MÜLLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in The Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, Berlin, v. 64, n. 2, p. 189-193, Sept. 1986.
- [5] CHU, C. W., HOR, P. H., MENG, R. L. et al. Evidence for superconductivity above 40K in the La-Ba-Cu-O compound system. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 4, p. 405-407, Jan. 1987.
- [6] WU, M. K., ASHBUN, J. R., TORNG, C. J. et al. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 9, p. 908-910, Mar. 1987.
- [7] MICHEL, C., HERVIEU, M., BOREL, M. M. et al. Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B*, Berlin, v. 68, n. 4, p. 421-423, Oct. 1987.
- [8] MAEDA, H., TANAKA, Y., FUKUTOMI, M. et al. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element. *Japanese Journal of Applied Physics*, Tokyo, v. 27, n. 2, p. L209-L210, Feb. 1988.
- [9] SHENG, Z. Z., HERMANN, A. M. Superconductivity in the rare-earth-free Tl-Ba-Cu-O system above liquid-nitrogen temperature. *Nature*, London, v. 332, n. 6159, p. 55-58, Mar. 1988.
- [10] PUTILIN, S. N., ANTIPOV, E. V., CHMAISSEM, O. et al. Superconductivity at 94K in $HgBa_2CuO_{4+\delta}$. *Nature*, London, v. 362, n. 6417, p. 226-228, Mar. 1993.
- [11] PUTILIN, S. N., ANTIPOV, E. V., MAREZIO, M. Superconductivity above 120K in $HgBa_2CaCu_2O_{6+\delta}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 212, n. 3-4, p. 266-270, 1993.
- [12] SCHILLING, A., CANTONI, M., GUO, J. D. et al. Superconductivity above 130K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Nature*, London, v. 363, n. 6424, p. 56-58, May 1993.

- [13] CHU, C. W., GAO, L., CHEN, F. et al. Superconductivity above 150K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressures. *Nature*, London, v. 365, n. 6444, p. 323-325, Sept. 1993.
- [14] NUNEZ-REGUEIRO, M., THOLENCE, J-L., ANTIPOV, E. V. et al. Pressure-induced enhancement of T_c above 150K in Hg-1223. *Science*, London, v. 262, n. 5130, p. 97-99, Oct. 1993.
- [15] GAO, L., XUE, Y. Y., CHEN, F. et al. Superconductivity up to 164K in $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2, \text{ and } 3$) under quasihydrostatic pressures. *Physical Review B*, Woodbury, v. 50, n. 6, p. 4260-4263, Aug. 1994.
- [16] BENO, M. A., SODERHOLM, L., CAPONE, D. W. et al. Structure of the single-phase high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Applied Physics Letters*, Woodbury, v. 51, n. 1, p. 57-59, July 1987.
- [17] ANTIPOV, E. V., LOUREIRO, S. M., CHAILLOUT, C. et al. The synthesis and characterization of the $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{10+\delta}$ phases. *Physica C*, Amsterdam, v. 215, n. 1-2, p. 1-10, 1993.
- [18] WIJNGAARDEN, R. J., GRIESSEN, R. In: Narlikar, A. V. (Ed.) *Studies of High Temperature Superconductors*, v. II, Commack: Nova Science, 1989. p. 29-77.
- [19] SCHILLING, J. S., KLOTZ, S. The influence of high pressure on the superconducting and normal properties of high temperature superconductors. In: GINSBERG, D. M. (Ed.) *Physical properties of high temperature superconductors*, v. III, Singapore: World Scientific, 1992. p. 59-157.
- [20] GUBSER, D. U., WEBB, A. W. High-pressure effects on the superconducting transition temperature of aluminum. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 35, n. 2, p. 104-107, Jul. 1975.

- [21] TAKAHASHI, H., MORI, N. In: NARLIKAR, A. V. (Ed.) *Studies of high temperature superconductors*, v. 16, New York: Nova Science, 1995. p. 1.
- [22] HOR, P. H., GAO, L., MENG, R. L. et al. High-pressure study of the new Y-Ba-Cu-O superconducting compound system. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 9, p. 911-912, Mar. 1987.
- [23] BORGES, H. A., KWOK, R., THOMPSON, J. D. et al. Comparison of the pressure dependencies of T_c in the 90-K superconductors $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R = Gd, Er, and Yb) and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 36, n. 4, p. 2404-2407, Aug. 1987.
- [24] MEDVEDEVA, I. V., BERSENEV, Y. S., GIZHEVSKY, B. A., CHEBOTAEV, N. M., NAUMOV, S. V., DEMISHEV, G. B.. Pressure effect on T_c and resistivity: localization in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ oxides. *Zeitschrift für Physik B*, Berlin, v. 81, n. 3, p. 311-317, Nov. 1990.
- [25] KLEHE, A.-K., SCHILLING, J. S., WAGNER, J. L. et al. Hydrostatic pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$ and $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 223, n. 3-4, p. 313-320, Apr. 1994.
- [26] JORGENSEN, J. D., PEI, S., LIGHTFOOT, P. et al. Pressure induced charge transfer and dT_c/dP in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 171, n. 1-2, p. 93-102, 1990.
- [27] SCHOLTZ, J. J., VAN EENIGE, E. N., WIJNGAARDEN, R. J. et al. Pressure dependence of T_c and H_{c2} of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$. *Physica Review B*, Woodbury, v. 45, n. 6, p. 3077-3082, Feb. 1992.
- [28] MURAYAMA, C., IYE, Y., ENOMOTO, T. et al. Correlation between the pressure-induced changes in the Hall-coefficient and T_c in superconducting cuprates. *Physica C*, Amsterdam, v. 183, n. 4-6, p. 277-285, Nov. 1991.

- [29] ANGILELLA, G. G. N., PUCCI, R., SIRINGO, F. Interplay among critical temperature, hole content, and pressure in the cuprate superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 54, n. 21, p. 15471-15477, Dec. 1996.
- [30] de MELLO, E. V. L., ACHA, C. Extended Hubbard model applied to study the pressure effects in high-temperature superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 56, n. 1, p. 466-469, Jul. 1997.
- [31] ALMASAN, C. C., HAN, S. H., B. W. LEE et al. Pressure dependence of T_c and charge transfer in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ($6.35 \leq x \leq 7$) single crystals. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 69, n. 4, p. 680-683, Jul. 1992.
- [32] NEUMEIER, J. J., ZIMMERMANN, H. A. Pressure dependence of the superconducting transition temperature of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ as a function of carrier concentration: A test for a simple charge-transfer model. *Physical Review B*, Woodbury, v. 47, n. 13, p. 8385-8388, Apr. 1993.
- [33] WIJNGAARDEN, R. J., JOVER D. T., GRIESSEN, R. Intrinsic and carrier density effects on the pressure dependence of T_c of high-temperature superconductors. *Physica B*, Amsterdam, v. 265, n. 1-4, p. 128-135, 1999.
- [34] TOZER, S. W., KLEINSASSER, A. W., PENNEY, T. et al. Measurement of anisotropic resistivity and Hall constant for single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 59, n. 15, p. 1768-1771, Oct. 1987.
- [35] MARTIN, S., FYORI, A. T., FLEMING, R. M. et al. Temperature dependence of the resistivity tensor in superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2\text{O}_8$ crystals. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 60, n. 21, p. 2194-2197, May 1988.
- [36] TOZER, S. W., KOSTON, J. L., McCARRON, E. M. Variation of the ab-plane normal-state resistance and the superconducting transition temperature of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal to pressures of 13 GPa. *Physical Review B*, Woodbury, v. 47, n. 13, p. 8089-8095, Apr. 1993.

- [37] LANDAU, L. D., LIFSHITZ, E. M., *Statistical Physics*, v. 1, Pergamon 1980.
- [38] GINZBURG, V. L., LANDAU, L. D. *Zh Eksp. Teor. Fiz.*, v. 20, p. 1064, 1950.
- [39] GORKOV, L. P. Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity. *Soviet Physics-JETP*, New York, v. 36, n. 6, p. 1364-1367, Dec. 1959.
- [40] SKOCPOL, W. J., TINKHAM, M., Fluctuations near superconducting phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, Bristol, v. 38, n. 9, p. 1049-1097, Sept. 1975.
- [41] GINZBURG, V. L. Some remarks on phase transitions of the second kind and The microscopic theory of ferroelectric materials. *Soviet Physics- Solid State*, New York, v. 2, n. 9, p. 1824-1834, Mar. 1961.
- [42] INDERHEES, S. E., SALAMON, M. B., RICE, J. P. et al. Heat capacity of untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crystals along the H_{c2} line. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 66, n.2, p. 232-235, Jan. 1991.
- [43] PIERSOM, S. W., KATONA, T. M., TESANOVIC, Z. et al. Critical fluctuations and lowest-Landau level of the specific heat of the high-temperature superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 53, n. 13, p. 8638-8642, Apr. 1996.
- [44] LI, Q., SUENAGA, M., HIKATA, T. et al. Two-dimensional fluctuations in the magnetizations of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 46, n. 9, p. 5857-5860, Sept. 1992.
- [45] FREITAS, P. P., TSUEI, C. C., PLASKETT, T. S. Thermodynamic fluctuations in the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$: evidence for three-dimensional superconductivity. *Physical Review B*, Woodbury, v. 36, n. 1, p. 833-835, July 1987.
- [46] PUREUR, P., COSTA, R. M., RODRIGUES JUNIOR, P. et al. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 47, n. 17, p. 11420-11425, May 1993.

- [47] ASLAMAZOV, L. G., LARKIN, A. I. Effect of fluctuations on the properties of a superconductor above the critical temperature. *Soviet Physics-Solid State*, New York, v. 10, n. 4, p. 875-880, Oct. 1968.
- [48] VARLAMOV, A. A. The peculiarities of c-axis transport in the normal phase of high- T_c materials. *Il nuovo Cimento*, Bologna, v. 16D, n. 10-11, p. 1821-1826, Oct.-Nov. 1994.
- [49] MAKI, K. The critical fluctuation of the order parameter in type-II superconductors. *Progress of Theoretical Physics*, Kyoto, v. 39, n. 4, p. 897-906, Apr., 1968; THOMPSON, R. S. Microwave, flux flow, and fluctuation resistance of dirty type-II superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 1, n.1, p. 327-333, Jan. 1970.
- [50] POMAR, A., RAMALLO, M. V., MOSQUEIRA, J. et al. Fluctuation-induced in-plane conductivity, magnetoconductivity, and diamagnetism of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals in weak magnetic fields. *Physical Review B*, Woodbury, v. 54, n. 10, p. 7470-7480, Sept. 1996.
- [51] LAWRENCE, W. E., DONIACH, S. Theory of layer structure superconductors. In: KANDA, E. (Ed.) *Proceedings of the twelfth international conference on low Temperature physics*, 1970, Kyoto. Keigaku, Tokyo: Academic Press of Japan, 1971. p. 361.
- [52] HOHENBERG, P. C., HALPERIN, B. I. Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 49, n. 3, p. 435-479, Jul. 1977.
- [53] OVEREND, N., HOWSON, M. A., LAWRIE, I. 3D X-Y scaling of the specific heat of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 72, n. 20, p. 3238-3241, May 1994.
- [54] COSTA, R. M., PUREUR, P., GUSMÃO, M. et al. Fluctuation magnetoconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$: Gaussian, three-dimensional XY, beyond three-dimensional XY, and lowest-Landau-level scaling. *Physical Review B*, Woodbury, v. 64, n. 214513, p. 1-9, Dec. 2001.

- [55] LOBB, C. J. Critical fluctuations in high- T_c superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 36, n. 7, p. 3930-3932, Sept. 1987.
- [56] Le GUILLOU, J. C., ZINN-JUSTIN, J. Critical exponents from field theory. *Physical Review B*, Woodbury, v. 21, n. 9, p. 3976-3998, May 1980.
- [57] KAISER, D. L., HOLTZBERG, F., SCOTT, B. A., McGUIRE, T.R.. Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystals. *Applied Physics Letter*, Woodbury, v. 51, n. 13, p. 1040-1042, Sept. 1987.
- [58] WANG, J., MONOT, I., DESGARDIN, G. et al. Fabrication and characterization of large-grain $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductors by seeded melt texturing. *Physica C*, Amsterdam, v. 304, n. 3-4, p. 191-201, Aug. 1998.
- [59] CALLEJA, A., SIN, A., FABREGA, L. et al. Successful synthesis of $\text{Hg}_{0.80}\text{Re}_{0.20}\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n = 1, 2$) by the sealed quartz tube technique. *J. Mater. Sci.*, Norwell, v. 33, n. 22, p. 5359-5363, Nov. 1998.
- [60] SIN, A., CUNHA, A. G., CALLEJA, A. et al. Pressure-controlled synthesis of the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor. *Adv. Mater.*, Weinheim, v. 10, n. 14, p. 1126-1129, 1998.
- [61] THOMPSON, J. D. Low-temperature pressure variations in a self-clamping pressure cell. *Rev. Sci. Instrum.*, Woodbury, v. 55, n. 2, p. 231-234, Feb. 1984.
- [62] DRAPERI, A. Developpement de moyens experimentaux sous haute pression. Grenoble, France: Université Joseph Fourier. Tese de doutorado, 1989.
- [63] CIEPLAK, M. Z., XIAO, G., CHIEN, C. L. et al. Unexpected effects of gold on the structure, superconductivity, and normal state of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Applied Physics Letter*, Woodbury, v. 57, n. 9, p. 934-936, Aug. 1990.

- [64] KONCZYKOWSKI, M., RULLIER-ALBENQUE, F., COLLIN, G.. Anisotropic electrical properties of superconducting single crystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 153-155, Parte II, p. 1365-1366, Jun. 1988.
- [65] FERREIRA, L. M. *Efeitos de Granularidade e Flutuações Termodinâmicas em Supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$* . Porto Alegre: Curso de Pós-Graduação em Física da UFRGS, 1997. Dissertação de Mestrado em Física.
- [66] KOUVEL, J. S., FISHER, M. E.. Detailed magnetic behavior of nickel near its Curie point. *Physical Review A*, New York, v. 163, n. 6, p. 1626-1632, Dec. 1964.
- [67] COSTA, R. M., PUREUR, P., GUSMÃO, M. et al. Scaling beyond 3D-XY in the fluctuation conductivity of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. *Solid State Commun.*, v. 113, n. 1, p.23-27, Nov. 1999.
- [68] HOLM, W., ELTSEV, Y., RAPP, Ö. Paraconductivity along the a and b axes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal. *Physical Review B*, Woodbury, v. 51, n. 17, p. 11992-11995, May 1995.
- [69] KIM, J., GOLDENFELD, N., GIAPINTZAKIS, J., GINSBERG, D. M. Magnetic-field dependence of the critical dynamics of a superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ detwinned single-crystal. *Physical Review B*, Woodbury, v. 56, n. 1, p. 118-121, Jul. 1997.
- [70] ROA-ROJAS, J., JURELO, A. R., COSTA, R. M., FERREIRA, L. M., PUREUR, P., ORLANDO, M. T. D., PRIETO, P., NIEVA, G.. Fluctuation conductivity and the dynamical universality class of the superconducting transition in the high- T_c cuprates. *Physica C*, Amsterdam, v. 341-348, Parte III, p. 1911-1912, Nov. 2000.
- [71] BLATTER, G., FEIGEL'MAN, M. V., GESHKENBEIN, V. B., LARKIN, A. I. VINOKUR, V. M. Vortices in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, New York, v. 66, n. 4, p. 1125-1388, Oct. 1994.
- [72] BORGES, H. A., CONTINENTINO, M. A. Pressure study of the paraconductivity of high T_c superconductors. *Solid State Commun.*, v. 80, n. 3, p. 197-199, Oct. 1991.

- [73] WANG, Q., SAUNDERS, G. A., LIU, H. J. et al. Electrical resistance under pressure in textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$: Enhancement of the energy gap and thermodynamic fluctuations. *Physical Review B*, Woodbury, v. 55, n. 13, p. 8529-8543, Apr. 1997.
- [74] SHEN, L. J., LAM, C. C., LI, J. Q. et al. Thermodynamic fluctuation under high pressure in Hg-1223 superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 11, n. 11, p. 1277-1282, Nov. 1998.
- [75] POMAR, A., DÍAZ, A., RAMALLO, M. V. et al. Measurements of the paraconductivity in the a-direction of untwinned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals. *Physica C*, Amsterdam, v. 218, n. 1-2, p. 257-271, Dec. 1993.
- [76] LEE, W. C., KLEMM, R. A., JOHNSTON, D. C. Superconducting fluctuation diamagnetism above T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$, and $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 63, n. 9, p. 1012-1015, Aug. 1989.
- [77] OH, B., CHAR, K., KENT, A. D. et al. Upper critical field, fluctuation conductivity, and dimensionality of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. *Physical Review B*, Woodbury, v. 37, n. 13, p. 7861-7864, May 1988.
- [78] TORRÓN, C., DÍAZ, A., JEGOUDEZ, J. et al. Measurements of the magnetic susceptibility above the superconducting transition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals in the weak magnetic field limit. *Physica C*, Amsterdam, v. 212, n. 3-4, p. 440-450, Jul. 1993.
- [79] KAPITULNIK, A., BEASLEY, M. R., CASTELLANI, C., DI CASTRO, C. Thermodynamic fluctuations in the high- T_c perovskite superconductors. *Physical Review B*, Woodbury, v. 37, n. 1, p. 537-540, Jan. 1988.
- [80] ALLGEIER, C., HEISE, J., REITH, W. Magnetization studies of the high temperature superconductors $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ under hydrostatic pressure. *Physica C*, Amsterdam, v. 157, n. 2, p. 293-300, Feb. 1989.

- [81] MURAKAMI, M. *Melt Processed High-Temperature Superconductors*. Singapore: World Scientific, 1992.
- [82] DIAS, F. T. *Efeito Meissner Paramagnético e Magnetocondutividade em Supercondutores de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Texturizado*. Porto Alegre: Curso de Pós-graduação em Física da UFRGS, 2003. Tese de Doutorado em Física.
- [83] FABRIS, F. W. Magnetotransport properties and the irreversibility line in ceramic $DyBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physica C*, Amsterdam, v. 354, n. 1-4, p. 304-308, May 2000.
- [84] ROJAS, J. R. *Flutuações nas Propriedades de Magnetotransporte de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica*. Porto Alegre: Curso de Pós-graduação em Física da UFRGS, 1999. Tese de Doutorado em Física.
- [85] ORLANDO, M. T. D., CUNHA, A. G., de MELLO, E. V. L. et al. Effect of hydrostatic pressure on $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ superconductor doped with Re. *Physical Review B*, Woodbury, v. 61, n. 22, p. 15454-15461, Jun. 2000.
- [86] de MELLO, E. V. L., ORLANDO, M. T. D., GONZÁLEZ, J. L. et al. Pressure studies on the pseudogap and critical temperatures of a high- T_c superconductor. *Physical Review B*, Woodbury, v. 66, n. 9, p. 092504, 2002.
- [87] GAO, L., HUANG, Z. J., MENG, R. L. et al. Study of superconductivity in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Physica C*, Amsterdam, v. 213, n. 3-4, p. 261-265, Aug. 1993.
- [88] ROJAS, J. R., COSTA, R. M., PUREUR, P. et al. Pairing transition, coherence transition, and the irreversibility line in granular $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physical Review B*, v. 61, n. 18, p. 12457-12462, May 2000.
- [89] PUZNIAK, R., USAMI, R., ISAWA, K. et al. Superconducting-state thermodynamic parameters and anisotropy of $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ by reversible magnetization measurements. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 5, p. 3756-3764, Aug. 1995.

- [90] ARMSTRONG, A. R., DAVID, W. I. F., GAMESON, I. et al. Crystal structure of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ at high pressure (to 8.5 GPa) determined by powder neutron diffraction. *Physical Review B*, Woodbury, v. 52, n. 21, p. 15551-15557, Dec. 1995.
- [91] BOUGRINE, H., HOUSSA, M., CLOOTS, R. et al. Transport properties of $\text{HgBaCaCuO}(1223)$ polycrystalline superconductors. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 11, n. 1, p. 128-132, Jan. 1998.
- [92] ROA-ROJAS, J., PUREUR, P., FERREIRA, L. M. et al. Hall effect and longitudinal conductivity in a $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor. *Superconductor Science and Technology*, Bristol, v. 14, n. 11, p. 898-903, Nov. 2001.