

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

**ESTUDO DOS FENÔMENOS DE MAGNETOTRANSPORTE EM  
FILMES FINOS DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  COM DIFERENTES  
CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO**

Paula de Azambuja Sobocinski

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 Doutora  
em Ciências

Porto Alegre  
Dezembro de 2014

*Dedico,  
À minha falecida avó  
Nacir de Almeida Azambuja,  
que foi minha primeira professora  
e meu maior exemplo de amor,  
dedicação e fé.*

*“Louvarei incessantemente o teu nome, celebrá-lo-ei nas minhas ações de graças, pois foi atendida a minha oração...*

*... Encontrei muita sabedoria em mim mesmo, e fiz nela grandes progressos.*

*Ao que me dá sabedoria, dar-lhe-ei glória.”*

*Eclesiástico, 51, 15. 22 -23*

## *Agradecimentos*

De modo especial quero agradecer ao professor Paulo, pela oportunidade, pelos ensinamentos compartilhados, pela atenção e presteza de sempre. Por todo seu empenho em possibilitar a nós, seus alunos, as condições necessárias para realizar a pesquisa. E também por nos proporcionar um ótimo ambiente de convívio, trabalho e amizade.

Agradeço ao professor Jacob Schaf, por tantos ensinamentos e dicas relacionadas à rotina do laboratório.

Ao professor Pedro Grande, pelo auxílio nas sequências de implantação irônica das amostras.

A Tesesa Puig e Xavier Obradors pela oportunidade de estágio no ICMAB. Agradeço também pelo fornecimento dos filmes finos estudados nesta Tese.

Ao Victor Rodríguez Algaba e Victor Rouco pelas dicas relacionadas ao preparo dos filmes finos.

Agradeço ao seu Otelu, pelas difrações de raios-X nas amostras.

Ao Leandro, pelas imagens de MEV.

Aos amigos do laboratório: Fabiano, Grazi, Jorge, Luciano, Marlon, Moisés, Paola, Ramón e Saulo, pela amizade e companheirismo!!! Além deles, agradeço a todos os outros meus amigos que fiz aqui em Porto Alegre: Águeda, Rafael Otoniel, Kristine, Tatiana, Paulinha, Alexandra, Eduardo, dona Vera, Frei Ivo. Sem dúvidas, vocês me transformaram em uma pessoa mais feliz, e melhor!

Ao pessoal da UNISC, especialmente à Ana Lúcia, Nádia e Wolmar, pela oportunidade.

À minha mãe Eni, que mesmo estando longe, participou ativamente dessa etapa do meu doutoramento. Agradeço por todos os conselhos, apoio e amor incondicional.

Ao meu amor, João Thiago, pela parceria de vida, pelo amor e por tanto apoio e incentivo.

Ao meu irmão Társus, pelo apoio e pelas dicas, sempre necessárias, relacionadas à informática.

Ao seu Fernando e dona Erna, que são a família que tenho aqui no RS, por tanto carinho, incentivo e apoio.

Aos meus familiares e amigos do PR, que sempre torceram por mim. De modo especial agradeço ao pai Marcos, tio João, tia Geni, tia Ana e tia Vina. À minha amiga Alessandra. Quero também agradecer à querida Cleidy, que tanto me incentivou a seguir com os estudos na pós graduação.

Mas sobretudo, agradeço a Deus, por infinitas graças!

## ***Resumo***

Este trabalho apresenta uma investigação experimental de propriedades de magnetotransporte em filmes finos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  preparados segundo um método que envolve uma etapa de deposição química. Filmes com diferentes concentrações de oxigênio foram obtidos mediante processos de implantação iônica e desoxigenação por recozimento em temperaturas elevadas. Desta forma foi possível estudar amostras em diferentes estados de dopagem.

Foram feitas observações sistemáticas de excesso de voltagem transversal no entorno da transição normal-supercondutor numa significativa fração das amostras preparadas. Estas observações foram atribuídas à microestrutura granular dos filmes, que se comportam como realizações experimentais do modelo de vidro quiral supercondutor. Esta interpretação foi corroborada por medidas dos efeitos de flutuações térmicas na condutividade longitudinal, as quais levaram à identificação de um regime genuinamente crítico dominado pela termodinâmica de modelo de vidro quiral.

Medidas sistemáticas de efeito Hall na fase normal dos filmes finos estudados foram interpretadas através da suposição de que uma contribuição anômala, dependente da temperatura, existe em adição ao termo ordinário. A contribuição anômala é bem descrita por uma lei exponencial de *cut-off* cujo parâmetro característico varia com o estado de dopagem das amostras tal como a temperatura de pseudogap. Tais resultados apontam para a existência de estreita correlação entre o efeito Hall dependente da temperatura dos cupratos supercondutores e o fenômeno do pseudogap.

## ***Abstract***

This work reports on experimental magnetotransport results in the thin films of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  grown by a chemical deposition method. Films with different oxygen contents were prepared using ion implantation and high temperature annealing processes. Samples with several doping levels were thus available.

Systematic observation of the excess transversal voltage effect were performed near  $T_C$  in several of the studied samples. The effect was attributed to the granular microstructure of the chemically prepared films, that behave as experimental realizations of the superconducting chiral glass model. Results obtained from thermal fluctuation studies of the longitudinal conductivity near  $T_C$  reinforces this interpretation.

The Hall effect in the normal phase was systematically studied. The results were described by supposing that an anomalous and temperature dependent contribution adds to the ordinary term. The anomalous Hall resistivity is well described by an exponential cut-off law where the characteristic parameter is a measure of the doping dependent pseudogap temperature. These results indicate that a strong correlation exists between the temperature dependent Hall resistivity and the pseudogap phenomenon in the high temperature cuprate superconductors.

# Sumário

<i>Introdução</i> .....	1
<b><i>CAPÍTULO 1 - Supercondutores de alta temperatura crítica: o sistema <math>YBa_2Cu_3O_{7-\delta}</math></i></b>	<b>4</b>
1.1 – Propriedades estruturais .....	4
1.2 – Propriedades eletrônicas .....	6
1.2.1 – Efeitos da concentração de oxigênio na temperatura de transição supercondutora e na densidade de portadores de carga .....	6
1.2.2 – Diagrama de fases e pseudogap .....	8
1.3 – Anisotropia planar .....	10
1.4 – Parâmetros do estado supercondutor .....	11
1.5 – Defeitos e impurezas .....	12
1.6 – Dopagem por implantação de íons .....	14
1.7 – Propriedades magnéticas .....	16
<b><i>CAPÍTULO 2 – Propriedades de Transporte Elétrico no <math>YBa_2Cu_3O_{7-\delta}</math></i></b> .....	<b>21</b>
2.1 – Resistividade elétrica .....	21
2.1.1 – Efeitos de ligações fracas .....	21
2.1.2 – Resistividade em filmes finos .....	23
2.1.3 – Efeitos de campo magnético .....	24
2.1.4 – Efeitos da concentração de oxigênio .....	24
2.1.5 – Efeitos do pseudogap .....	25
2.1.6 – Efeitos da pressão .....	26
2.1.7 – Efeitos de impurezas .....	27
2.2 – Efeitos de flutuações termodinâmicas .....	28
2.2.1 – Flutuações na condutividade elétrica na região $T > T_C$ .....	29
2.1.1.1 – A contribuição de Aslamazov e Larkin .....	29
2.1.1.2 – O modelo de Lawrence-Doniach .....	30
2.1.1.3 – Flutuações críticas .....	30
2.2.2 – Flutuações na condutividade elétrica na região $T < T_C$ .....	31
2.1.1.1 – Vidro quiral em supercondutores granulares .....	34

2.3 – Efeito Hall .....	36
2.3.1 – Efeito Hall na fase normal de supercondutores HTSC .....	37
2.3.2 – O ângulo de Hall .....	39
2.3.3 – O número de Hall.....	40
2.3.4 – Efeito Hall e dopagem .....	41
2.3.4 – Efeito Hall no estado de vórtices .....	43
2.4 – Magnetorresistência no sistema YBCO.....	44
	47
<b><i>CAPÍTULO 3 – Técnicas experimentais e caracterização das amostras</i></b> .....	48
3.1 – Preparação dos filmes finos de YBCO.....	49
3.2 – Amostras estudadas .....	49
3.2.1 – a) Amostras <i>standard</i> (filmes finos tais como preparados) .....	49
3.3.2 – b) Amostras dopadas .....	50
3.3 – Processo de implantação iônica .....	51
3.4 – Processo de desoxigenação .....	
3.5 – Caracterização das amostras: técnicas de análise .....	53
3.5.1 – Difração de raios-X .....	53
3.5.2 – Microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica .....	56
3.5.3 – Técnicas de medidas utilizadas .....	61
3.5.3.1 – Preparação das amostras para medidas de magnetotransporte ...	61
3.5.3.2 – Equipamentos de medidas .....	62
3.6 – Caracterização magnética .....	64
3.7 – Caracterização com a resistividade elétrica .....	65
3.7.1 – Método de 4 pontas .....	65
3.7.2 – Transição resistiva .....	67
3.7.3 – Efeito da implantação de <i>Zn</i> na resistividade e na transição resistiva .....	70
3.7.4 – Variação do conteúdo de oxigênio .....	71
3.7.4.1 – Processos de oxigenação e desoxigenação dos filmes finos ...	73
3.7.4.2 – Estados de oxigenação nos filmes finos estudados .....	75
3.7.4.3 – Resultados de resistividade na amostra Y3 .....	78
3.7.5 – Determinação da densidade de portadores .....	78
<b><i>CAPÍTULO 4 – Voltagem Transversal</i></b> .....	81
4.1 – O excesso de voltagem transversal .....	81

4.2 – Resultados .....	84
4.2.1 – Medidas de voltagem transversal .....	84
4.2.2 – Excesso de voltagem transversal .....	88
<b><i>CAPÍTULO 5 – Flutuações Termodinâmicas na Condutividade</i></b> .....	97
5.1 – Flutuações na condutividade em filmes finos de YBCO .....	97
5.2 – Método de análise da contribuição das flutuações à condutividade .....	98
5.3 – Resultados .....	101
5.4 – Discussão dos resultados .....	104
<b><i>CAPÍTULO 6 – Efeito Hall</i></b> .....	107
6.1 – Efeito Hall na Fase Normal .....	108
6.1.1 - Método de Medida .....	108
6.1.2 – Análises e Resultados .....	109
6.1.2.1 – Resistividade Hall .....	109
6.1.2.2 – Coeficiente Hall .....	111
6.1.2.3 – Análise do coeficiente Hall no YBCO .....	112
6.1.2.4 – Ajuste empírico dos resultados para $R_H$ (T) .....	115
6.1.2.5 – O Coeficiente Hall ordinário e a determinação da densidade de portadores .....	116
6.1.2.6 – A contribuição anômala ao Efeito Hall .....	119
6.1.2.7 – Efeito Hall em amostras fortemente desoxigenadas .....	121
6.1.3 – Considerações sobre a origem do efeito Hall na fase normal do YBCO	123
<b><i>Conclusões</i></b> .....	127
<b><i>Referências Bibliográficas</i></b> .....	132

## *Introdução*

Os estudos na área da supercondutividade tiveram um grande impulso desde que foram descobertos os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica, conhecidos como HTSC (*High Temperature Superconductors*). O composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) é o mais estudado dentre os HTSC.

O sistema YBCO é formado pelos elementos ítrio, bário, cobre e oxigênio distribuídos em uma estrutura cristalina complexa que favorece a ocorrência de vários tipos de defeitos. A incidência desses defeitos, aliada a uma estrutura de bandas em que fortes correlações eletrônicas estão presentes, contribui para que variados efeitos se manifestem em diferentes propriedades, tanto na fase normal como na fase supercondutora.

Inúmeras análises das propriedades físicas desse cuprato têm sido realizadas. Porém, várias questões permanecem em aberto. Uma das questões que ainda não está completamente solucionada é a interpretação do efeito Hall. O comportamento incomum do efeito Hall nos HTSC, tanto no estado normal como no estado misto, permanece como um assunto de grande interesse.

O efeito Hall apresenta, na fase normal, dependências não-triviais com a temperatura e com o campo magnético aplicado, as quais não podem ser interpretadas apenas com base nos efeitos da força de Lorentz. Uma das características do efeito é que a resistividade Hall aumenta significativamente com o decréscimo da temperatura antes de se anular em  $T_C$ . Outra

característica comumente observada no efeito Hall dos HTSC é a inversão de sinal do coeficiente Hall nas proximidades de  $T_C$ .

Uma das possíveis interpretações para o comportamento não trivial da resistividade Hall considera efeitos de correlações eletrônicas no estado normal dos HTSC. Outra possibilidade é que o comportamento anômalo do efeito Hall tenha origem em excitações magnéticas, as quais estariam relacionadas à formação de um pseudogap na fase normal e com a dopagem dos planos atômicos de Cu-O<sub>2</sub>.

Em geral, supõe-se que a condução elétrica nos HTSC deriva da dopagem com lacunas de um composto inicialmente antiferromagnético e isolante. Com isso, estima-se que o chamado estado pseudogap pode ser melhor compreendido estudando-se amostras com diferentes concentrações de oxigênio, as quais exibem diferentes densidades de portadores de carga. Por outro lado, são muitos os indícios de que correlações antiferromagnéticas de curto alcance são fundamentais tanto na fase normal quanto na fase supercondutora, contribuindo com a estabilização dos pares de Cooper.

Assim, no presente trabalho busca-se melhor compreender o comportamento anômalo do efeito Hall no estado normal do YBCO, e sua possível relação com pseudogap. Com isso, propõe-se um estudo sistemático de propriedades relacionadas às medidas de magnetotransporte em filmes finos epitaxiais preparados por uma técnica de deposição por método químico. Tais filmes foram submetidos a diferentes processos de implantação de oxigênio e desoxigenação.

Os filmes finos estudados apresentam uma microestrutura fortemente granular, que, possivelmente, está relacionada à forma de preparo. Os efeitos de granularidade dominam a fenomenologia das propriedades de magnetotransporte, especialmente nas regiões próximas à transição para o estado supercondutor.

Nas proximidades da temperatura crítica, estes sistemas se comportam como um arranjo de junções fracas. Sendo assim, os filmes finos de YBCO crescidos por deposição química servem como um modelo experimental que permite verificar a aplicabilidade da teoria do estado de vidro quiral supercondutor. Dessa forma, também fazem parte desta Tese dois temas que estão relacionados à granularidade das amostras: i) o estudo do excesso de voltagem transversal, que é um efeito intrigante, principalmente observado em HTSC desordenados, e ii) o estudo dos efeitos de flutuações termodinâmicas na condutividade longitudinal, onde foram analisados os expoentes críticos relacionados aos diferentes regimes de flutuações observados.

O comportamento granular atribuído às amostras é consistente com as análises propostas para descrever todas as propriedades de magnetotransporte estudadas nas proximidades da transição normal-supercondutor. Em particular, o modelo de vidro quiral mostra-se adequado para descrever a fenomenologia observada.

Para caracterizar as amostras quanto à concentração de oxigênio, e assim deduzir a densidade de portadores de carga, foram realizadas medidas de difração de raios-X. Para avaliar o nível de granularidade dos filmes, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura e microscopia ótica.

As análises das propriedades de magnetotransporte foram feitas a partir de resultados de resistividade elétrica, excesso de voltagem transversal, análises de flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica e efeito Hall.

Esta Tese está dividida em 6 Capítulos, além das conclusões.

No Capítulo 1 é feita uma breve revisão bibliográfica sobre o sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

O Capítulo 2 é dedicado à descrição das propriedades de transporte elétrico com ênfase no efeito Hall do composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

No Capítulo 3 é apresentada a metodologia experimental empregada para preparação e caracterização das amostras. Em especial são discutidos os métodos empregados para variar a concentração de oxigênio das amostras, o que inclui processos de implantação iônica e desoxigenação por aquecimento. São mostrados também os resultados de medidas de resistividade elétrica e a análise da concentração de oxigênio das amostras. São também discutidos os métodos de obtenção do estado de dopagem de cada filme.

Os resultados de excesso de voltagem transversal são mostrados e discutidos no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados da análise dos efeitos de flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica. Enfatizam-se os regimes de flutuações genuinamente críticas, os quais são fortemente afetados pela desordem do tipo granular.

No Capítulo 6 são apresentados os resultados de efeito Hall na fase normal dos filmes finos de YBCO estudados nesta Tese. Enfatiza-se a descrição da dependência em temperatura da constante Hall e mostra-se sua relação com o fenômeno do pseudogap. Os resultados obtidos são discutidos.

Por fim, na última seção apresenta-se uma conclusão geral.

# ***CAPÍTULO 1 – Supercondutores de Alta Temperatura***

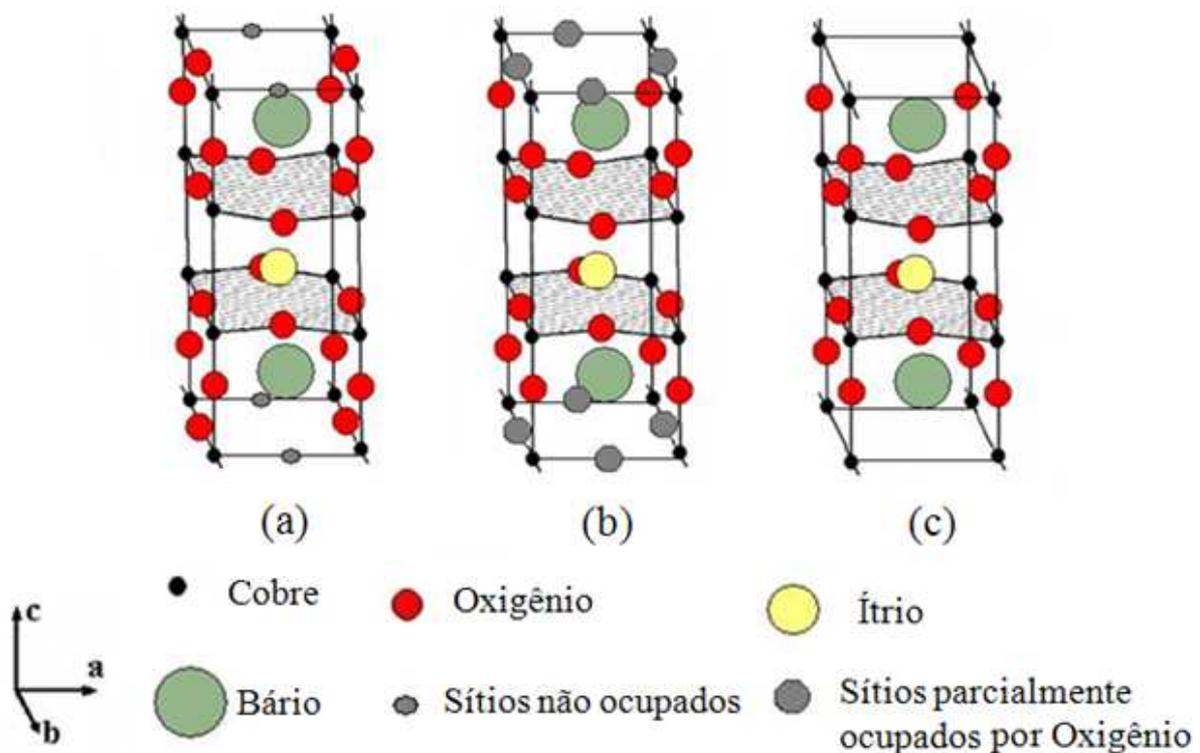
## ***Crítica: o Sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$***

### **1.1– PROPRIEDADES ESTRUTURAIS**

O composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO), assim como os demais materiais supercondutores óxidos, apresenta uma estrutura cristalina complexa, a qual depende fortemente da concentração de oxigênio. Desta forma, é possível classificá-lo em duas simetrias estruturais, em função da temperatura e da concentração de oxigênio: uma tetragonal e não-supercondutora, com baixas concentrações de oxigênio ( $\delta > 0,65$ ), que ocorre em temperaturas  $T > 750$  °C; e outra, ortorrômbica, estabilizada em  $T \leq 750$  °C e que se torna supercondutora em baixas temperaturas. Esta simetria é garantida quando o fator  $\delta$ , que representa a concentração de oxigênio no composto [1], tem variação no intervalo  $0 < \delta < 0,35$ . O conteúdo de oxigênio está diretamente relacionado à densidade de portadores de carga no sistema e, portanto, também está ligado com a variação de suas propriedades físicas [1].

O YBCO ortorrômbico apresenta uma estrutura cristalina em cuja cela unitária se destacam dois planos ortorrômbicos condutores e adjacentes de cobre-oxigênio (Cu-O<sub>2</sub>), separados por um plano atômico de ítrio (Y) [2]. Na cela unitária se observa também planos atômicos de Ba-O que se dispõem de lado a outro de uma estrutura característica do tipo Cu-O formando cadeias que se estendem ao longo do eixo cristalográfico  $b$ . Os parâmetros de

rede típicos, à temperatura ambiente, para o composto são:  $a = 3,82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,89 \text{ \AA}$  e  $c = 11,68 \text{ \AA}$  [3]. A estrutura do composto YBCO é apresentada na figura 1.1, e depende da concentração de oxigênio na amostra. Em (a) a estrutura apresentada corresponde à concentração máxima de oxigênio, quando  $\delta = 0$ . Observa-se a estrutura de cadeias Cu-O nos planos atômicos do topo e da base da cela representada. Em (b) é mostrada uma situação intermediária,  $\delta = 0,5$ , na qual sítios parcialmente ocupados por oxigênio ocorrem nos planos que definem as cadeias no caso ortorrômbico. A estrutura em (b) tende a ser tetragonal, pois a existência das cadeias Cu-O promove a anisotropia no plano a-b. Em (c) é mostrado a situação com  $\delta = 1$ . Neste caso, o sistema não mais apresenta características supercondutoras. Conforme se modifica a oxigenação da amostra, o valor de  $\delta$  é alterado de 0 até 1, e assim, o valor da temperatura crítica  $T_C$  da amostra também sofre variação, conforme mostra a figura 1.2. A ocupação do sítio do oxigênio nas cadeias na situação  $\delta < 0$ , em certas circunstâncias, produz estados ordenados que preservam a simetria ortorrômbica. Um exemplo é a fase ORTO-III em que ocorre uma seqüência de duas cadeias Cu-O completas seguida por uma vazia [4]. Outro exemplo é a fase ortorrômbica II, discutida na seção 1.2.1.



**Figura 1.1** – Estrutura cristalina do composto do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  em diferentes concentrações de oxigênio: (a)  $\delta = 0$ , (b)  $\delta = 0,5$  e (c)  $\delta = 1$ . Figura adaptada da referência [5].

Devido à forma como os átomos estão dispostos na estrutura cristalina do YBCO, aliada à forte anisotropia planar, é possível considerar que os planos duplos de  $\text{Cu-O}_2$  são os principais responsáveis pelo estabelecimento da supercondutividade no material. Por outro lado, as cadeias de  $\text{Cu-O}$ , que intercalam esses planos, contribuem com o mecanismo de acoplamento necessário para a supercondutividade, fornecendo os portadores de carga para o sistema. Com isso, o sistema YBCO possui camadas de condução formadas pelos planos de  $\text{Cu-O}_2$  e reservatórios de carga nas camadas intermediárias, tal como propõe o modelo de transferência de carga [6] para descrever as propriedades eletrônicas deste cuprato supercondutor. Este modelo considera que a variação do conteúdo de oxigênio se dá nos sítios das cadeias de  $\text{Cu-O}$  [7].

A quantidade de carga transferida entre os planos atômicos e, de forma geral, a química do sistema, está na origem dos mecanismos responsáveis pelo número de portadores nas camadas de condução formados pelos planos atômicos de  $\text{Cu-O}_2$ . Dessa forma, a quantidade de carga transferida depende da estrutura cristalina e sua interação com a oxidação ou redução dos átomos metálicos nos reservatórios de carga [5].

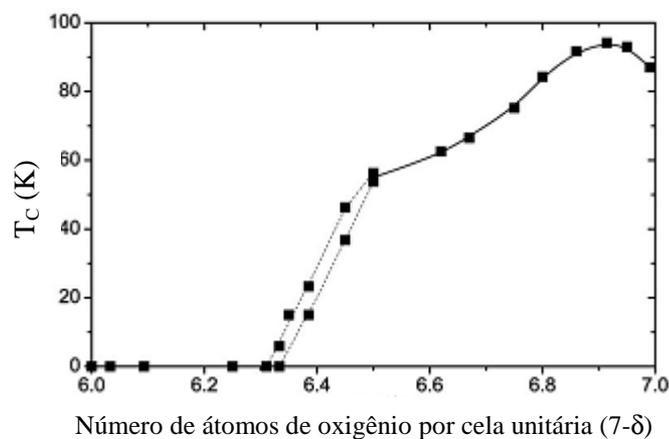
## 1.2- PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

### 1.2.1 - Efeitos da Concentração de Oxigênio na Temperatura de Transição Supercondutora e na Densidade de Portadores de Carga

A garantia do estabelecimento da supercondutividade nos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) depende fortemente da quantidade de oxigênio contida no material. Sabe-se que a concentração de oxigênio interfere diretamente nas propriedades estruturais e supercondutoras do material. Uma das principais evidências é a alteração no valor da temperatura crítica de transição supercondutora ( $T_C$ ) a qual é relacionada à densidade de portadores nos planos de  $\text{Cu-O}_2$  e à carga armazenada nas cadeias de  $\text{Cu-O}$ .

O balanço dessa distribuição de carga pode ser modificado a partir da manipulação da estequiometria [6,8] ou através de processos de substituições atômicas [9]. A concentração de oxigênio no sistema YBCO, como vimos, pode variar entre 6 e 7 átomos por cela unitária. Em amostras bem oxigenadas, onde  $\delta \approx 0$ , tende a ocorrer uma perfeita ordenação das cadeias de  $\text{Cu-O}$  ao longo do eixo cristalino  $b$  do sistema, o que garante à estrutura o caráter ortorrômbico. Por outro lado, a deficiência de oxigênio reflete-se no aumento do eixo cristalino  $c$  [10], ocasionada pelo surgimento de vacâncias nos planos das cadeias.

A relação entre temperatura crítica e concentração de oxigênio é mostrada na figura 1.2 [4]. Pode-se observar nesta figura que os maiores valores de  $T_C$  encontram-se na região para concentrações de oxigênio entre 6,8 e 7,0 [4]. Esta região abrange o intervalo denominado de ótima concentração de oxigênio, que corresponde a valores de  $T_C$  de aproximadamente 92 K. Para temperaturas próximas a 60 K, tem-se outro *plateau* onde a concentração de oxigênio correspondente varia entre 6,7 e 6,5. Nessas condições ocorre a formação de uma nova fase ordenada conhecida como ortorrômbica II, na qual as cadeias de Cu-O são preenchidas alternadamente, gerando uma cela dupla ao longo do eixo cristalino  $a$  [4].

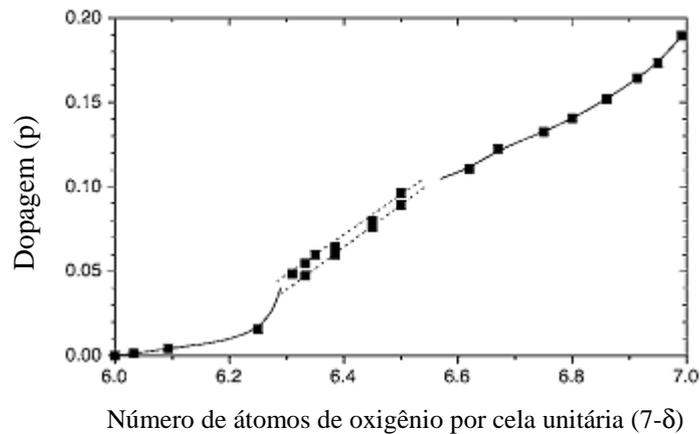


**Figura 1.2** – Variação da temperatura crítica de transição supercondutora,  $T_C$ , em função da concentração de  $7-\delta$  para monocristais  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Figura adaptada da referência [4].

É possível notar também que a supercondutividade é suprimida quando  $\delta \leq 6,3$ . A supressão da supercondutividade é acompanhada por uma mudança na estrutura cristalina do material, ocorrendo uma transição da fase ortorrômbica para a fase tetragonal, na qual o composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  passa a assumir um caráter isolante e antiferromagnético [11]. Isso ocorre devido à mudança no estado de oxidação dos átomos de cobre nas cadeias, ocasionada pela variação na concentração de oxigênio. A mudança na estrutura desencadeada pela alteração da concentração de oxigênio depende fracamente da morfologia da amostra, e do método de preparação utilizado [12].

Logo, a concentração de oxigênio assume um papel de alta relevância para a estabilização do estado supercondutor no YBCO e é diretamente responsável pela concentração de portadores de carga do tipo lacunas [13] que caracteriza as propriedades eletrônicas deste sistema. Na figura 1.3, a concentração de oxigênio é relacionada à densidade de portadores nos planos de Cu-O<sub>2</sub>, segundo determinação de Liang e colaboradores [4]. A densidade de portadores, representada por  $p$ , expressa o número de lacunas por átomo de

cobre em um dado plano atômico de  $\text{Cu-O}_2$  [4]. É a densidade de portadores, também denominada de dopagem, a principal responsável pelo comportamento eletrônico do YBCO.

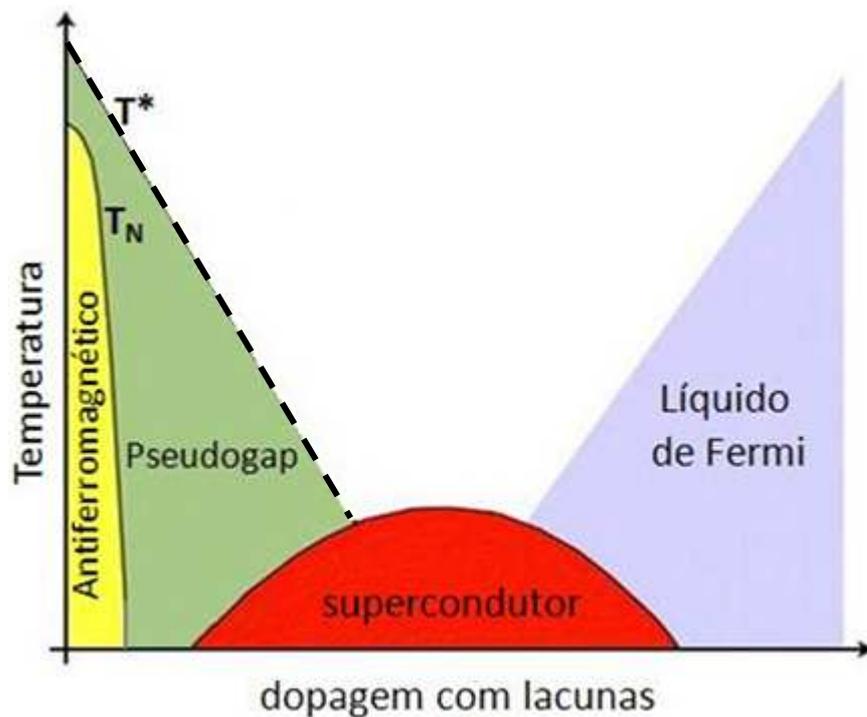


**Figura 1.3** – Densidade de portadores  $p$  em função da concentração de oxigênio para monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Figura adaptada da referência [4].

### 1.2.2– Diagrama de Fases e Pseudogap

Os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica apresentam características que estão diretamente relacionadas com a dopagem. De maneira geral, os HTSC não dopados são compostos isolantes e antiferromagnéticos [2]. Porém, variando-se a dopagem, diferentes propriedades são evidenciadas nesses materiais em diferentes intervalos de temperatura.

Todas estas informações podem ser expressas através do diagrama de fases esquemático da figura 1.4 onde a temperatura  $T$  é representada em função da dopagem  $p$ . Apesar de haver uma grande variedade de cupratos supercondutores, o diagrama de fases da figura 1.4 é supostamente, universal.



**Figura 1.4** – Diagrama de fases generalizado para a temperatura em função da concentração de lacunas nos planos de  $\text{Cu-O}_2$  para os HTSC. Figura adaptada da referência [14].

Na figura,  $T_N$  é a temperatura de Néel. Abaixo da linha  $T_N(p)$  se estabelece um estado antiferromagnético (AF) isolante, com ordem de longo alcance. Nesta configuração, a dopagem do sistema é nula, ou muito baixa, o que sugere que para cada átomo de  $\text{Cu}$  há uma lacuna. Os spins são localizados nos átomos de  $\text{Cu}$ . O estado magneticamente ordenado é do tipo isolante de Mott [14].

Com o aumento da dopagem, o sistema passa para um regime magnético do tipo vidro de spin em baixas temperaturas. Aumentando-se ainda mais a dopagem, entra-se na região denominada de “domo supercondutor”, ou seja, a região do diagrama de fases delimitada por  $T_C(p)$  corresponde à fase supercondutora. Esta fronteira de fase apresenta uma dependência parabólica com a concentração de portadores do tipo lacunas. O máximo valor de  $T_C$  corresponde à dopagem ótima do sistema. O sistema é considerado subdopado quando exibe menor concentração de lacunas do que na dopagem ótima, e superdopado quando a concentração de lacunas é maior do que a apresentada na dopagem ótima.

Acima do domo supercondutor ocorre um estado chamado “metal estranho”. Os mecanismos que dominam as propriedades eletrônicas nesta região ainda não foram completamente compreendidos, pois diferem da teoria para o líquido de Fermi, onde o comportamento da resistividade é dado por  $\rho = \rho_0 + AT^2$  [15]. Na região de metal estranho é

verificada uma dependência linear da resistividade com a temperatura em uma ampla faixa [16-17].

Na região à direita do diagrama de fases, caracterizada por uma alta densidade de portadores de carga, encontra-se a região de metal normal, também conhecida como líquido de Fermi. [18-19].

Também acima da fase supercondutora encontra-se a região do pseudogap caracterizada por uma forte diminuição na densidade de estados eletrônicos nas vizinhanças do nível de Fermi. Esse regime ocupa uma grande extensão no diagrama de fases na região subdopada. A temperatura característica  $T^*$  diminui com o aumento do nível de dopagem [19-21]. O pseudogap tem sido observado através de diversas técnicas experimentais, como em medidas de ressonância magnética nuclear, espectroscopia de tunelamento e técnicas de ARPES [22]. Abaixo de  $T^*$  o sistema apresenta evidências de fortes correlações antiferromagnéticas [23].

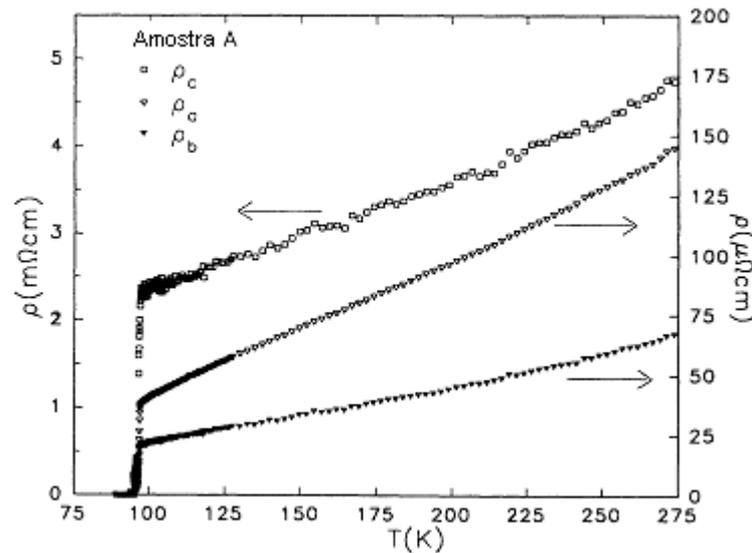
Existem muitos debates relacionado ao fenômeno do pseudogap. Chakravarty et al. [24] sugerem que o pseudogap se caracteriza por um "parâmetro de ordem escondido", que se manifesta abaixo de  $T^*$  [23]. Em outra proposta, Tallon et al. [25] propõem que  $T^*$  decai abruptamente em uma dopagem crítica, findando em um ponto crítico quântico (QCP) situado abaixo do "domo" supercondutor. Segundo esta concepção, o pseudogap seria independente do gap supercondutor. Outro cenário sugere que a temperatura de pseudogap  $T^*(p)$  pode se fundir com  $T_C(p)$  em uma região super dopada. Segundo esta visão, a fase de pseudogap e a fase supercondutora estariam correlacionadas [26]. A fase pseudogap corresponderia, neste caso, a um estado com formação de pares de Cooper isolados, sem a ordem de longo alcance. Também se tem relacionado o pseudogap a um estado de ordenamento de cargas [20].

### 1.3 – ANISOTROPIA PLANAR

Através de medidas de resistividade elétrica no estado normal ( $T > T_C$ ) ao longo dos eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$ , e  $c$  dos cupratos supercondutores é possível verificar o caráter fortemente anisotrópico desses sistemas.

A anisotropia do sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , assim como dos demais cupratos supercondutores, está diretamente relacionada com o tipo da estrutura cristalina e sua configuração segundo planos atômicos superpostos. Os planos de  $\text{Cu-O}_2$ , que são excelentes condutores de corrente elétrica, se estendem paralelamente ao plano cristalográfico  $ab$ , e são intercalados por planos de baixa condutividade ao longo do eixo  $c$ . A figura 1.5 apresenta o comportamento da resistividade elétrica ao longo dos eixos  $a$ ,  $b$ , e  $c$  em função da temperatura para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de ótima qualidade [27]. Observa-se que a resistividade

$\rho_a$  é cerca de duas vezes maior que  $\rho_b$  para temperaturas entre  $T_c$  e 275 K. Esta anisotropia intraplano é relacionada às cadeias Cu-O que se formam paralelamente ao eixo-b. Ao longo do eixo  $c$ , o mais resistivo, a resistividade apresenta um comportamento linear até valores próximos de  $T_c$  e é aproximadamente 100 vezes maior que a resistividade ao longo do eixo  $b$  em  $T = 100$  K.



**Figura 1.5** - Resistividade ao longo das direções  $a$ ,  $b$  e  $c$  em função da temperatura para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Figura adaptada da referência [27].

#### 1.4 – PARÂMETROS DO ESTADO SUPERCONDUTOR

Dentre os parâmetros que contribuem para caracterização dos materiais supercondutores destacam-se o comprimento de penetração de London  $\lambda_L$ , e o comprimento de coerência  $\xi$  [7].

Os óxidos supercondutores especificamente apresentam um pequeno comprimento de coerência  $\xi$ , e um grande comprimento de penetração  $\lambda_L$ . A razão entre esses dois comprimentos fornece o chamado parâmetro de Ginzburg Landau  $\kappa = \lambda_L/\xi$ . O comprimento de coerência evidencia a anisotropia do sistema, assumindo os valores aproximados de  $\xi_c = 1.5 \pm 3 \text{ \AA}$  e  $\xi_{ab} = 14 \pm 2 \text{ \AA}$ , para o composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . O comprimento de penetração tem valores típicos  $\lambda_c = 7000 \text{ \AA}$  e  $\lambda_{ab} = 1400 \text{ \AA}$ . Portanto o YBCO é um supercondutor do tipo II extremo, onde  $\kappa \gg 1$ . Vale ressaltar que o parâmetro  $\xi_c$  apresenta um valor muito inferior que o parâmetro de rede  $c$ , que é  $c = 11,68 \text{ \AA}$  [5].

Assim, entre os planos supercondutores de Cu-O há um espaçamento maior que o comprimento de coerência na direção perpendicular a eles, que ocasiona um desacoplamento, caracterizando então um regime quase bidimensional.

A acentuada anisotropia dos valores de  $\lambda$  e  $\xi$  para os HTSC revela que o material é formado por camadas supercondutoras, paralelas entre si e fracamente acopladas [5]. Como consequência, a resposta diamagnética no estado supercondutor sofre variações de acordo com a orientação do campo magnético aplicado em relação aos eixos cristalinos. Além disso, outras propriedades como a corrente crítica e a dinâmica de vórtices também são afetadas, pela orientação relativa entre campo e eixos cristalográficos, e sofrem grandes variações quando as medidas são realizadas paralelamente ao plano  $ab$  e ao longo do eixo  $c$  [5].

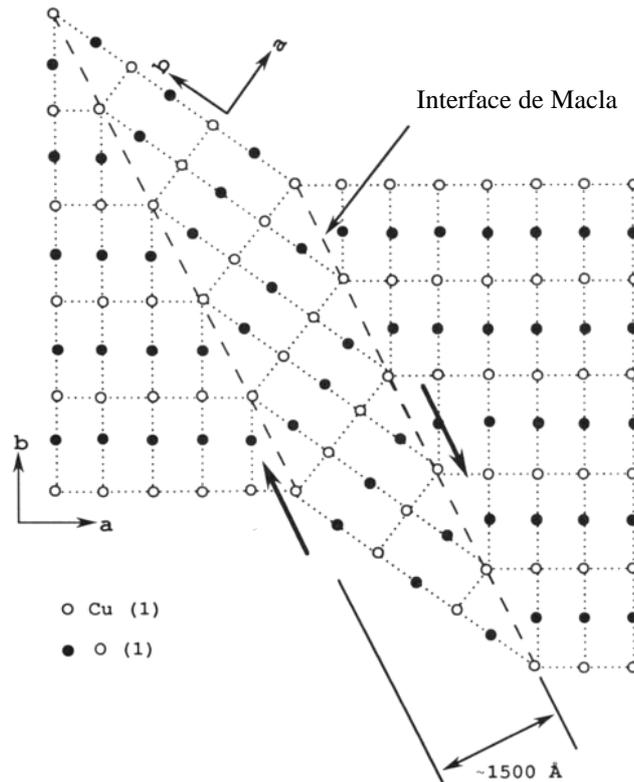
### 1.5– DEFEITOS E IMPUREZAS

Conforme foi citado no tópico anterior, o composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  possui comprimento de coerência  $\xi$  com a mesma ordem de grandeza dos parâmetros da cela unitária e apresenta uma estrutura cristalina complexa. Estas características favorecem o surgimento de inúmeros defeitos no material e seu papel nas suas propriedades eletrônicas. Assim, defeitos estruturais que têm extensão da mesma ordem de grandeza que o comprimento de coerência  $\xi$  tornam-se muito relevantes, pois afetam sensivelmente as propriedades supercondutoras.

O comprimento de coerência é modulador espacial do parâmetro de ordem supercondutor. Este parâmetro, que está associado à densidade local de pares de Cooper [5], sofre alterações devido à desordem no material. Em regiões da amostra com ordenamento estrutural ideal o parâmetro de ordem apresenta maior amplitude, passando a ser suprimido em regiões que possuem maior concentração de defeitos, como superfícies externas e fronteiras de grãos.

Os defeitos na estrutura cristalina dos HTSC são classificados de acordo com sua escala de tamanho, podendo ser do tipo microscópico, mesoscópico e macroscópico.

Na escala microscópica encontram-se os defeitos intragranulares como imperfeições químicas e estruturais na forma de vacâncias de oxigênio e impurezas. Na escala mesoscópica, que em geral é composta por defeitos intragranulares estendidos, destacam-se as maclas (figura 1.6) [28], as discordâncias, os defeitos de empilhamento e também os defeitos colunares que podem ser introduzidos artificialmente através de bombardeamento de íons. Na escala macroscópica, os defeitos característicos intergranulares são os contornos de grãos, precipitados, poros em amostras cerâmicas e fases secundárias.



**Figura 1.6** – Diagrama esquemático de uma inversão de plano e interface de macla. Figura adaptada da referência [28].

As maclas podem ser observadas tanto em amostras policristalinas como monocristalinas. Suas fronteiras são paralelas aos planos  $[110]$  e/ou  $[1\bar{1}0]$ , e têm sua origem na transição estrutural tetragonal-ortorrômbica que ocorre em temperatura próxima a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

De um modo geral, os defeitos são bastante comuns nos HTSC e fazem com que estas amostras destes sistemas naturalmente apresentem um comportamento intrinsecamente do ponto de vista de suas propriedades supercondutoras. Por outro lado, a introdução de defeitos artificiais nas amostras, na forma de impurezas ou por bombardeamento de partículas, tem papel relevante para o estudo das propriedades supercondutoras nesses materiais.

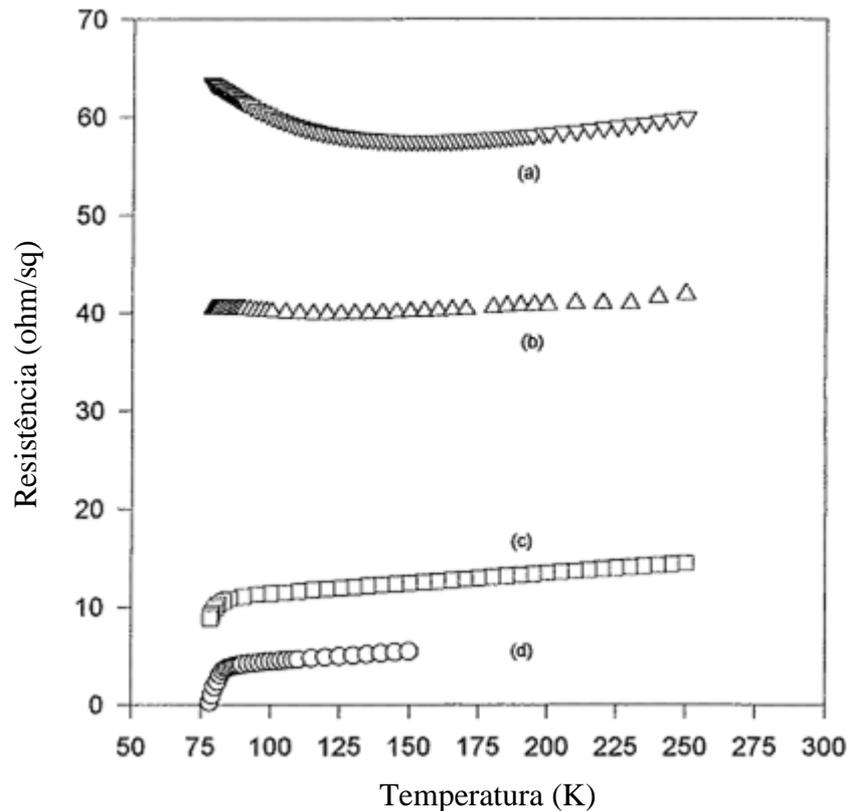
A estabilidade das propriedades e a unicidade da fase supercondutora fazem com que o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  seja um dos materiais supercondutores mais acessíveis para se estudar o efeito da introdução de impurezas e/ou defeitos. Dentre os casos mais frequentes estão: a inserção de impurezas ou átomos substitucionais na estrutura cristalina e o controle do excesso ou deficiência de oxigênio no material produzido [2-4, 7, 8-12, 29].

## 1.6 – DOPAGEM POR IMPLANTAÇÃO DE IONS NO $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A grande estabilidade vinculada à unicidade da fase supercondutora do YBCO permite que este sistema seja sensível à dopagem por substituições químicas. Esse procedimento é comumente utilizado a fim de modificar as propriedades intrínsecas do sistema. Os efeitos da dopagem dependem fortemente da ligação entre o material dopante com a estrutura, bem como do método empregado para realizá-la. Uma técnica de dopagem eficiente e bem controlada é a implantação iônica. Esse processo é altamente preciso em regiões próximas à superfície, o que possibilita controlar o perfil de distribuição dos dopantes ao longo da profundidade [29]. A implantação, no entanto, tende a produzir defeitos estruturais no material irradiado.

As propriedades supercondutoras, elétricas e magnéticas dos HTSC são conhecidas por serem extremamente sensíveis a modificações químicas e estruturais, principalmente quando relacionadas à concentração de oxigênio. Com base nestas condições, passa a ser de grande interesse a dopagem por implantação iônica do YBCO, seja para adicionar átomos, como, por exemplo, oxigênio ou outro elemento externo ao sistema, bem como para criar defeitos relacionados principalmente sob a forma de vacâncias [29].

Para se obter resultados mais coerentes, a implantação iônica é preferencialmente realizada em amostras supercondutoras do tipo filme fino. Como o alcance de íons irradiados, sobre superfícies sólidas é limitado pela energia disponível, o uso de filmes finos permite que o material seja implantado no modo homogêneo. A figura 1.7 apresenta resultados de transporte elétrico para filmes finos de YBCO implantados com íons de Ni. São representadas curvas de resistência em função da temperatura para amostras implantadas com diferentes fluências [30]. A curva (a) corresponde a maior fluência implantada, de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , e a curva (d) corresponde à menor fluência, com valor de  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . As curvas (b) e (c) são implantações com doses (fluências) intermediárias [30].

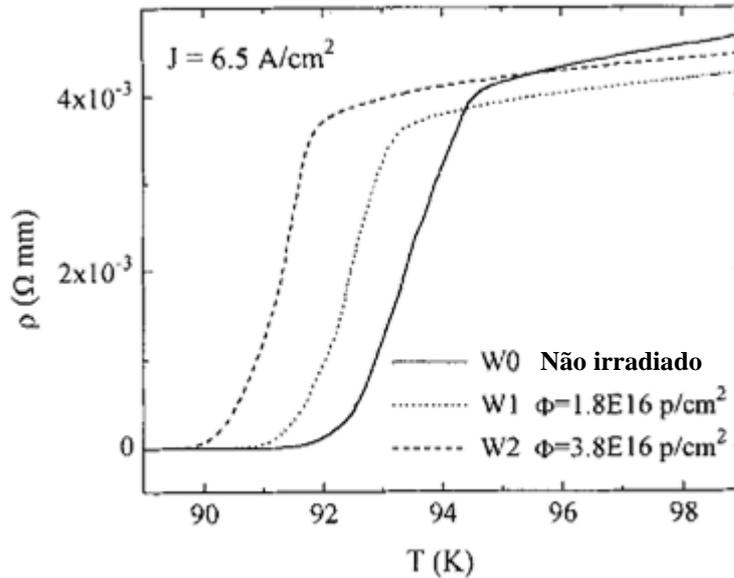


**Figura 1.7** – Resistência em função da temperatura para filmes finos de YBCO implantados com Ni. As fluências são a)  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , b)  $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ , c)  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  e d)  $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Figura adaptada da referência [30].

Segundo mostra a figura 1.7, o material ainda apresenta características supercondutoras na curva referente à menor fluência implantada, transicionando para o estado supercondutor na temperatura de 77 K. Na fluência de  $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , indícios de supercondutividade ainda estão presentes, mas o estado de resistência nula não é mais alcançado. Como é possível observar, há aumento forte e sistemático da resistência da amostra com a elevação da fluência, que induz um comportamento semicondutor no material.

Os efeitos causados pela implantação de íons nos HTSC também se manifestam na forma de defeitos extrínsecos [31]. O bombardeamento iônico gera danos físicos ao material, e causa desordem na estrutura cristalina. Com isso, a implantação é um meio eficaz para modular as propriedades relacionadas com os defeitos intrínsecos ou extrínsecos do material. A figura 1.8 mostra o resultado apresentado por Mezzetti e col [31] para amostras sinterizadas de YBCO, sem implantação e irradiadas com prótons em diferentes fluências [31]. Observa-se que, em fluências moderadas de implantação, o sistema sofre uma sensível modificação, tanto na magnitude da resistividade na fase normal como no valor de  $T_C$ . Os autores sugerem que a irradiação com prótons contribui para aumentar a condutividade do sistema no estado normal,

a partir de defeitos induzidos nos planos de  $\text{Cu-O}_2$  [31]. Por outro lado, tais defeitos são prejudiciais à supercondutividade, tendendo a diminuir  $T_C$ .

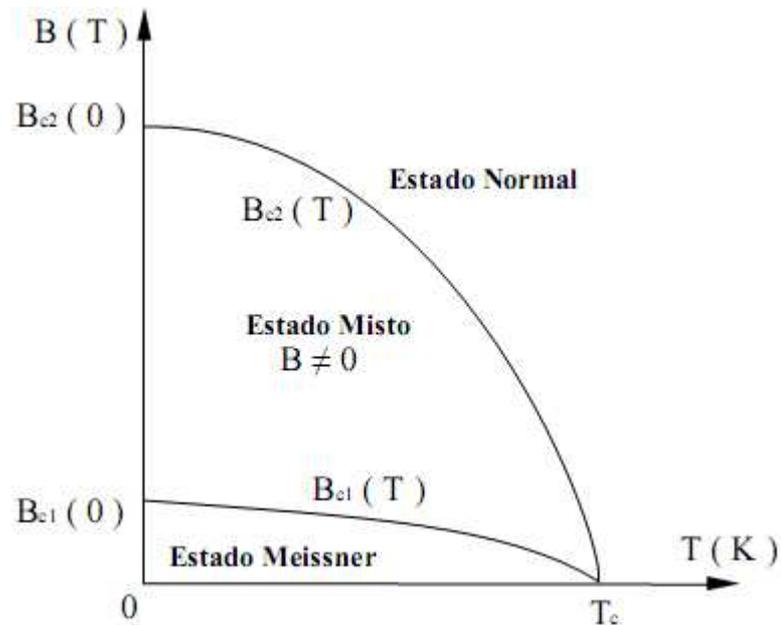


**Figura 1.8** – Resistência elétrica em função da temperatura para amostras de YBCO implantados com prótons. Figura adaptada da referência [31].

### 1.7 – Propriedades Magnéticas

Na presença de um campo magnético os supercondutores podem exibir diferentes comportamentos. Com isso, torna-se possível classificá-los a partir de sua resposta nesta circunstância. Os óxidos supercondutores de alta temperatura crítica são classificados como do tipo II [5], os quais apresentam dois valores de campo magnético crítico. O diagrama de fases para os supercondutores do tipo II é apresentado na figura 1.9. No diagrama está representado o estado Meissner, no qual não há penetração de fluxo magnético dentro do material. O estado Meissner tem como limite o campo crítico inferior  $B_{c1}(T)$ . Acima de  $B_{c1}(T)$  há penetração de linhas de fluxo magnético no interior da amostra, caracterizando o chamado estado misto, ou estado de vórtices [5]. Nesse estado, a amostra apresenta uma rede de estruturas filamentosas denominadas vórtices. Um dado vórtice é formado por um caroço filamental normal, que se estende de um lado a outro da amostra, e que é atravessado por um quantum de fluxo magnético,  $\phi_0 = h/2e$ . Em torno deste caroço filamental normal, circulam supercorrentes de blindagem. O número de vórtices presentes na amostra é proporcional à magnitude do campo aplicado. Os vórtices formam uma rede que pode ser ordenada, com simetria hexagonal, ou desordenada, que é chamada de vidro-de-vórtices [32]. O estado misto tem como limite o campo crítico superior  $B_{c2}(T)$ . A partir de  $B_{c2}$  todo o sistema se encontra

no estado normal, onde o material já não é mais supercondutor. Os valores dos campos magnéticos críticos dependem da temperatura e do material.



**Figura 1.9** - Diagrama de fases  $B - T$  para um supercondutor do tipo II. Figura adaptada da referência [5].

A aplicação de campo magnético também evidencia outra característica interessante nos compostos supercondutores de alta temperatura crítica, os fenômenos de irreversibilidade magnética, que podem ser observados a partir de medidas de magnetização DC, ou magnetoresistência, realizadas segundo os procedimentos nas formas ZFC ou FC. As irreversibilidades devem-se ao fenômeno de aprisionamento da rede de vórtices pelos defeitos da estrutura cristalina do material.

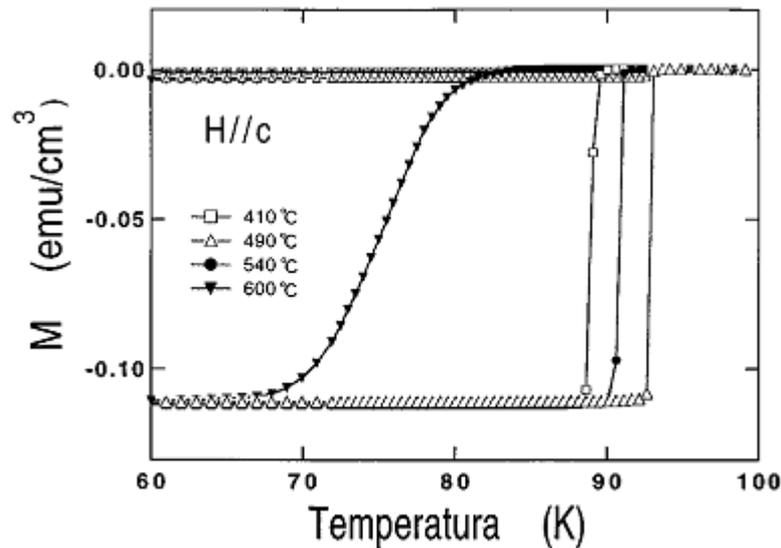
#### Magnetização ZFC (Zero Field Cooling):

Nas medidas de magnetização ZFC o material é resfriado na ausência de campo magnético aplicado. Quando o sistema atinge temperaturas bem abaixo da temperatura crítica, um campo magnético constante é aplicado e observa-se o momento diamagnético resultante do efeito de blindagem criado pelas supercorrentes [5]. As medidas são feitas durante o aquecimento da amostra em campo aplicado constante. A magnetização ZFC é irreversível e dependente da temperatura.

### Magnetização FC (Field Cooling):

Nas medidas de magnetização FC, o material é resfriado na presença de um campo magnético aplicado até baixas temperaturas. A medida da magnetização pode ser feita resfriando o sistema (medida FCC) ou aquecendo o sistema (medida FCW). Nestas medidas, inicialmente, o fluxo magnético se distribui uniformemente no interior da amostra. Quando a temperatura assume valores abaixo de  $T_C$ , observa-se o momento diamagnético resultante da expulsão do fluxo magnético do interior da amostra. Esta expulsão é parcial nos sistemas de tipo -II devido à formação da rede de vórtices.

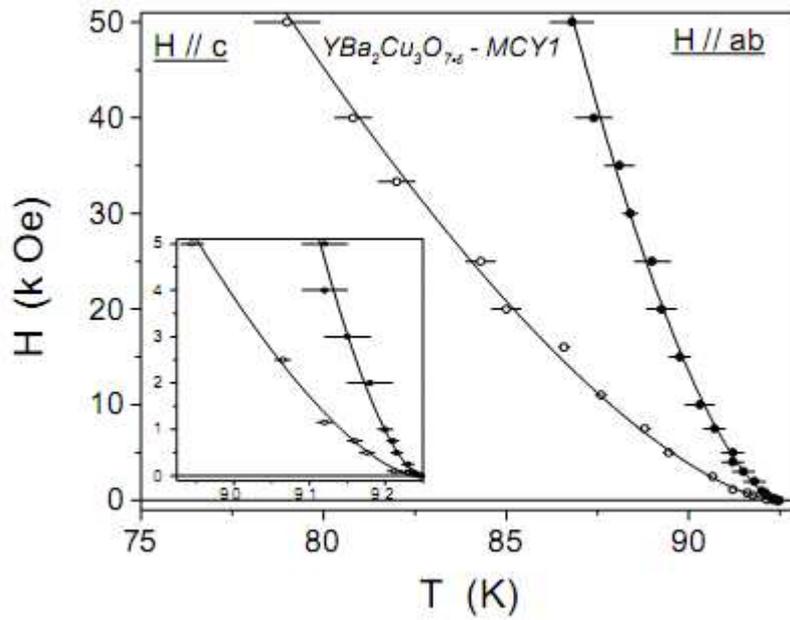
Quando são realizadas medidas de magnetização sob aplicação de diferentes campos magnéticos é possível determinar a linha de irreversibilidade [33], que delimita a região de temperaturas abaixo das quais o material exibe um comportamento magnético não-reversível num diagrama  $H-T$ . Na região de temperaturas e campos acima da linha de irreversibilidade, os efeitos de aprisionamento (*pinning*) de vórtices são inefetivos e o sistema mostra um comportamento correspondente ao equilíbrio termodinâmico. Abaixo da linha de irreversibilidade, o *pinning* impede a entrada de fluxo magnético na experiência ZFC e também não permite a saída de fluxo no procedimento FC. Assim, as magnetizações medidas segundo os procedimentos ZFC e FC tornam-se muito diferentes abaixo da temperatura de irreversibilidades, que depende fortemente do campo magnético aplicado. Na figura 1.10 é mostrada a dependência da magnetização com o campo em medidas FC e ZFC para um monocristal de YBCO com diferentes níveis de oxigenação (obtidos em função da temperatura utilizada no tratamento térmico) [34]. A intensidade do campo magnético é de 10 Oe aplicado paralelamente ao eixo  $c$ . Observa-se que a magnetização FC é muito menor que a ZFC, devido ao efeito do aprisionamento quase total dos vórtices durante o resfriamento na presença de campo. Dentre as curvas de magnetização, a amostra que evidencia o maior valor de  $T_C$  é aquela em que a oxigenação correspondente ao tratamento térmico em 490 °C. Neste caso,  $T_C$  e a temperatura de irreversibilidade são aproximadamente iguais a 93 K.



**Figura 1.10** – Magnetização versus temperatura para YBCO monocristalino com diferentes oxigenações, onde as curvas superiores correspondem à magnetização FC, e as inferiores, à magnetização ZFC. Figura adaptada da referência [34].

As curvas de magnetização referentes às diversas concentrações de oxigênio obtidas através de processos de recozimento exibem diferentes valores de  $T_C$ . Destaca-se a curva referente ao recozimento de 600 °C, com  $T_C$  da ordem de 80 K, que apresenta uma transição supercondutora bem mais larga [34], sugerindo que há uma distribuição não uniforme de oxigênio na amostra.

A anisotropia cristalina presente no composto YBCO também é revelada nas propriedades magnéticas do sistema. A figura 1.11 apresenta resultados de linha de irreversibilidade para o YBCO, obtida em medidas de magnetização em função da temperatura [35]. São comparadas curvas para campos magnéticos aplicados paralelamente ao eixo  $c$  ( $H//c$ ) e com campos magnéticos aplicados paralelamente ao plano  $ab$  ( $H//ab$ ) [35], através das quais observa-se a significativa anisotropia presente no sistema.



**Figura 1.11** – Linhas de irreversibilidade obtidas em medidas de magnetização versus  $T$  com  $H//c$  e  $H//ab$  para o  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ . O inserto mostra uma ampliação do comportamento da linha de irreversibilidades nas proximidades de  $T_C$  [35].

## ***CAPÍTULO 2 – Propriedades de Transporte Elétrico no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$***

### **2.1 – RESISTIVIDADE ELÉTRICA**

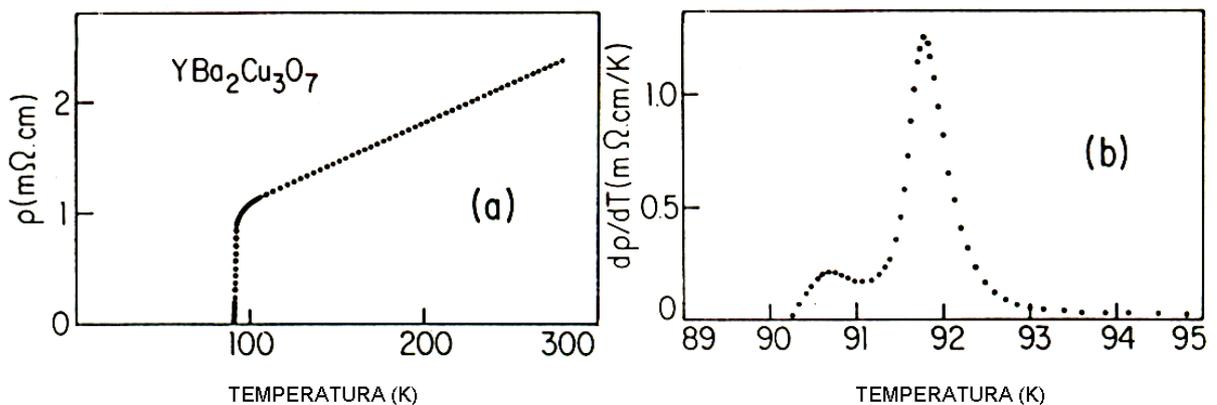
#### **2.1.1 – Efeitos de Ligações fracas**

Os supercondutores de alta temperatura crítica apresentam um forte caráter anisotrópico devido à estrutura cristalina planar. Tanto no estado normal como no estado supercondutor ocorrem acentuadas variações das propriedades eletrônicas ao longo de diferentes orientações cristalográficas, o que pode ser evidenciado em medidas de resistividade elétrica. Os planos de Cu-O<sub>2</sub> orientam-se paralelamente ao plano *ab* e são bons condutores quando adequadamente dopados [5]. Porém, esses planos são intercalados por camadas atômicas de baixa condutividade. Conseqüentemente, a resistividade paralela aos eixos *a* e *b* têm magnitude comparável a de sistemas metálicos clássicos, enquanto que a resistividade paralela ao eixo *c* apresenta valores muito maiores que na orientação paralela aos planos de Cu-O<sub>2</sub> [5]. A dependência da resistividade  $\rho$  no eixo *c* com a temperatura se torna não metálica (comparando-se com um metal normal) quando se reduz levemente a concentração de oxigênio no composto.

O método de preparo e os parâmetros utilizados para o processamento de amostras de supercondutores de alta temperatura crítica, especialmente de YBCO, são fundamentais para garantir a boa qualidade do material. A qualidade das amostras pode ser avaliada a partir de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. As amostras policristalinas de YBCO, de um modo geral, apresentam uma microestrutura com grãos que se orientam de

forma aleatória. Essa característica randômica desfavorece o sistema frente às propriedades de condução elétrica, que passa a ter como resposta a supressão total ou parcial da supercondutividade nas fronteiras de grãos. Por isso, diferentemente dos supercondutores convencionais, os HTSC passam a exibir uma transição resistiva larga. Nas amostras policristalinas com morfologia cerâmica, o alargamento da transição resistiva se devem parcialmente às ligações fracas que se estabelecem nas fronteiras de grão. Porém, mesmo em amostras monocristalinas, percebe-se um certo alargamento da transição que é causado por fortes efeitos de flutuações termodinâmicas [33], que serão discutidas em detalhes na seção 2.2.

A presença das ligações fracas é mais evidente em amostras supercondutoras policristalinas [35]. A manifestação experimental que melhor revela esse caráter não homogêneo provém de medidas de resistividade elétrica, que tem como característica a transição em duas etapas. A figura 2.1 [36] é representativa deste tipo de transição. Em (a) é apresentada uma medida de resistividade elétrica em função da temperatura, enquanto que em (b) é apresentada a sua derivada em função da temperatura, ( $d\rho/dT$ ).



**Figura 2.1** - (a) Medida de resistividade em função da temperatura no  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  policristalino (b) e derivada da resistividade em função da temperatura nas vizinhanças da transição. Figura adaptada da referência [36].

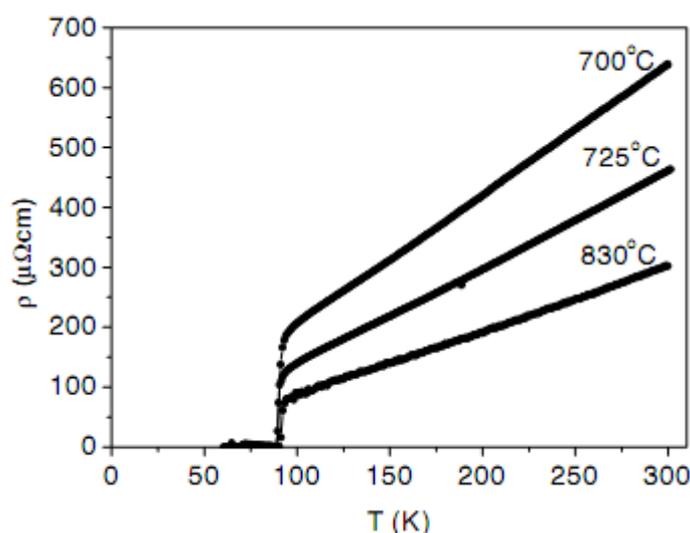
Nos resultados de  $d\rho/dT$  é possível observar uma estrutura constituída por dois picos. Assumindo um modelo no qual a transição ocorre em duas etapas, o pico que ocorre em temperatura mais elevada ( $T_C$ ) representa a transição supercondutora intragrão, onde a supercondutividade se estabelece dentro dos grãos, que são regiões relativamente homogêneas da amostra. Na segunda etapa, representada pelo máximo em temperatura inferior, ocorre um acoplamento intergrãos controlado termicamente. Este processo representa o estabelecimento

do estado supercondutor com ordem de longo alcance, obtido através da ativação das junções entre grãos [37], em que o material passa a apresentar resistividade elétrica nula.

Este comportamento de dupla transição também é, por vezes, observado em amostras monocristalinas [38] e texturizadas [39] mesmo que de forma mais sutil, evidenciando assim que o caráter inhomogêneo é uma propriedade intrínseca dos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica [15].

### 2.1.2 – Resistividade em Filmes Finos

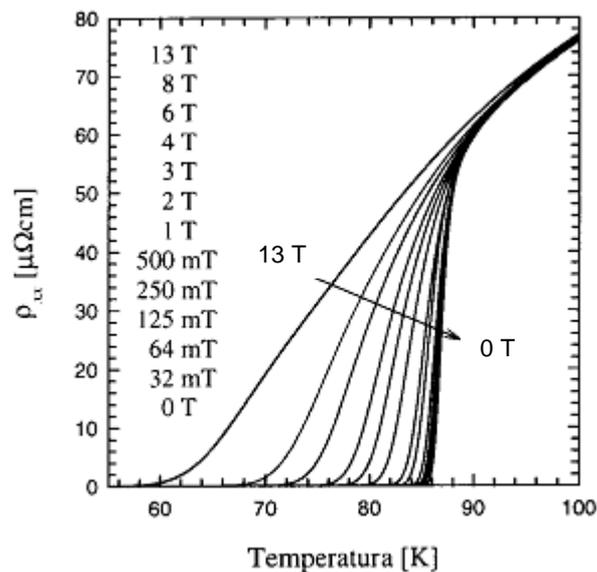
A complexidade relacionada à desordem e randomicidade nas amostras dos supercondutores HTSC torna interessante o estudo das propriedades eletrônicas em amostras do tipo filmes finos, onde a incidência de defeitos pode ser controlada. Muitas técnicas de processamento de filmes finos foram desenvolvidas com o objetivo de garantir amostras de qualidade e com maior espessura, aliando uma boa microestrutura às propriedades supercondutoras. Estudos mostraram que a incidência de defeitos, como a porosidade, está diretamente ligada à temperatura de crescimento dos filmes pelo método de *sputtering* [40]. Essa característica é evidenciada através de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para filmes finos crescidos em diferentes temperaturas, tal como mostrado na figura 2.2. Observa-se que, com o aumento da temperatura de crescimento, o valor absoluto da resistividade no estado normal decresce sensivelmente e a curva  $\rho$  versus  $T$  apresenta uma menor inclinação, correspondendo a amostras menos porosas [40]. Porém, verifica-se que a temperatura de transição  $T_C$  é pouco alterada pela temperatura de crescimento.



**Figura 2.2** - Medidas de resistividade em função da temperatura em filmes finos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crescidos em diferentes temperaturas [40].

### 2.1.3 – Efeitos de Campo Magnético

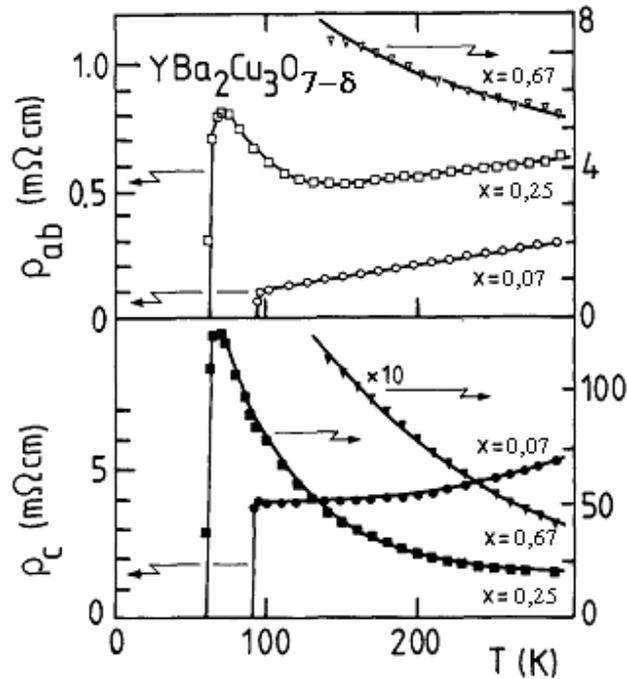
A presença de ligações fracas entre os grãos faz com que os sistemas HTSC sejam também muito sensíveis frente à aplicação de campos magnéticos e de correntes de transporte. Na figura 2.3 são apresentadas medidas de resistividade elétrica, num filme fino de YBCO [1] na orientação dos planos de Cu-O<sub>2</sub> em função da temperatura, realizadas na presença de campos magnéticos fixos. Os campos são aplicados perpendicularmente ao plano do filme. Observa-se que a transição normal-supercondutora torna-se mais larga com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado e, sistematicamente, o valor de  $T_C$  diminui.



**Figura 2.3** – Curvas de resistividade em função da temperatura em filme fino de YBCO, com diferentes campos magnéticos aplicados perpendicularmente ao plano do filme. Figura adaptada da referência [1].

### 2.1.4 – Efeitos da Concentração de Oxigênio

O comportamento aproximadamente linear da resistividade para temperaturas acima de  $T_C$  é uma característica comum dos cupratos supercondutores com ótima concentração de oxigênio. A redução do conteúdo de oxigênio nesses sistemas implica em sensíveis variações na dependência da condução elétrica, em função da temperatura, tanto em medidas paralelas ao plano  $ab$  como realizadas ao longo do eixo  $c$ . A figura 2.4 apresenta os comportamentos da resistividade em função da temperatura para uma amostra monocristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [41], onde foram realizadas medidas com corrente fluindo paralelamente ao plano  $ab$  e ao longo do eixo  $c$ , para diferentes valores de oxigenação, ou seja, diferentes densidades de lacunas nos planos de Cu-O<sub>2</sub>.



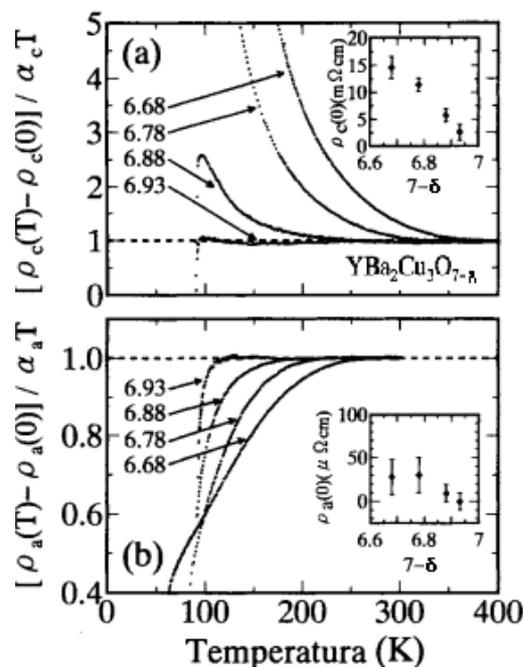
**Figura 2.4** – Resistividade em função da temperatura para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  no plano  $ab$  e no eixo  $c$ , para diferentes concentrações de oxigênio. Figura adaptada da referência [41].

Na amostra com a máxima concentração de oxigênio, correspondente a  $\delta = 0,07$ , as resistividades  $\rho_{ab}$  e  $\rho_c$  exibem um comportamento do tipo metálico, crescente com a temperatura. Quando se reduz a concentração para  $\delta = 0,25$ ,  $\rho_{ab}$  torna-se parcialmente metálica, apresentando um comportamento semicondutor à medida que se reduz a temperatura abaixo de  $T \sim 150$  K, sofrendo um aumento considerável nas regiões próximas à transição supercondutora. A temperatura crítica é reduzida para aproximadamente 50 K. Quando o teor de oxigênio é o mais baixo,  $\delta = 0,67$ , o comportamento das resistividades  $\rho_{ab}$  e  $\rho_c$  não é metálico em nenhuma faixa de temperaturas. A figura também mostra que para altas concentrações de oxigênio a componente  $\rho_c$  também apresenta caráter metálico, o qual é perdido sob remoção de pequenas quantidades de oxigênio. Os resultados mostrados na figura 2.4 evidenciam o caráter anisotrópico da amostra, e permitem observar também que a diminuição da concentração de oxigênio no material produz um aumento significativo na anisotropia [41].

### 2.1.5 – Efeitos do Pseudogap

Através de medidas de transporte elétrico é possível identificar a ocorrência do pseudogap. Na figura 2.5 são apresentadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura para amostras monocristalinas de YBCO sub-dopadas [42]. Em (a) se observa que a resistividade ao longo do eixo  $c$  tende a mostrar um comportamento do tipo

semicondutor com a redução de oxigênio da amostra, desde temperaturas próximas a 300K, caracterizando assim a formação do pseudogap. Ou seja, a condutividade ao longo do eixo  $c$  diminui na medida em que se desenvolve o pseudogap [41]. Em (b) são apresentados resultados para o plano  $ab$ , onde a resistividade tende a mostrar uma curvatura negativa abaixo de uma certa temperatura. Tal como no caso de  $\rho_c$  esta temperatura característica cresce com o aumento da desoxigenação. O comportamento de  $\rho_{ab}(T)$  mostrado no painel (b) da figura 2.5 também tem sido interpretado como efeito da abertura de um pseudogap [42]. Nas inserções são mostrados os valores absolutos da resistividade com as diferentes oxigenações do sistema.



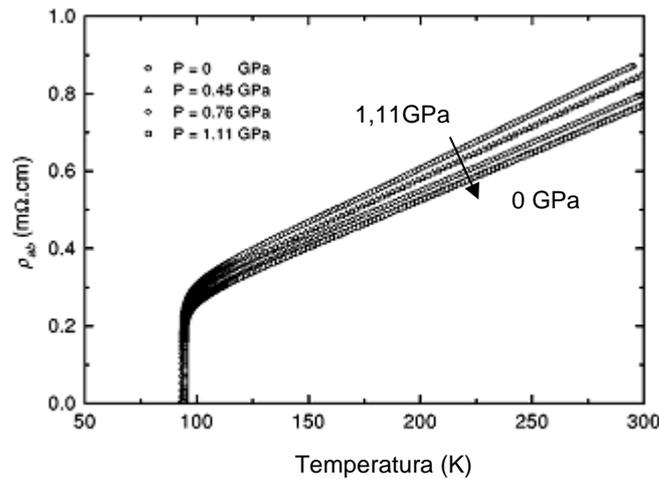
**Figura 2.5** – Resistividade em função da temperatura para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (a) no eixo  $c$ , e (b) no plano  $ab$  para diferentes concentrações de oxigênio. Figura adaptada da referência [42].

### 2.1.6 – Efeitos da Pressão

Outra maneira de se alterar as propriedades de transporte em amostras supercondutoras é através da aplicação de pressão externa. Este processo permite, por exemplo, avaliar a variação do comportamento da resistividade elétrica no estado normal sob pressão e torna possível o estabelecimento de uma correlação dos parâmetros supercondutores em função da pressão externa aplicada.

Na figura 2.6 mostra-se a variação da resistividade planar  $\rho_{ab}$  em função de distintas pressões hidrostáticas aplicadas para um monocristal de YBCO [43]. A dependência linear da resistividade com a temperatura é mantida mesmo que sob pressão, porém, a magnitude de

resistividade na fase normal decresce significativamente com o aumento da pressão aplicada. Por outro lado, o valor da temperatura crítica aumenta ligeiramente com a pressão no YBCO [43].

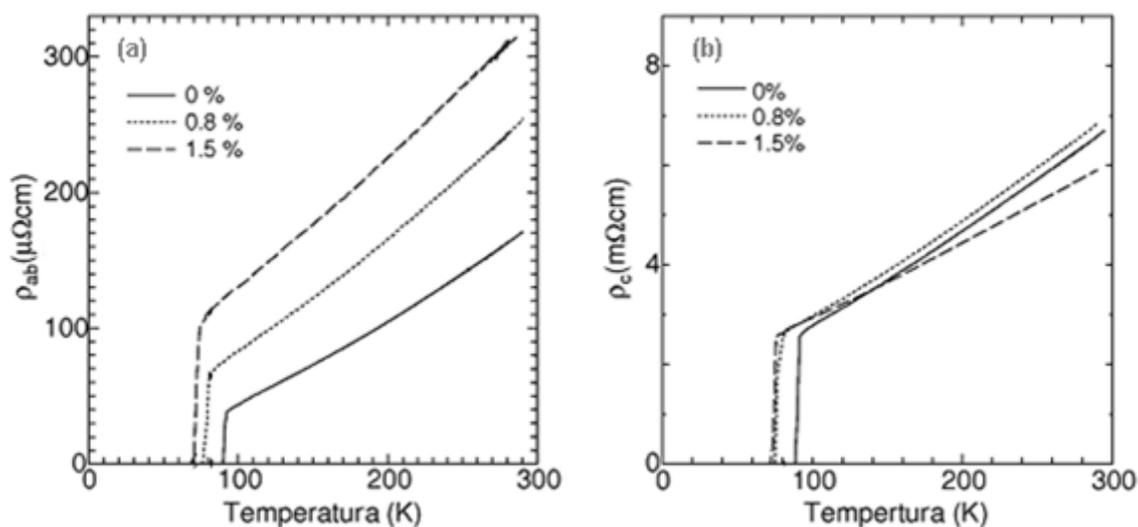


**Figura 2.6** – Resistividade planar para um cristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  em função de  $T$  para alguns valores de pressão aplicada. Figura adaptada da referência [43].

### 2.1.7 – Efeitos de Impurezas

Os efeitos causados devido à aplicação de pressão hidrostática nas propriedades supercondutoras podem também ser avaliados através do método de substituição química [35]. Através da substituição parcial de certos elementos da matriz de YBCO é possível introduzir de maneira controlada átomos na estrutura cristalina, de forma que não se modifiquem o número de lacunas nos planos de  $\text{Cu-O}_2$ . Por outro lado, outras impurezas podem afetar fortemente a dopagem e outras propriedades eletrônicas do YBCO, e dos HTSC em geral.

Na figura 2.7 são apresentados os efeitos causados pela substituição parcial do  $Y$  por  $Zn$ , em diferentes concentrações, para amostras monocristalinas de  $(Y, Zn)\text{BCO}$  [44]. Em (a) são mostradas as curvas de resistividade elétrica de amostras com diferentes concentrações de  $Zn$ , medidas no plano  $ab$ . Todas as curvas exibem o comportamento supercondutor, porém, a adição de  $Zn$  na amostra implica em significativas alterações da resistividade no estado normal, bem como nos valores de  $T_C$ , comparativamente à curva referente ao monocristal padrão de YBCO. Por outro lado, os resultados referentes às medidas de transporte ao longo do eixo  $c$ , conforme figura (b), mostram que os valores absolutos da resistividade no estado normal quase não sofrerem alterações. Observa-se também que a temperatura crítica de transição decresce linearmente em função do aumento da concentração de  $Zn$ .



**Figura 2.7** – Resistividade em função da temperatura para monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  dopados com Zn (a) medida no plano  $ab$  e (b) medida no eixo  $c$ . Figura adaptada da referência [44].

Esses resultados permitem inferir que a substituição de  $Y$  por  $Zn$  diminui a anisotropia característica do sistema. A variação da pressão interna diminui a diferença dos resultados referentes ao eixo  $c$  e plano  $ab$  [44].

O  $Zn$  também pode substituir o  $Cu$  na estrutura cristalina do YBCO. Neste caso, fortes diminuições são observadas na temperatura crítica [35], bem como um aumento significativo nos efeitos de flutuações magnéticas em medidas de magnetização [45].

## 2.2 – EFEITOS DE FLUTUAÇÕES TERMODINÂMICAS

Os efeitos de flutuações térmicas nas propriedades de equilíbrio e de transporte são fortes nos sistemas HTSC em razão da elevada temperatura crítica de transição, aliada a acentuada anisotropia planar e ao pequeno comprimento de coerência. As flutuações podem ser observadas mesmo em temperaturas de vários graus acima de  $T_C$ , manifestando-se no estado normal através da formação de pares de Cooper não estáveis, fora do equilíbrio termodinâmico. A condutividade elétrica, por exemplo, é fortemente afetada por efeitos de flutuações, tendo seu comportamento modificado na região próxima da transição supercondutora. A ocorrência de pares de Cooper evanescentes acima de  $T_C$  produz um aumento na condutividade que se manifesta num arredondamento, ou alargamento, da transição medida resistivamente.

A transição normal-supercondutora dos sistemas metálicos convencionais – de baixa temperatura crítica – é descrita pela teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau (GL). Na teoria GL o estado supercondutor é representado por um parâmetro de ordem  $\psi$  [33]. Para os

sistemas convencionais, os efeitos de flutuações térmicas na amplitude de  $\psi$  nas proximidades da transição supercondutora, são pequenos devido ao baixo valor de  $T_C$  que influencia em baixas energias térmicas. Neste caso, os efeitos de flutuações podem ser descritos com uma aproximação Gaussiana à energia livre de GL. Em outros termos, na expressão para energia livre de GL apenas o termo proporcional a  $|\psi|^2$  é considerado. Para os HTSC, no entanto, os efeitos das flutuações termodinâmicas em temperaturas imediatamente acima de  $T_C$  são evidentes tanto na amplitude quanto na fase do parâmetro de ordem, principalmente na presença de campo magnético aplicado [35]. Tais efeitos se manifestam em medidas de propriedades como a condutividade elétrica, calor específico, susceptibilidade magnética e outros.

### 2.2.1 – Flutuações na Condutividade Elétrica na região $T > T_C$

Nas regiões acima de  $T_C$  as flutuações termodinâmicas induzem o surgimento de uma condutividade extraordinária, conhecida como paracondutividade, que é caracterizada pela formação de pares de Cooper evanescentes.

#### 2.2.1.1 – A Contribuição de Aslamazov e Larkin

Em 1968 foi proposta por Aslamazov e Larkin [46] um modelo sobre o fenômeno das flutuações na condutividade elétrica nas proximidades de  $T_C$ . Os autores demonstraram que o efeito causado pelas flutuações Gaussianas da amplitude do parâmetro de ordem é fortemente dependente da dimensionalidade do sistema.

A paracondutividade é definida como  $\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R$ , onde  $\sigma$  é a condutividade total medida e  $\sigma_R$  é a contribuição regular, que não é divergente. Os resultados previstos para a paracondutividade segundo Aslamazov e Larkin (AL) são dependentes da dimensionalidade do sistema segundo as expressões:

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)} \in^{-\frac{1}{2}}, \quad (2.1)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar l} \in^{-1}, \quad (2.2)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{\pi e^2 \xi(0)}{16\hbar S} \in^{-\frac{3}{2}}, \quad (2.3)$$

válidas para os casos 3D, 2D e 1D, respectivamente. Nas expressões (2.1), (2.2) e (2.3),  $\xi(0)$  é o comprimento de coerência extrapolado a temperatura nula,  $\epsilon = (T - T_C)/T_C$  é a temperatura reduzida,  $l$  é a espessura do filme e  $S$  é a sessão transversal da amostra filamentar.

### 2.2.1.2 – O Modelo de Lawrence-Doniach

O modelo desenvolvido por Lawrence e Doniach (LD) é uma extensão da teoria AL e considera sistemas supercondutores que possuem anisotropia planar. Especificamente, o sistema é modelado por planos supercondutores que se encontram fracamente acoplados entre si, através de junções Josephson [47]. A teoria LD tem sido aplicada aos supercondutores de alta temperatura crítica em razão da forte anisotropia planar que caracteriza estes materiais. A contribuição das flutuações para a condutividade é dada pela seguinte equação, que expressa um *crossover* de um regime efetivamente bidimensional (2D) para um comportamento tridimensional (3D), à medida que a temperatura vai se aproximando de  $T_C$ :

$$\Delta\sigma_{||} = \frac{e^2}{16\hbar l \left(\frac{T}{T_C} - 1\right)} \left\{ 1 + \frac{m}{M} \left(\frac{2\xi_c}{s}\right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (2.4)$$

Na expressão (2.4),  $s$  corresponde ao espaçamento entre as camadas supercondutoras,  $\xi$  é o comprimento de coerência na orientação perpendicular às lâminas supercondutoras,  $m$  é a massa efetiva das partículas no plano das camadas e  $M$  é a massa efetiva de partículas que se propagam na direção do eixo  $z$ , ou seja, perpendicular aos planos. O *crossover* 2D-3D é controlado pela razão  $\xi_c(T)/s$ .

Em altas temperaturas, a distância que separa as camadas é maior que o comprimento de coerência na direção  $z$ . Então, os planos supercondutores estariam desacoplados e assim a equação (2.4) tende à equação (2.2), para filmes de espessura  $l$ . Nas proximidades de  $T_C$ ,  $\xi_c \sim \epsilon^{-1/2}$  e a equação (2.4) comporta-se tal como prevê a equação (2.3).

### 2.2.1.3 – Flutuações Críticas

Com a aproximação da temperatura ao ponto crítico  $T_C$ , as flutuações tornam-se correlacionadas e passam a interagir, ou seja, tornam-se estatisticamente interdependentes, de modo que a teoria GL já não pode ser aplicada. O alcance de correlação dessas flutuações aumenta à medida que a temperatura se aproxima de  $T_C$ , tornando-se infinito quando  $T = T_C$ , caracterizando então uma região genuinamente crítica. Nessa região, diversas propriedades

críticas apresentam divergência, ou tendem a zero, com expoentes diferentes dos expoentes Gaussianos. Assim, os efeitos de flutuações na condutividade passam a ser analisados com base na teoria de *scaling* estático e dinâmico [48]. Na região genuinamente crítica, essa teoria prediz que o excesso da condutividade diverge em  $T_C$ , de acordo com a expressão:

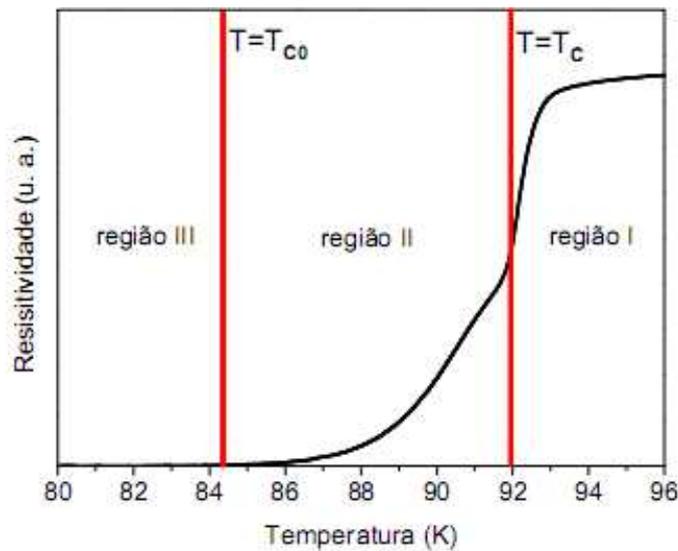
$$\Delta\sigma \approx A \epsilon^{-\lambda} = A \epsilon^{-\nu(2+z-d-\eta)}, \quad (2.5)$$

onde  $d$  é a dimensionalidade do sistema,  $\nu$  é o expoente crítico do comprimento de coerência,  $z$  é o expoente crítico dinâmico e  $\eta$  é o expoente crítico da função de correlação para o parâmetro de ordem.

Na região crítica e na ausência de campo magnético aplicado, as propriedades supercondutoras relacionadas à transição, são aquelas previstas pelo modelo 3D-XY [49] para o qual  $\nu = 0,667$ . Segundo Lobb [50], dois regimes podem se definir na região crítica, um regime crítico estático e outro dinâmico. No regime crítico estático,  $\nu \sim 0,667$ , porém  $z$  e  $\eta$  conservam os valores da teoria de campo médio, ou seja,  $z = 2$  e  $\eta = 0$ . Portanto, sendo  $d = 3$ , obtém-se  $\lambda = 0,67$ . Quando a temperatura está mais próxima a  $T_C$ , os efeitos de *scaling* dinâmico se tornam relevantes, e ocorre um *crossover* para um regime crítico dinâmico, onde  $z = 3/2$ . Neste caso o expoente crítico previsto para a contribuição das flutuações à condutividade em sistemas 3D é  $\lambda = 0,33$ . Este regime é denotado como 3D-XY-E [51], em razão da dinâmica descrita pelo modelo-E da classificação de Hohenberg e Halperin [51].

### 2.2.2 – Flutuações na Condutividade Elétrica na região $T < T_C$

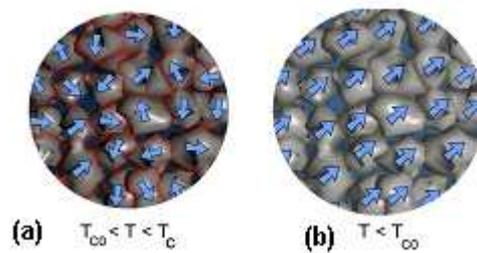
A transição resistiva normal-supercondutora é descrita diferentemente, conforme a região de temperatura analisada:  $T > T_C$  e  $T < T_C$ . Nas sessões anteriores foram apresentados modelos que interpretam o excesso de condutividade na região normal, quando  $T > T_C$ . No entanto, muitas amostras dos sistemas supercondutores óxidos de alto  $T_C$  apresentam uma micro-estrutura inhomogênea, do tipo granular. Por isso torna-se necessário considerar os efeitos do acoplamento intergranular durante a transição resistiva. Moderadamente, considera-se que mesmo os monocristais de boa qualidade destes materiais complexos são intrinsecamente inhomogêneos. Desta forma, a modelização granular se aplicaria genericamente, ainda que seus efeitos sejam mais evidentes em amostras cerâmicas. Devido à presença de ligações fracas entre grãos, a transição resistiva passa a apresentar um comportamento atípico, que ocorre em etapas, caracterizando diferentes regiões, tal como esquematizado na figura 2.8 [52].



**Figura 2.8** – Transição resistiva dividida em regiões paracondutora (I), paracoerente (II) e coerente (III) [52].

A região I, em  $T > T_C$ , é a região paracondutora, onde ocorrem flutuações do parâmetro de ordem na fase normal. Longe de  $T_C$ , as flutuações são pequenas e Gaussinas. Nas vizinhanças imediatas de  $T_C$  as flutuações tornam-se críticas e, tanto flutuações na amplitude quanto na fase do parâmetro de ordem devem ser consideradas. Em  $T = T_C$  ocorre a chamada transição de pareamento, na qual a supercondutividade se estabelece em regiões homogêneas da amostra. A região II, onde  $T_{C0} < T < T_C$ , é a chamada região paracoerente, onde a amplitude do parâmetro de ordem está razoavelmente desenvolvida, mas não há coerência de fase do parâmetro de ordem em toda a amostra. As fases do parâmetro de ordem dentro de cada grão encontram-se descorrelacionadas entre si. Um esquema para ilustrar este processo é mostrado na figura 2.9 (a), onde as setas representam o parâmetro de ordem [52]. A supercondutividade é estável dentro do grão, porém as junções entre os grãos ainda não se estabilizaram. Na medida em que  $T$  se aproxima de  $T_{C0}$  (temperatura que assinala o estabelecimento do estado de resistividade nula) cresce o acoplamento entre os grãos, o que implica na redução das flutuações de fase entre os parâmetros de ordem de grãos vizinhos. Quando  $T = T_{C0}$ , ocorre o fenômeno de percolação do estado supercondutor, com a formação de cadeias de grãos acoplados que passam a exibir uma ordem supercondutora de longo alcance, com condutividade infinita. Inicia-se a região denominada coerente. Em  $T = T_{C0}$ , ocorre uma transição de coerência, ou transição paracoerente-coerente, onde a fase dos parâmetros de ordem dos grãos supercondutores torna-se correlacionada através da ativação das ligações fracas entre os grãos, como ilustrado na figura 2.9 (b). É também em  $T = T_{C0}$  que a resistividade do sistema se anula, evidenciando que o processo que leva a esta transição

depende fortemente das inomogeneidades mesoscópicas e macroscópicas presentes no sistema.



**Figura 2.9** – Esquema representativo das regiões: (a) paracoerente,  $T_{CO} < T < T_C$ , onde há flutuação das fases do parâmetro de ordem entre diferentes grãos; (b) coerente,  $T < T_{CO}$ , representando o estabelecimento de ordem de longo alcance do parâmetro de ordem e resistividade nula. [52].

O comportamento do sistema na região paracoerente é fortemente dependente da corrente ou do campo magnético aplicado, cujas intensidades afetam diretamente as junções fracas entre grãos.

Para descrever os sistemas supercondutores granulares foi proposto um Hamiltoniano, que generaliza a energia de tunelamento de pares [53], dado pela seguinte equação:

$$H = - \sum_{i,j} J_{i,j} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{i,j}), \quad (2.6)$$

sendo  $J_{i,j}$  a energia de acoplamento Josephson referente aos grãos vizinhos  $i$  e  $j$ , e  $\theta_i$  e  $\theta_j$  são as fases do parâmetro de ordem dos grãos  $i$  e  $j$ , e o termo  $A_{i,j}$  é dado por:

$$A_{i,j} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}, \quad (2.7)$$

onde  $\vec{A}$  é o potencial vetor e a integral de linha é avaliada do centro do grão  $i$  até o centro do grão vizinho  $j$  [53]. O termo  $\phi_0 = h/2e$  representa o quantum de fluxo magnético para o estado supercondutor. O fator  $A_{i,j}$  na equação (2.7) introduz frustração no modelo [53]. Como estes termos variam de forma aleatória, não é possível que se encontre uma configuração de fases capaz de minimizar simultaneamente as energias de acoplamento entre todos os pares de grãos num dado anel fechado com três ou mais grãos. Com isso, pode-se considerar que há frustração induzida pelo campo. Como a frustração é induzida pelo fator  $A_{i,j}$ , esta versão do modelo representado pelas equações (2.6) e (2.7) é chamado de vidro de calibre (*gauge glass*) [33]. A possível presença de junções do tipo  $\pi$  nos sistemas supercondutores HTSC produz aleatoriedade nas energias de acoplamento  $J_{i,j}$ . Neste caso, frustração pode ocorrer mesmo na

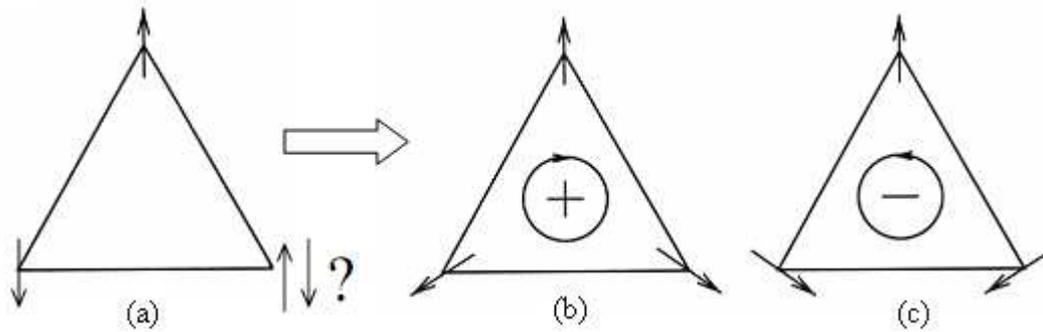
ausência de campo magnético, como nos vidros-de-spin. Esta versão do modelo das equações (2.6) e (2.7) é denominada de vidro quiral (*chiral glass*) que será discutido na sequência.

O Hamiltoniano de tunelamento de pares representado pela equação (2.6) para um sistema granular tridimensional pertence à classe de universalidade 3D-XY para o caso desordenado, e é compatível com a ocorrência de uma transição de fase de segunda ordem paracoerente-coerente na temperatura crítica  $T_{CO}$ .

### 2.2.2.1 – Vidro Quiral em Supercondutores Granulares

A existência de uma nova fase de equilíbrio termodinâmico em sistemas supercondutores granulares é baseada no modelo de vidro quiral (ou *chiral glass*), e foi proposto por H. Kawamura [54]. Este estado é caracterizado pela quebra da simetria por reversão temporal no sistema, onde o parâmetro de ordem é a própria quiralidade, representada pela direção das supercorrentes que fluem entre os grãos. Neste modelo, o papel crucial é desempenhado por *loops* locais de corrente que circulam por grãos primeiros vizinhos acoplados por junções Josephson, que devem se distribuir aleatoriamente entre grãos do tipo- $\sigma$  (normal) tipo- $\pi$  ( $J_{ij}$  negativo). Nas junções normais, a diferença de fase do parâmetro de ordem de um lado e de outro da barreira não-supercondutora entre os grãos é zero. No caso das junções- $\pi$ , esta diferença de fase é de  $180^\circ$ .

Para ilustrar o conceito de quiralidade, considera-se uma rede triangular de spin, conforme esquematizado na figura 2.10. Supõe-se que a interação entre spins é uniforme e antiferromagnética ( $J_{ij} = J < 0$ ). Na figura 2.10 (a) é representado o conflito de interações que impede a minimização simultânea da energia de acoplamento entre todos os pares de spins. Este conflito de interações produz um estado frustrado. O estado fundamental frustrado arranjo triangular é duplamente degenerado, como é mostrado nas figuras 2.10 (b) e 2.10 (c). Assim, a energia global deste sistema frustrado passa a ser maior que a de um sistema não-frustrado (alinhamento antiferromagnético no caso  $J < 0$ ). As duas possibilidades de ângulos entre os spins vizinhos passam a ser  $+120^\circ$  ou  $-120^\circ$ . A quiralidade é então o parâmetro  $\tau$  que está relacionado com a degenerescência discreta do estado fundamental, e que passa a indicar qual o sentido da rotação dos spins ao longo de um ciclo no sistema, se é horário, ou anti-horário.



**Figura 2.10** – Representação de uma rede triangular onde estão antiferromagneticamente acoplados três spins XY no estado fundamental. Em (a) é mostrado que torna-se impossível minimizar simultaneamente a energia de todas as ligações entre pares de spin; Em (b) e (c) é mostrado o estado fundamental duplamente degenerado, com a possibilidade de rotação dos spins no sentido horário (b), ou anti-horário (c). Estes estados são equivalentes e correspondem a quiralidades  $\tau=+1$  e  $\tau=-1$ , respectivamente.

A quiralidade é  $\tau = +1$  quando a rotação de spins ocorre no sentido horário, e se a rotação é no sentido anti-horário,  $\tau = -1$ . A quiralidade escalar para um sistema de spins em duas dimensões pode ser escrita como:

$$\tau = \frac{2}{3\sqrt{3}} \sum_{i,j} \text{sen}(\theta_i - \theta_j), \quad (2.8)$$

onde  $\theta_i$  é o ângulo que o spin  $i$  faz com relação ao eixo de quantização. Este conceito de quiralidade pode ser generalizado para um supercondutor granular onde o parâmetro de ordem de um dado grão  $i$ ,  $\psi_i = \psi_0 e^{i\theta_i}$ , representa o papel de um spin XY. A fase  $\theta_i$  do parâmetro de ordem representa o ângulo entre pares de spin na expressão (2.8). Sendo proporcional a  $\text{sen}(\theta_i - \theta_j)$ , é óbvio que a quiralidade também representa o sentido da corrente Josephson através de um anel de grãos acoplados [33].

Num sistema com muitos grãos, a descrição baseada nas equações (2.6) e (2.7) levam a um estado de vidro quiral, que também existe em sistemas magnéticos.

Dessa forma, para descrever algumas propriedades supercondutoras do YBCO granular em filmes finos é aplicado o modelo de vidro quiral [55-56], e assim, o conceito de espalhamento de quasipartículas por quiralidades devem produzir uma contribuição para explicar o efeito de Hall anômalo, por exemplo.

No estado de vidro quiral a fase do condensado é cooperativa, mas não tem ordem regular em grandes distâncias. Os elementos básicos são os *loops* de supercorrentes que são as próprias quiralidades.

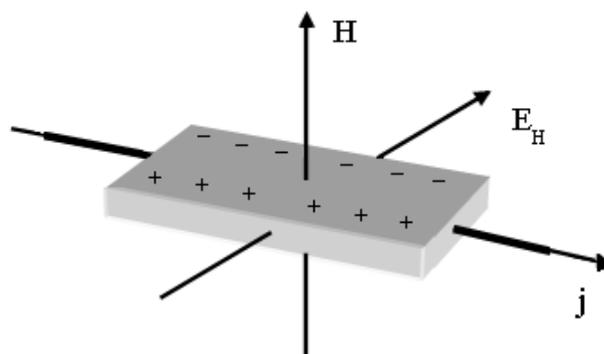
Considerando-se efeitos de blindagem, o modelo de vidro quiral supercondutor é descrito pelo Hamiltoniano:

$$H = -\sum_{i,j} J_{i,j} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) + \frac{1}{2L} \left( \frac{\phi_0}{2\pi} \right) \sum_p (\nabla \times A)^2, \quad (2.9)$$

Os símbolos têm os significados anteriormente definidos e  $L$  representa a auto-indutância de um *loop* de corrente. Em campo magnético aplicado nulo,  $A$  é o potencial vetor flutuante, devido às supercorrentes. A soma no primeiro termo é aplicada sobre todos os grãos vizinhos mais próximos, enquanto que a soma no segundo termo é aplicada sobre todos os *loops* de supercorrentes da rede. A distribuição aleatória de acoplamento de Josephson  $J_{i,j}$  neste modelo introduz frustração no sistema. Em geral supõe-se que  $J_{i,j}$  pode assumir os valores  $J$  ou  $-J$  com igual probabilidade, que representam junções  $\sigma$  ou  $\pi$ . No caso de modelizações mais simples considera-se que  $J_{i,j}$  independe da temperatura e do campo magnético.

### 2.3 – EFEITO HALL

O efeito Hall é observado num material condutor quando um campo magnético é aplicado perpendicularmente à corrente elétrica que o percorre. Nessas condições, os portadores de carga são defletidos pela força de Lorentz originada pelo campo magnético. Experimentalmente, é mais conveniente o uso de amostras na forma de lâminas finas, ou filmes finos, para a observação do efeito, conforme ilustrado na figura 2.11. Observa-se, então, uma voltagem Hall, a qual é originada pelo acúmulo de cargas de sinais opostos nas extremidades laterais do material [57]. A geometria do efeito Hall e o campo elétrico transversal, chamado de campo Hall  $E_H$ , estão esquematizados na figura 2.11.



**Figura 2.11** – Representação do campo elétrico de Hall,  $E_H$ , em uma amostra percorrida por uma corrente  $j$  na presença de um campo magnético  $H$  aplicado perpendicularmente à corrente. Figura adaptada da referência [33].

O campo de Hall [57] está associado a uma resistividade Hall definida como:

$$\rho_H = \frac{E_H}{j} = R_0 B, \quad (2.10)$$

onde  $R_0$  é o coeficiente Hall ordinário, e  $B = \mu_0 H$  é a indução magnética aplicada, com  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ TmA}^{-1}$ . A resistividade Hall, também chamada de resistividade não diagonal  $\rho_{xy}$ , é uma função ímpar do campo magnético aplicado.

O coeficiente Hall ordinário para transporte em uma única banda de condução pode ser escrito como:

$$R_0 = \frac{I}{nq}, \quad (2.11)$$

sendo  $n$  a densidade de portadores de carga e  $q = \pm e$  é a carga dos portadores. O sinal indica o tipo de portadores de carga no sistema. Assim, quando  $q = -e$  a condução é feita por elétrons, e quando  $q = +e$ , os portadores de carga são lacunas. Dessa forma, no caso simples de sistemas não magnéticos e de banda única, medidas de efeito Hall permitem que seja determinada a densidade de portadores de carga, bem como o sinal da mesma. Em sistemas magnéticos há uma contribuição adicional denominada de efeito Hall extraordinário [57], ou efeito Hall anômalo. Assim, pode-se escrever a resistividade Hall total de uma amostra de magnetização  $M$  em termos das duas componentes aditivas, ou seja:

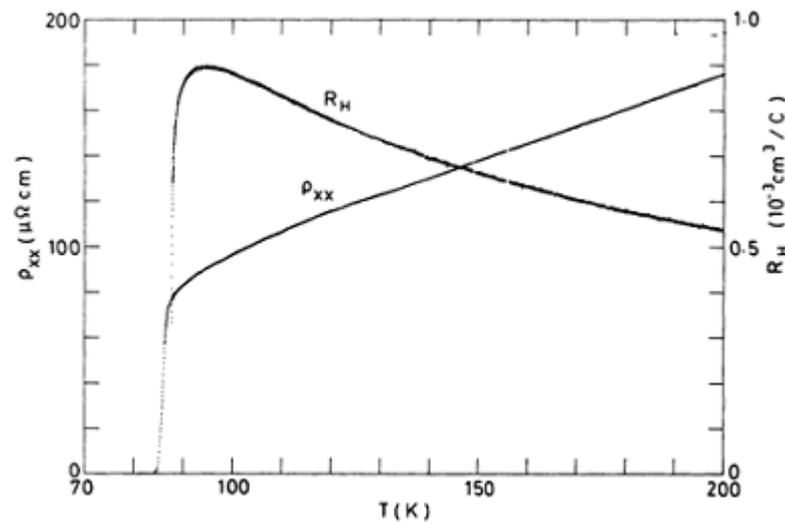
$$\rho_H = R_0 B + R_S \mu_0 M, \quad (2.12)$$

onde  $R_S$  é o coeficiente Hall anômalo.

### 2.3.1 – Efeito Hall na Fase Normal de Supercondutores HTSC

O estudo das propriedades de magnetotransporte em cupratos supercondutores visa revelar a natureza das excitações que caracterizam o estado normal e os efeitos das correlações eletrônicas. Nestes sistemas, o coeficiente Hall apresenta uma forte dependência com a temperatura, diferenciando-se dos resultados observados em materiais supercondutores essencialmente metálicos onde o efeito Hall é independente da temperatura.

Na figura 2.12 está mostrada a constante de Hall em função da temperatura medida em  $\mu_0 H = T$  para uma amostra monocristalina de YBCO, onde a corrente se propaga paralelamente aos planos de  $\text{Cu-O}_2$  [58].



**Figura 2.12** – Resultados de Efeito Hall, sob a forma da constante Hall  $R_H$  e resistividade longitudinal  $\rho_{xx}$  em função da temperatura apresentados por Matsuda et al. [58]. Figura modificada.

O resultado da na figura 2.12 mostra que  $R_H$  decresce acentuadamente com o aumento da temperatura. Para interpretar esse comportamento do efeito Hall foram propostos alguns mecanismos:

- i) Existência de uma contribuição anômala relacionada com espalhamento magnético assimétrico (*skew scattering*) de elétrons devido a momentos magnéticos flutuantes. Esta hipótese tem como base o fato de que os HTSC derivam de isolantes antiferromagnéticos. Assim, flutuações de spin poderiam sobreviver no estado supercondutor, embora não se manifestem na susceptibilidade magnética [59].
- ii) Se a banda eletrônica de condução for muito estreita, com largura comparável a  $k_B T$ , é possível que efeitos térmicos causem uma variação significativa na densidade de portadores, que implica em uma forte dependência do coeficiente Hall com a temperatura. Alguns modelos fenomenológicos de banda estreita parcialmente preenchida [60] argumentam que a dependência  $R_H(T)$  nos cupratos supercondutores pode ser explicada de maneira consistente.
- iii) Para o caso em que mais de uma banda contribui à condução, utiliza-se o modelo de duas correntes (ou dois tipos de portadores) onde a dependência de  $R_H(T)$  está diretamente ligada às densidades de portadores e suas respectivas mobilidades no material. Sendo os dois portadores do tipo elétrons ( $e$ ) e lacunas ( $h$ ), o coeficiente Hall pode ser expresso como:

$$R_H = \frac{(n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2)}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}, \quad (2.13)$$

onde o número de portadores por unidade de volume é dado por  $n$ ,  $\mu$  é a mobilidade e  $e$  é a carga dos portadores. Caso as mobilidades e/ou as densidades de portadores variem com a temperatura,  $R_H$  será também dependente de  $T$ .

Em geral, supõe-se que nos cupratos de alta temperatura crítica o efeito Hall e a magnetoresistência na fase normal apresentam comportamentos não-triviais que estão relacionados com a temperatura e com o campo magnético aplicado [61], e não podem ser explicados somente com base nos efeitos da força de Lorentz [62].

### 2.3.2 – O Ângulo de Hall

A dependência de  $R_H$  com a temperatura nos cupratos supercondutores pode ser expressa a partir do ângulo Hall,  $\theta_H$ , cuja cotangente é definida como:

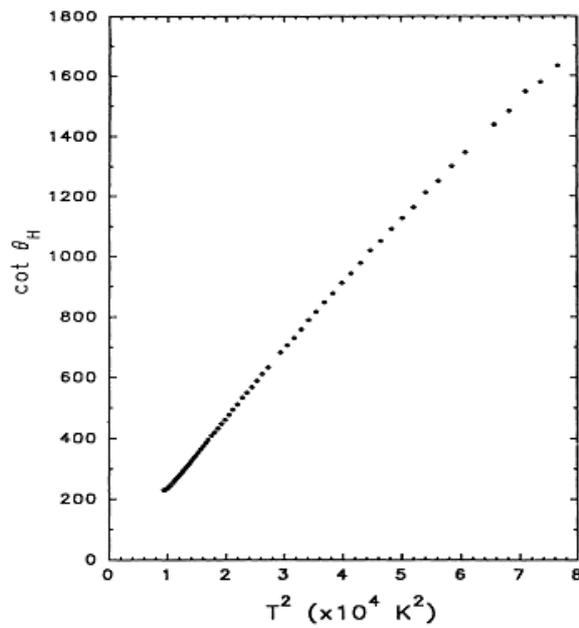
$$\cot \theta_H = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xy}}, \quad (2.14)$$

sendo  $\rho_{xx}$  a resistividade longitudinal e  $\rho_{xy}$  a resistividade Hall. Experimentalmente, em muitas amostras dos HTSC a cotangente do ângulo de Hall exibe uma dependência quadrática com a temperatura. Dessa forma, é possível expressar a cotangente do ângulo de Hall em termos da fórmula empírica de Anderson [63]:

$$\cot \theta_H = \alpha T^2 + \beta, \quad (2.15)$$

onde  $\alpha$  estaria relacionado ao grau de dopagem, ou, equivalentemente, à densidade dos portadores de carga, e  $\beta$  é um termo relacionado com a concentração de impurezas magnéticas no sistema.

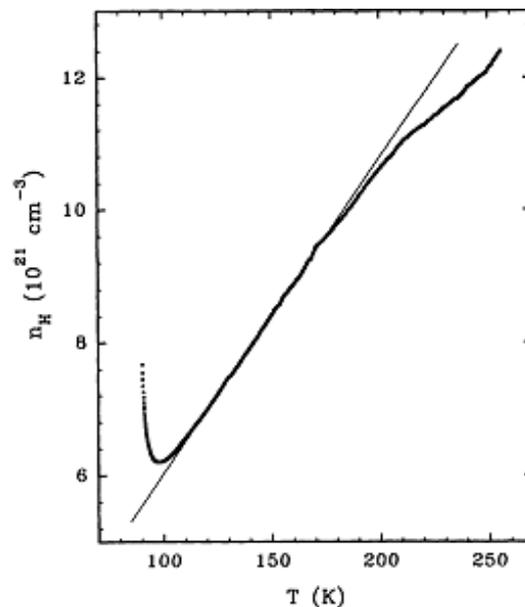
A figura 2.13 ilustra a dependência quadrática da  $\cot \theta_H$  com a temperatura para uma amostra monocristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [64]. Esse comportamento é característico dos cupratos supercondutores. Um exame detalhado da figura mostra, porém, que o comportamento descrito pela equação (2.15) não é rigorosamente seguido.



**Figura 2.13** – Comportamento quadrático do ângulo de Hall para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Figura modificada [64].

### 2.3.3 – O número Hall

A figura 2.14 apresenta o comportamento da densidade de portadores  $n_H$  em função da temperatura, obtida a partir de experimentos de efeito Hall em um filme fino de YBCO. A linha reta indica a relação linear de  $n_H$  com a temperatura [65].



**Figura 2.14** – Número de Hall  $n_H$  em função da temperatura para um filme de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . [65]

A densidade de portadores é simplesmente obtida da expressão (2.11), supondo-se válida esta interpretação. Os resultados da figura 2.14 mostram que a descrição das propriedades eletrônicas do YBCO não pode ser baseada nas previsões do modelo de líquido

de Fermi, no qual a densidade de portadores deve se manter praticamente constante com a variação da temperatura. Assim, define-se a densidade de portadores:

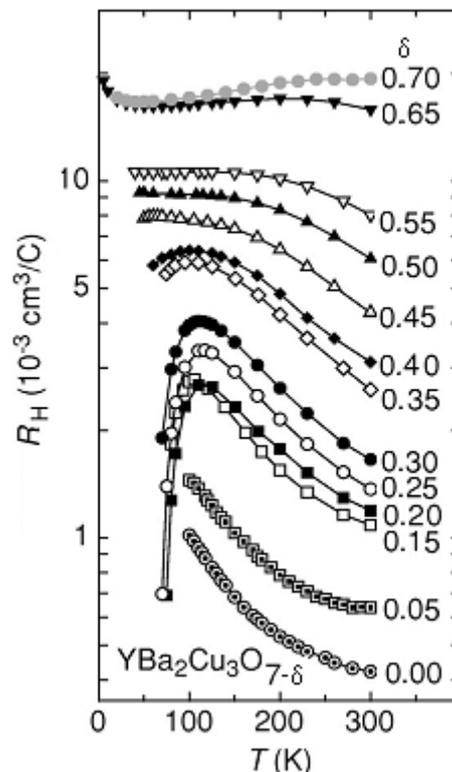
$$n_H = \frac{I}{eR_H}. \quad (2.16)$$

Nesta equação,  $n_H$  é também denominado de número de Hall, o qual representa a densidade de portadores de carga relacionados com a condutividade Hall.

### 2.3.4 - Efeito Hall e Dopagem

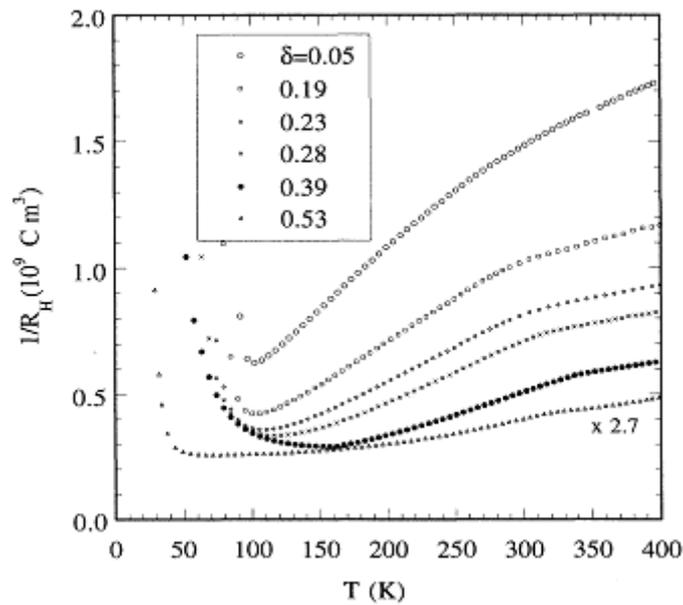
Assim como nas demais propriedades já citadas para o composto YBCO, os resultados de efeito Hall também são afetados pelo conteúdo de oxigênio nas amostras, ou seja, pela densidade de portadores de carga.

A figura 2.15 mostra o comportamento de  $R_H$  na orientação paralela ao plano  $ab$  para um monocristal de YBCO com diversas concentrações de oxigênio [66]. Observa-se que o valor do coeficiente  $R_H$  aumenta com a diminuição da concentração de oxigênio expressa na forma  $7-\delta$ . Para as menores concentrações de oxigênio, em amostras não supercondutoras, onde  $\delta = 0,65$  e  $0,70$ , o comportamento de  $R_H$  é quase constante em relação à temperatura. No entanto, nas amostras com estado fundamental supercondutor o coeficiente Hall é fortemente dependente da temperatura e seu valor decresce na medida em que  $T$  aumenta [67].



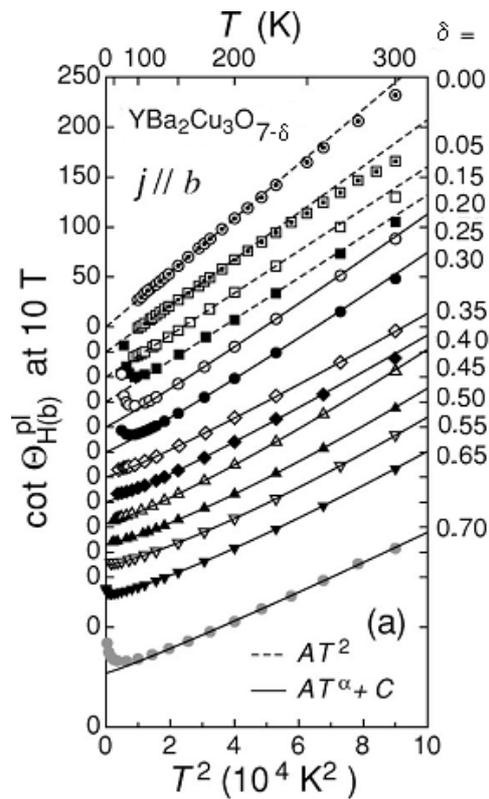
**Figura 2.15** – Coeficiente Hall  $R_H$  em função da temperatura para monocristais de YBCO com diferentes conteúdos de oxigênio. Figura adaptada da referência [66].

Para o sistema YBCO o coeficiente Hall  $R_H$  tem um comportamento aproximado do tipo  $1/R_H \propto T$ , com a relação de proporcionalidade sendo válida até temperaturas próximas a 600 K [68-70]. A figura 2.16 apresenta a dependência do inverso do coeficiente Hall com a temperatura, para filmes finos de YBCO com diferentes níveis de oxigenação [71]. Observe-se uma variação aproximadamente linear do recíproco do coeficiente Hall com o aumento da temperatura, porém em faixa reduzida de temperaturas.



**Figura 2.16** – Inverso do coeficiente Hall em função da temperatura para amostras de filme fino de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes oxigenações [71].

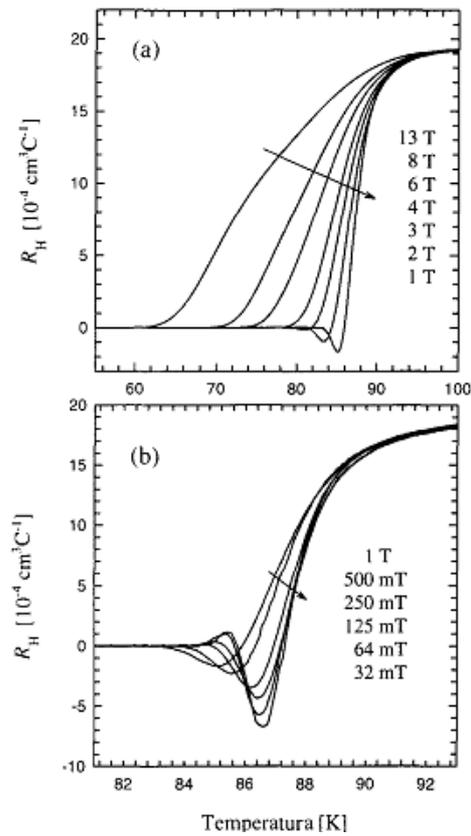
Os efeitos de dopagem do sistema YBCO também podem ser observados em resultados de cotangente do ângulo de Hall [66], conforme mostrado na figura 2.17, onde é feito um ajuste com a fórmula empírica de Anderson (equação 2.15). Reporta-se também que o coeficiente do termo quadrático da temperatura é influenciado pela concentração de oxigênio no sistema, tendendo a diminuir com o aumento de  $\delta$  [66, 71].



**Figura 2.17** – Comportamento quadrático da cotangente do ângulo de Hall para amostras de filme fino de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes oxigenações [66].

### 2.3.4 – Efeito Hall no Estado de Vórtices

O comportamento anômalo do efeito Hall nos HTSC se manifesta algumas vezes no estado misto [29], tal como pode ser observado na figura 2.18 [1]. Esta figura mostra o coeficiente Hall  $R_H$  do YBCO que apresenta uma inversão de sinal em temperaturas logo abaixo da transição supercondutora [72]. Esse comportamento também tem sido observado em alguns supercondutores convencionais. [73].



**Figura 2.18** – Constante Hall do YBCO nas proximidades da transição supercondutora. Figura adaptada da referência [1].

O fenômeno relacionado com a inversão do sinal da constante Hall ainda é um assunto em debate, pois as teorias clássicas de deriva de vórtices (*flux flow*) não podem prever a ocorrência dessa inversão, pois mostram que o sinal de  $R_H$  deve ser o mesmo nos estados normal e supercondutor [73]. A inversão do sinal Hall em temperaturas imediatamente inferiores a  $T_C$  possivelmente relaciona-se a efeitos anômalos na dinâmica de vórtices [74].

## 2.4 – MAGNETORRESISTÊNCIA NO SISTEMA YBCO

A magnetorresistência é definida pela variação da resistividade elétrica numa dada temperatura em resposta ao campo magnético aplicado. A magnetorresistência depende da temperatura e é uma função par do campo magnético e, em geral, tem valores distintos quando o campo é aplicado paralelamente ( $H // j$ ) ou perpendicularmente ( $H \perp j$ ) à corrente [75].

A magnetorresistência, portanto, é definida como:

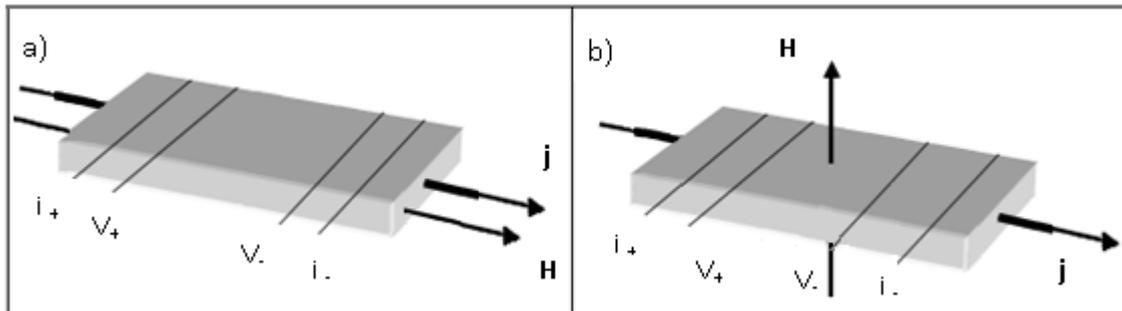
$$\Delta\rho(H, T) = \rho(H, T) - \rho(0, T). \tag{2.17}$$

Comumente a magnetorresistência é expressa na forma percentual, ou seja:

$$\frac{\Delta\rho(H,T)}{\rho(0,T)} = \frac{\rho(H,T) - \rho(0,T)}{\rho(0,T)}. \quad (2.18)$$

sendo  $\rho(H,T)$  a resistividade elétrica na presença de um campo magnético  $H$  em uma temperatura fixa  $T$ , e  $\rho(0,T)$  é a resistividade elétrica em campo magnético nulo na mesma temperatura  $T$ .

Como a resistividade elétrica varia diferentemente de acordo com as orientações relativas do campo magnético aplicado  $H$  e da densidade de corrente  $j$ , define-se a magnetorresistência longitudinal ou a magnetorresistência transversal, de acordo com a geometria em que é realizada a medida, como apresentado no esquema da figura 2.19.

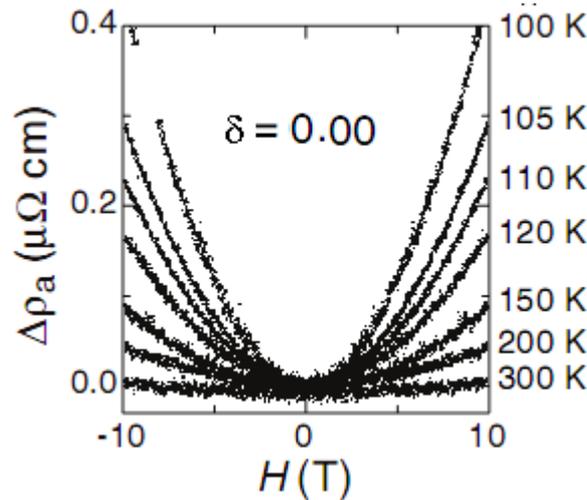


**Figura 2.19** – Representação das orientações relativas de campo magnético  $H$  e densidade de corrente  $j$  para medidas de magnetorresistência: a) geometria longitudinal e b) geometria transversal.

Em sistemas não magnéticos a magnetorresistência é provocada pela força de Lorentz e é sempre positiva. Dessa forma, seria coerente afirmar que a observação do sinal magnetorresistivo seria possível somente utilizando-se a geometria transversal, ou seja, com o campo magnético aplicado perpendicularmente à corrente [76]. Contudo, um efeito magnetorresistivo de baixa intensidade pode ser observado quando o campo magnético é aplicado paralelamente à corrente, na geometria longitudinal [77].

No limite de baixos campos magnéticos, a magnetorresistência varia de acordo com a forma  $\Delta\rho \sim H^2$  [76, 77], e é inversamente proporcional à resistividade elétrica longitudinal em campo nulo. Conseqüentemente, a magnetorresistência de Lorentz é mais significativa em baixas temperaturas e tem menor intensidade em temperaturas elevadas.

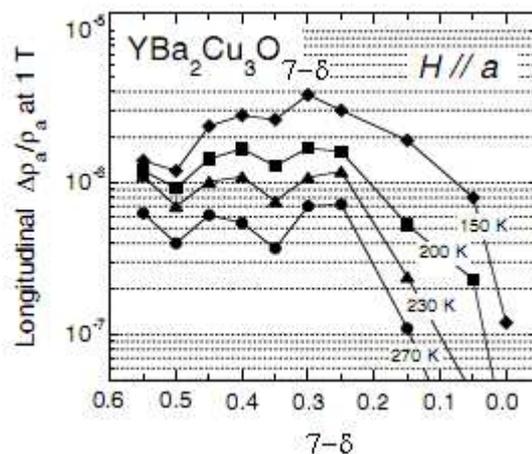
A figura 2.20 apresenta o comportamento da magnetorresistência transversal em função do campo magnético aplicado no intervalo entre -10T e +10T para um monocristal de YBCO, em diversas temperaturas [78].



**Figura 2.20** – Magnetorresistência transversal em função do campo magnético para um monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  em diversos valores de temperatura. Figura adaptada da referência [78].

O comportamento quadrático da magnetorresistência com o campo aplicado sugere que esta é devida à força de Lorentz [76, 77]. Por outro lado, a amplitude da magnetorresistência aumenta fortemente com a diminuição da temperatura, que é um comportamento não previsto pelo mecanismo de Lorentz.

É também possível avaliar a influência da dopagem devido à concentração de oxigênio no YBCO através das medidas de magnetorresistência [79, 80]. Na figura 2.21 é apresentada a variação da magnitude da magnetorresistência em monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com diferentes concentrações de oxigênio [78]. Observa-se que a amplitude da magnetorresistência planar é crescente para concentrações de oxigênio de até  $7-\delta = 0,25$ , onde passa então a assumir um comportamento decrescente para menores níveis de oxigenação. Este resultado também não é consistente com a interpretação simples, baseada nos efeitos da força de Lorentz e na condução por uma única banda.



**Figura 2.21** – Magnetorresistência longitudinal em função da oxigenação para monocristais de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Figura adaptada da referência [78].

## *CAPÍTULO 3 – Técnicas Experimentais e Caracterização das Amostras*

Para um estudo sistemático do efeito Hall e da magnetorresistência em supercondutores de alta temperatura crítica é de fundamental importância realizar as medidas em amostras de boa qualidade. O supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) é composto por diversos elementos químicos que estão distribuídos segundo uma estrutura cristalina complexa, o que o torna suscetível a defeitos extrínsecos devidos à forma de preparo das amostras. Por isso, no intuito de analisar amostras com menor incidência de defeitos, ou, pelo menos, defeitos relativamente bem conhecidos, optou-se por estudar as propriedades de magnetotransporte em filmes finos epitaxiais. Esse tipo de amostra é muito conveniente para medidas de efeito Hall e de propriedades de transporte elétrico em geral. Porém, o processamento de filmes finos requer equipamentos específicos e técnicas rebuscadas que asseverem a qualidade do material e, assim, a estabilidade das propriedades supercondutoras do composto. Com isso, fez-se necessário a colaboração com um grupo que desenvolveu uma técnica apurada no preparo deste tipo de amostras. Os filmes finos epitaxiais de YBCO utilizados para o desenvolvimento deste trabalho possuem aproximadamente uma espessura média de 275 nm, e foram preparados nas instalações do Grupo de Materiais Supercondutores do Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Espanha, sob a coordenação e supervisão de Xavier Obradors e Teresa Puig, colaboradores do presente estudo.

Para este trabalho foram realizadas medidas de resistividade elétrica e efeito Hall e magnetorresistência em filmes finos de YBCO com diferentes concentrações de oxigenação, obtidas a partir de implantação de oxigênio e desoxigenação das amostras. Também foram feitas medidas em amostras implantadas com zinco.

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais para preparação e caracterização das amostras, bem como os procedimentos para realização de medidas de acordo com o equipamento utilizado.

É conveniente ressaltar também que fez parte deste trabalho um estágio realizado durante um mês no Grupo de Materiais Supercondutores do Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Espanha, sob a supervisão de T. Puig. Este estágio teve como propósito o estudo e aprendizagem das técnicas empregadas para o processamento e pré-caracterização das amostras de filmes finos de YBCO, bem como a confecção da maioria das amostras estudadas nesta Tese.

### 3.1 – PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS DE YBCO

Para a preparação dos filmes finos de YBCO é utilizada a técnica de deposição de solução química, que consiste em aplicar o método de decomposição metal-orgânica via trifluoracetato - TFA [81]. A realização da síntese do YBCO consiste na utilização de uma solução química baseada em trifluoracetato de Y, Ba e Cu nas condições estequiométricas corretas [81]. Utiliza-se a técnica de *spin-coating* após a deposição em fase líquida do composto sobre um substrato de  $\text{LaAlO}_3$ , com dimensões de 5x5 mm. Nesta etapa tem-se a garantia de uma distribuição uniforme da solução sobre o substrato. A uniformidade é obtida com o processo de *spin-coating*. Nesta etapa o conjunto da amostra, ou seja, o substrato+solução, é rotacionado com em uma velocidade de 6000 rpm durante dois minutos. A figura 3.1 ilustra esta etapa da preparação dos filmes finos supercondutores de YBCO [82].



**Figura 3.1** – Técnica de *spin coating*: após ser depositada a solução sobre o substrato, realiza-se a rotação do conjunto substrato+solução na velocidade de 6000 rpm durante dois minutos[82].

Na seqüência, realiza-se um processo de pirólise, que consiste em submeter a amostra a um tratamento térmico de baixa temperatura, 310 °C, durante trinta minutos. Nesta etapa deve-se atentar para as perfeitas condições na estabilidade da temperatura do tratamento térmico e do fluxo de oxigênio durante o processo, para assegurar que todos os componentes orgânicos presentes na solução sejam eliminados. Após, inicia-se o procedimento que corresponde à fase de crescimento epitaxial do filme fino, onde então a amostra é levada a um segundo tratamento térmico na temperatura de 810 °C, em uma atmosfera úmida de nitrogênio e oxigênio, durante um período de 4 horas. Para se obter a estrutura ortorrômbica do composto YBCO supercondutor, a amostra é levada lentamente a uma temperatura de 450 °C, na qual é realizada a etapa de oxigenação, por 4 horas [82]. Todos os procedimentos térmicos são muito bem controlados a fim de garantir a qualidade da amostra.

Ao final do processo, as amostras obtidas apresentam características muito semelhantes quanto ao aspecto superficial, espessura e tamanho.

## **3.2 – AMOSTRAS ESTUDADAS**

### **3.2.1 – a) Amostras *Standard* (filmes finos tais como preparados)**

Os filmes finos estudados nesse trabalho foram preparados no Laboratório do Grupo de Materiais Supercondutores do Institut de Ciència de Materials de Barcelona, segundo as condições e rotas experimentais descritas no tópico anterior.

Previamente, foram avaliadas as propriedades estruturais e morfológicas de sete amostras *standard*, denominadas como: Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, Y6 e Y7. Nestas amostras foram feitas caracterizações com microscopia ótica, microscopia eletrônica e difração de raios X. Posteriormente foram realizados estudos de resistividade elétrica, efeito Hall e magnetorresistência.

### **3.2.2 – b) Amostras Dopadas**

Foram selecionadas quatro amostras *standard* com o objetivo de estudar a influência da concentração de oxigênio nos filmes finos supercondutores, a qual é responsável pela dopagem com portadores de carga tipo lacuna no YBCO. Esse processo foi realizado através de implantação iônica de oxigênio e através de desoxigenação por tratamento térmico. Efeitos de impureza (e de dopagem) também foram estudados através da implantação iônica de Zn em uma das amostras. O processamento destas amostras será descrito detalhadamente nos tópicos a seguir.

### 3.3 – PROCESSO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA

O processo de implantação iônica é amplamente utilizado para modificação, funcionalização, fabricação e caracterização de materiais. Nessa técnica, os átomos a serem implantados passam por um processo de ionização, e são submetidos à aceleração através de um forte campo elétrico. Um feixe de íons em alta velocidade é lançado contra uma amostra alvo na qual penetram, transferindo sua energia para o sólido e originando modificações nas propriedades da região próxima da superfície.

Dentre as inúmeras aplicações da implantação iônica, pode-se destacar a técnica de dopagem de materiais e a formação de defeitos na estrutura cristalina do sólido pelo processo físico de desaceleração dos íons [83].

O processo de dopagem das amostras supercondutoras possibilita induzir tanto modificações estruturais como eletrônicas. A dopagem pode ser realizada sob a forma de adição de impurezas, fazendo, por exemplo, com que o sistema apresente uma sensível alteração na concentração de portadores de carga móveis, afetando diretamente as propriedades elétricas e magnéticas. A dopagem de amostras a partir da implantação de íons pode ser feita de maneira muito precisa e sob condições bem controladas.

Na amostra alvo, a região onde se realiza a implantação é previamente determinada e isolada com máscaras, afim de que sejam minimizadas as possibilidades de efeitos de borda. Dentre os parâmetros de irradiação, destacam-se: a energia cinética dos íons, a fluência ou dose (que está diretamente ligada com o valor numérico de íons implantados por unidade de área do material), a corrente (intensidade) do feixe de íons, a temperatura e propriedades do alvo, entre outras.

Neste trabalho, duas amostras foram submetidas ao processo de implantação iônica: Y3 e Y6.

Na amostra Y3 foram realizadas as implantações de oxigênio em três processos subsequentes e cumulativos, com objetivo de se obter amostras superdopadas, ou seja, com concentrações de oxigênio acima do valor ótimo. As implantações foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica no Instituto de Física – UFRGS, em Porto Alegre, utilizando-se um implantador que atinge energias de 500 KeV para íons com carga  $+e$ . A fluência empregada, energia e corrente aplicada nas implantações na amostra Y3 foram  $3 \times 10^{15}$  íon/cm<sup>2</sup>, 150 KeV e 50 nA, respectivamente. De acordo com o código TRIM [84], a distribuição dos íons de oxigênio implantados apresenta um perfil Gaussiano centrado no meio da espessura do filme [85].

A fluência utilizada para a implantação foi escolhida de modo a produzir um acréscimo nominal de  $\Delta\delta = 0,02$  na concentração de íons de oxigênio no filme YBCO, em cada processo. O valor de fluência foi o mesmo nos três processos de implantação. Depois de feitas as implantações, a amostra Y3 foi renomeada como Y3-io1, Y3-io2 e Y3-io3, ordenadas de acordo com o número de irradiações com oxigênio cumulativas às quais a amostra original foi submetida.

Em outra etapa, foram realizados dois processos de implantação subsequentes e cumulativos com íons de Zn na amostra Y6. O objetivo inicial foi o de produzir desordem e eventuais alterações nas propriedades eletrônicas do YBCO. No primeiro procedimento de implantação de Zn a fluência, energia e corrente aplicada foram  $3,45 \times 10^{15}$  íon/cm<sup>2</sup>, 400 KeV e 50 nA, respectivamente. Para o segundo processo de implantação foi utilizada a fluência de  $7,2 \times 10^{15}$  íon/cm<sup>2</sup>, e as mesmas taxas de energia e corrente da primeira implantação. Após a irradiação, a amostra foi renomeada como Y6-iz1 e Y6-iz2, correspondente à primeira e segunda implantação com zinco, respectivamente.

É importante ressaltar que medidas de magnetotransporte, bem como as caracterizações por microscopia ótica, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em cada um dos estados implantados das amostras Y3 e Y6.

### 3.4 - PROCESSO DE DESOXIGENAÇÃO

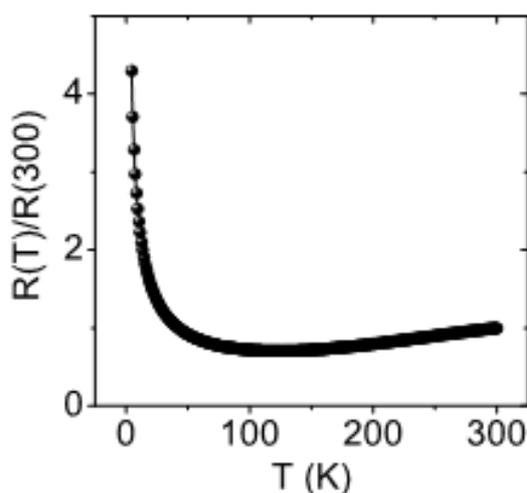
Para retirar o oxigênio dos filmes finos foi empregada a técnica de desoxigenação por aquecimento. As amostras foram levadas ao forno, sob condições bem controladas de temperatura, por pequenos intervalos de tempo. O procedimento usado garante a retirada do oxigênio da amostra em função da temperatura e do tempo utilizados no tratamento térmico. Como a amostra de filme fino é pouco espessa, da ordem de 275 nm, o seu aquecimento, mesmo que realizado em baixas temperaturas e em pressão atmosférica, é suficiente para produzir uma desoxigenação razoavelmente uniforme.

Foi realizado o procedimento de desoxigenação nas seguintes amostras: Y3, Y5 e Y7. As amostras Y5 e Y7 foram submetidas à desoxigenação quando se encontravam no estado inicial, tais como preparadas. Já a amostra Y3 foi submetida ao procedimento de desoxigenação após passar pelos três processos de implantação de oxigênio conforme descrito no tópico anterior. Esta amostra foi então submetida a quatro procedimentos de desoxigenação por aquecimento. As sequências foram realizadas nas seguintes temperaturas: 160 °C, 180 °C, 200 °C e 240 °C, com tempo de recozimento de 10 minutos.

Após cada etapa de desoxigenação foram realizadas medidas e análises tal como no caso das implantações. Os estados desoxigenados da amostra Y3 são nomeados Y3-d4, Y3-d5, Y3-d6 e Y3-d7, sendo que a letra *d* remete ao processo de desoxigenação em que a amostra foi submetida.

A amostra Y5 foi submetida a quatro processos subsequentes de desoxigenação. Na primeira etapa, a amostra foi submetida à temperatura de 120 °C durante 10 minutos, em ar; após esse tempo, foi retirada do forno e rapidamente resfriada até a temperatura ambiente. O segundo e o terceiro processo de desoxigenação foram realizados na mesma temperatura: 180 °C, por 10 minutos. A quarta e última etapa de desoxigenação foi feita na temperatura de 260 °C. Os estados desoxigenados foram rotulados como Y5-d1, Y5-d2, Y5-d3 e Y5-d4. A amostra Y5 foi caracterizada por raios-X e estudada com medidas de magnetotransporte nos diferentes estados.

A amostra Y7, previamente caracterizada em condições de ótima oxigenação, passou por uma etapa de aquecimento, durante a qual permaneceu por 1 hora em uma temperatura de 450 °C, sem fluxo de oxigênio. Para melhor caracterizar essa amostra em função da concentração de oxigênio no estado pós-recozimento, foi necessário reunir dados e informações presentes na literatura [86], dentre os quais está o resultado de resistência normalizada para uma amostra de filme fino de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com  $\delta = 0,66$ , mostrado na figura 3.2 [86].



**Figura 3.2** – Resistência normalizada em função da temperatura para uma amostra de filme fino de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  onde  $\delta = 0,66$ . Figura adaptada da referência [86].

A relação e nomenclatura das amostras estudadas nesse trabalho, incluindo os estados resultantes de implantação e desoxigenação, são apresentadas na tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Características dos filmes finos de YBCO estudados nesse trabalho

<b>Amostra</b>	<b>Processamento</b>
Y1	Amostra <i>Standard</i>
Y2	Amostra <i>Standard</i>
Y3	Amostra <i>Standard</i>
Y3-io1	<b>1ª Implantação O</b>
Y3-io2	<b>2ª Implantação O</b>
Y3-io3	<b>3ª Implantação O</b>
Y3-d4	<b>1ª Desoxigenação – 160°C</b>
Y3-d5	<b>2ª Desoxigenação – 180°C</b>
Y3-d6	<b>3ª Desoxigenação – 200°C</b>
Y3-d7	<b>4ª Desoxigenação – 240°C</b>
Y4	Amostra <i>Standard</i>
Y5	Amostra <i>Standard</i>
Y5-d1	<b>1ª Desoxigenação – 120°C</b>
Y5-d2	<b>2ª Desoxigenação – 180°C</b>
Y5-d3	<b>3ª Desoxigenação – 180°C</b>
Y5-d4	<b>4ª Desoxigenação – 260°C</b>
Y6	Amostra <i>Standard</i>
Y6-iz1	<b>1ª Implantação Zn</b>
Y6-iz2	<b>2ª Implantação Zn</b>
Y7	Amostra <i>Standard</i>
Y7-d1	<b>1ª Desoxigenação – 450°C</b>

### 3.5 – CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS: TÉCNICAS DE ANÁLISE

#### 3.5.1 – Difração de Raios-X

Para investigar de forma mais detalhada a variação da concentração de oxigênio nas amostras é necessário utilizar técnicas precisas de análise como, por exemplo, difração de raios-X. Essa técnica permite caracterizar cristalograficamente os filmes finos de YBCO e obter uma boa estimativa do conteúdo de oxigênio através dos parâmetros de rede na orientação do eixo-*c* da estrutura cristalina, ou seja, estudam-se as linhas (001) observadas nos difratogramas registrados quando o feixe de raios-X incide sobre a superfície dos filmes [87].

Os difratogramas dos filmes finos em todos seus estados foram obtidos no difratômetro Siemens – D500 do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS). O equipamento operou na geometria Bragg-Brentano na janela angular de 20° a 80°, com passo de 0,02° e tempo de integração de 4 s. A varredura contínua  $\theta$ - $2\theta$  foi orientada

com relação ao eixo- $c$ , que é perpendicular ao plano dos filmes. A radiação utilizada foi  $\text{CuK}\alpha$  [88].

Além das linhas (001) foram identificados picos correspondentes ao substrato usado para crescimento e suporte dos filmes finos ( $\text{LaAlO}_3$ ).

Supondo que a estrutura cristalina do YBCO é ortorrômbica, para o cálculo do parâmetro de rede  $c$  do sistema, foram utilizadas duas equações:

a lei de Bragg:

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

e a equação para a simetria ortorrômbica:

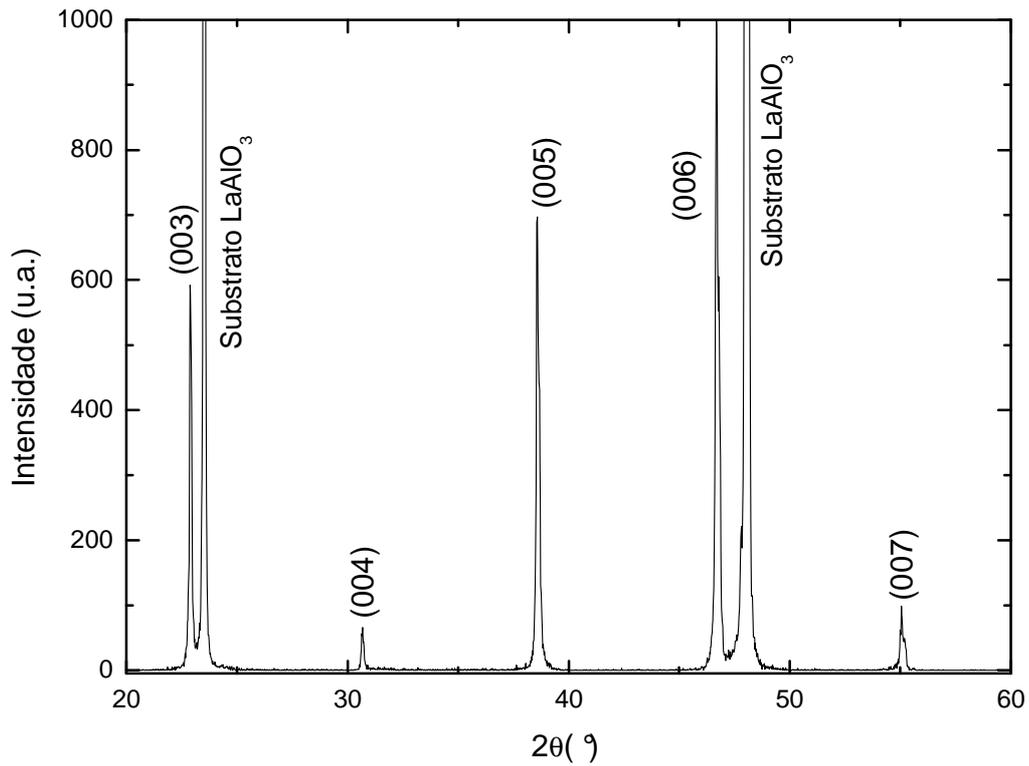
$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.2)$$

Na geometria de incidência dos raios-X sobre o plano do filme (plano  $ab$ ), a equação (3.2) fica simplificada como:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.3)$$

Na equação (3.1)  $n = 1$ ,  $d$  é a distância interplanar,  $\lambda$  é o comprimento de onda incidente (raios-X),  $\theta$  é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e o plano do filme. Na equação (3.2)  $a$ ,  $b$  e  $c$  são os parâmetros de rede, e  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller.

Na figura 3.3 é apresentado, como exemplo, um dos difratogramas obtidos para a amostra Y3. O difratograma de raios-X (DRX), apresenta picos (001) característicos de uma estrutura cristalina bem organizada, como previsto para um filme fino epitaxial de YBCO. Os índices de Miller,  $l$ , foram identificados e indexados com base em dados reportados na literatura [89], assim como também foram identificados dois picos que correspondem ao substrato ( $\text{LaAlO}_3$ ).



*Figura 3.3 – Difratoograma de raios-x indexado da amostra Y3*

Na tabela 3.2 são apresentados os valores do parâmetro de rede  $c$  obtidos das análises de raios-X para a maioria das amostras estudadas nesse trabalho. Tais valores estão dentro da expectativa para este parâmetro, segundo os resultados reportados na literatura [87].

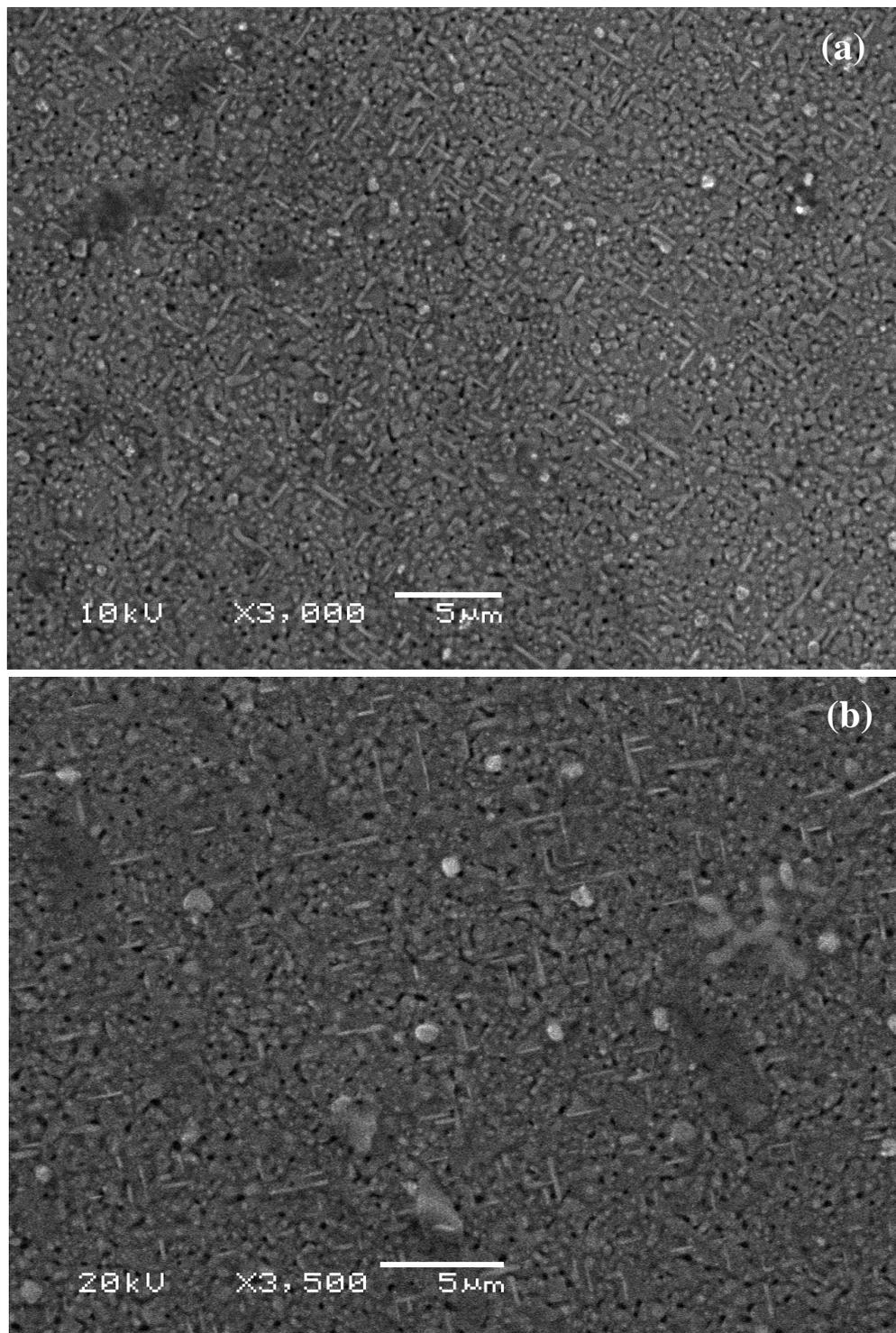
**Tabela 3.2** – Parâmetros de rede  $c$  das amostras estudadas, obtidos através das análises de raios-X obtidos a partir da equação (3.3).

Amostra	$c$ (Å)
Y1	$11,656 \pm 0,004$
Y2	$11,646 \pm 0,012$
Y3	$11,663 \pm 0,010$
Y3-io1	$11,660 \pm 0,004$
Y3-io2	$11,654 \pm 0,021$
Y3-io3	----
Y3-d4	$11,664 \pm 0,003$
Y3-d5	$11,670 \pm 0,023$
Y3-d6	----
Y3-d7	$11,714 \pm 0,004$
Y4	$11,659 \pm 0,010$
Y5	$11,645 \pm 0,013$
Y5-d1	----
Y5-d2	----
Y5-d3	$11,669 \pm 0,004$
Y5-d4	$11,753 \pm 0,037$
Y6	$11,665 \pm 0,002$
Y6-iz1	$11,655 \pm 0,013$
Y6-iz2	$11,654 \pm 0,010$
Y7	----
Y7-d1	----

### 3.5.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Ótica

A análise da topologia superficial de regiões pré-determinadas das amostras foi feita com auxílio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens de microscopia foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS), utilizando-se um microscópio eletrônico JEOL JSM6060. Para este processo de análise, as amostras não passaram pela etapa de recobrimento metálico, tendo em vista que posteriormente seriam submetidas aos diversos processos de implantação e desoxigenação. Por esse motivo houve dificuldade na obtenção do foco para se realizar as imagens em parte das amostras. No entanto, imagens foram adquiridas em número suficiente para se caracterizar a morfologia dos filmes finos crescidos pela técnica química empregada neste trabalho.

Na figura 3.4 são apresentadas duas imagens de MEV para a amostra Y3. A imagem (a) corresponde à amostra padrão Y3, e a imagem (b) corresponde à amostra no estado Y3-io1, subsequente ao primeiro processo de implantação.



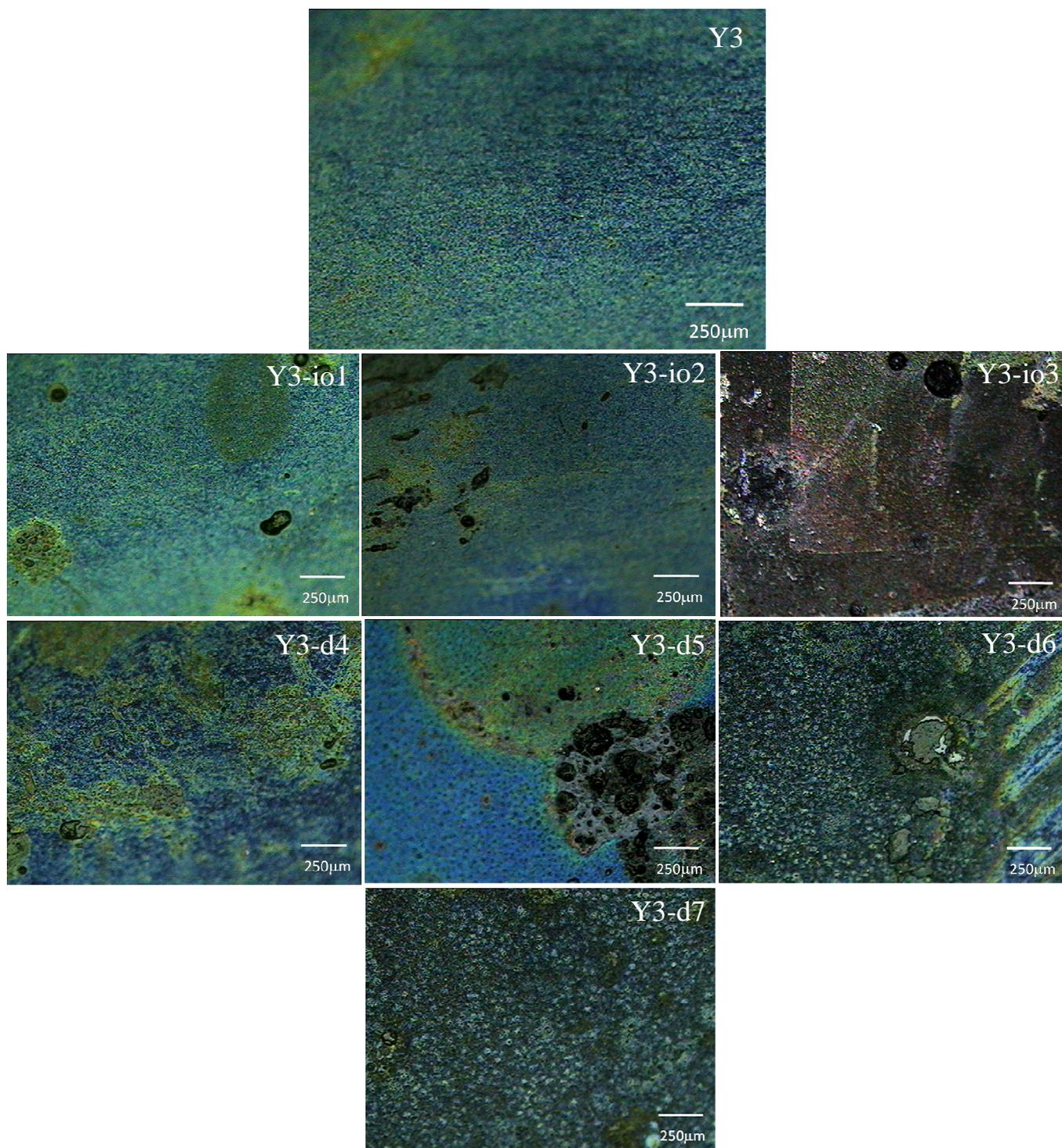
**Figura 3.4** – MEV para as amostras: (a) Y3 com aumento de 3000X e (b) Y3-io1 com aumento de 3500X.

Através dessas imagens é possível observar o acentuado caráter granular dos filmes estudados. É possível identificar a ocorrência de uma alta densidade de poros (regiões mais escuras). Observa-se também que uma fração significativa dos cristalitos cresce de tal modo que os planos Cu-O<sub>2</sub> estão orientados perpendicularmente ao plano do filme. Tais cristalitos têm a aparência de bastões que em geral estão dispostos em orientações que formam um ângulo relativo de 90°. Tais bastões são, em realidade, grãos orientados segundo o plano *ab*, e alcançam tamanhos de até 3 μm nesta orientação. Os demais grãos (a grande maioria deles) são orientados de modo que o eixo-*c* é perpendicular ao plano do filme. Tais grãos são, em geral, sub-micrométricos, alcançando em alguns casos tamanho da ordem de 1μm. A porosidade é fortemente correlacionada com a incidência de grãos crescidos segundo o plano *ab*. A microgranularidade dos filmes finos de YBCO preparados por técnica química foi reportada por T. Puig et al. [90].

Para a observação da superfície das amostras foram também feitas imagens de microscopia ótica. As medidas foram realizadas no Laboratório de Resistividade da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (IF-UFRGS), utilizando-se um microscópio Olympus, modelo BX 51, com lentes oculares que permitem um aumento de 20 vezes e objetivas com aumentos de 2 a 100 vezes.

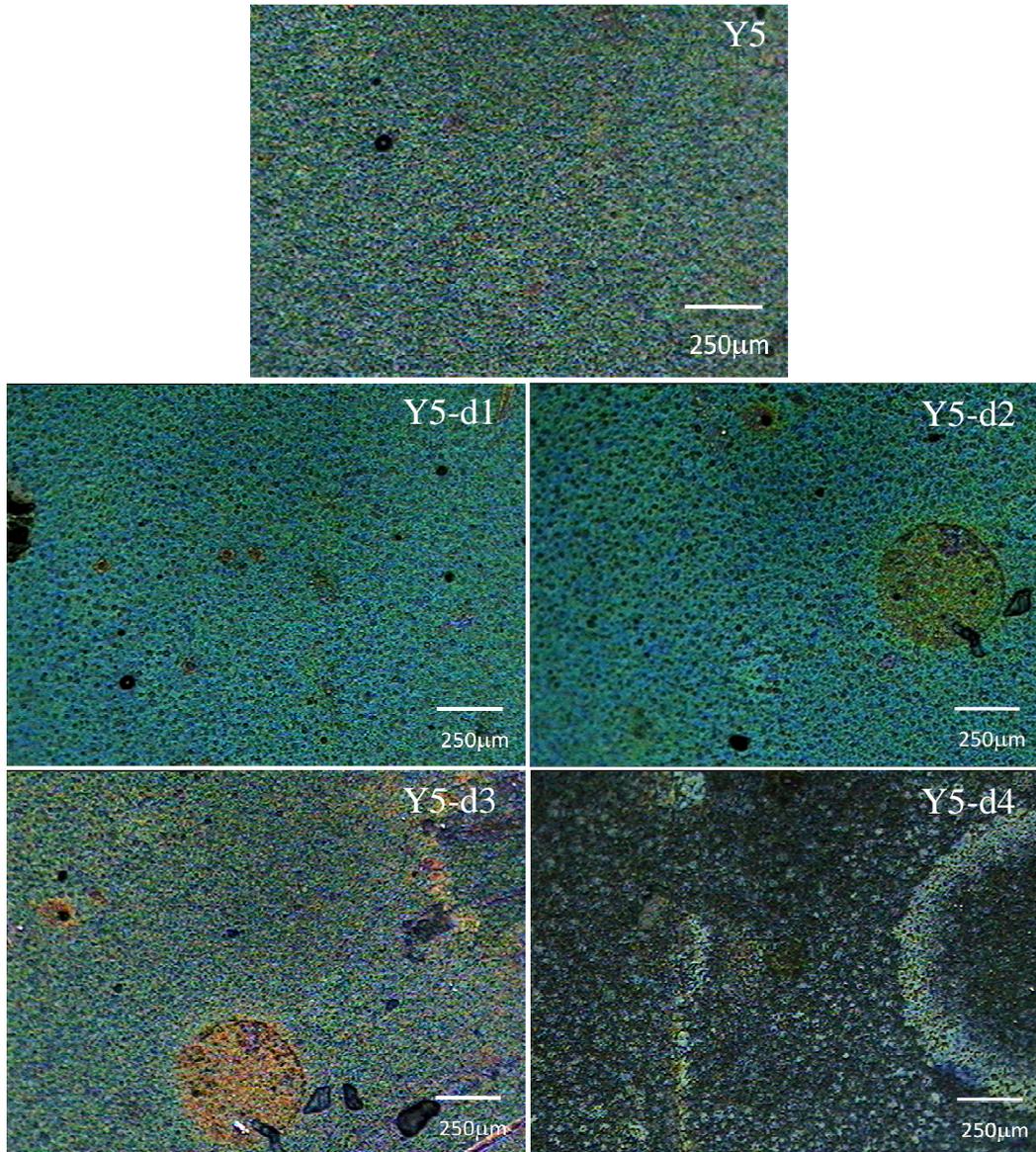
Para caracterizar a topologia superficial das amostras a partir da variação da oxigenação foram feitas imagens nas amostras *standard* e, subsequentemente, após cada processo de implantação ou desoxigenação. Imagens representativas obtidas por microscopia ótica estão apresentadas nas figuras 3.5 e 3.6.

Na figura 3.5 são apresentadas as imagens de microscopia ótica, com aumento de 20 vezes, para a amostra Y3 padrão e a amostra após os subseqüentes processos de implantação e desoxigenação. A amostra padrão exibe um caráter granular, porém homogêneo. Após processos de implantação surgiram algumas manchas superficiais na amostra, que se intensificaram após o primeiro processo de desoxigenação (Y3-d4). É importante ressaltar que os procedimentos de desoxigenação aos quais a amostra foi submetida envolveram variações de temperatura, que afetou de maneira muito significativa a superfície da amostra, como pode ser observado nas imagens da figura 3.5 para os estados Y3-d5, Y3-d6 e Y3-d7.



**Figura 3.5** – Imagens de microscopia ótica para a amostra Y3 no estado original e nos estados derivados dos processos subsequentes de implantação e desoxigenação.

Na figura 3.6 têm-se imagens de microscopia ótica para a amostra padrão Y5 e as imagens correspondentes aos estados subsequentes após os processos de desoxigenação por aquecimento. Essas imagens apresentam as superfícies da amostra em diferentes estados, com ampliação de 20 vezes.



**Figura 3.6** – Imagens de microscopia ótica para a amostra Y5 padrão e após os subsequentes processos de desoxigenação.

A superfície da amostra Y5 apresenta um comportamento fortemente granular com grande incidência de poros. Após os processos de desoxigenação por recozimento, a amostra passou a apresentar formação de ilhas com coloração amarelada, como pode ser observado nas imagens. Essa característica também foi observada nas amostras Y3 após os processos de desoxigenação.

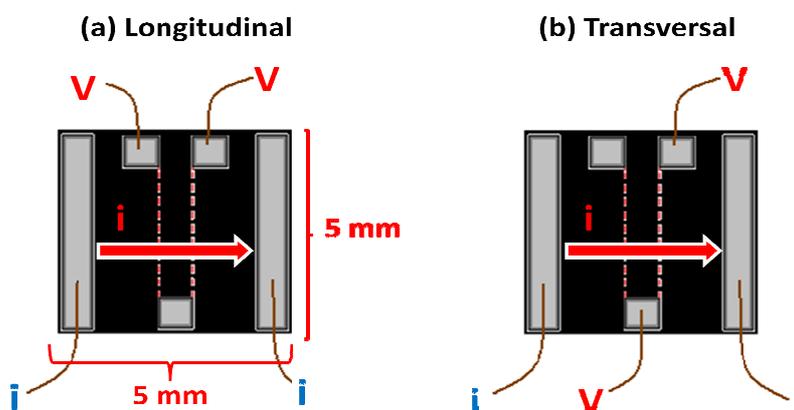
### 3.5.3 - Técnicas de Medidas Utilizadas

Os experimentos de resistividade elétrica, efeito Hall e magnetorresistência são procedimentos muito semelhantes tanto na preparação das amostras, como no sistema de medidas utilizado, que é o mesmo para as três propriedades de transporte investigadas. Medidas auxiliares de magnetização também foram realizadas. Nas próximas seções serão feitas descrições das técnicas experimentais utilizadas na preparação das amostras e dos equipamentos empregados nas medidas de magneto-transporte e magnetização.

#### 3.5.3.1 - Preparação das Amostras para Medidas de Magnetotransporte

A preparação de uma amostra supercondutora para medidas de magnetotransporte envolve a etapa de deposição de contatos elétricos. Os contatos elétricos foram obtidos a partir da deposição de prata sobre pequenas regiões regularmente dispostas na superfície da amostra. Em tais regiões são fixados também com cola prata os fios que permitem a conexão com os equipamentos necessários à realização das medidas, sendo dois fios para corrente elétrica e dois para tensão. Os contatos elétricos são considerados de boa qualidade quando a resistência de contato das amostras é de aproximadamente  $0,5 \Omega$ .

A deposição dos contatos elétricos foi realizada pela técnica de evaporação térmica [82]. Prata metálica é evaporada sobre a amostra, que é devidamente protegida por uma máscara que possui a configuração desejada para os contatos. Nos filmes finos de YBCO foi utilizada a configuração de contatos mostrada na figura 3.7.



**Figura 3.7-** Disposição dos contatos elétricos para medidas de magnetotransporte destacando-se as configurações para medidas de tensão longitudinal (a) e tensão transversal (b). As dimensões laterais da amostra são 5x5 mm.

Nesta configuração, as tiras de prata nas extremidades da amostra correspondem aos contatos elétricos para entrada e saída de corrente elétrica, e os três pontos centrais são os contatos de voltagem, que permitem duas configurações de medida: longitudinal e transversal, conforme destacado na figura 3.7.

Posteriormente à etapa da evaporação dos contatos elétricos, estes passaram por um processo de cura, com o objetivo de se otimizar a aderência da prata sobre a amostra supercondutora. Nessa etapa, a amostra com contatos é submetida a um tratamento térmico à temperatura de 450 °C, durante 1 hora, em fluxo contínuo e bem controlado de oxigênio de 0,17 g/min.

A última etapa no preparo das amostras para medidas de magnetotransporte corresponde à deposição de fios de ouro que são fixados sobre os contatos elétricos com cola prata. Estes fios têm a função de estabelecer as ligações elétricas da amostra com os equipamentos de medida.

### 3.5.3.2 – Equipamentos de Medidas

#### a) – Medidas Magnéticas

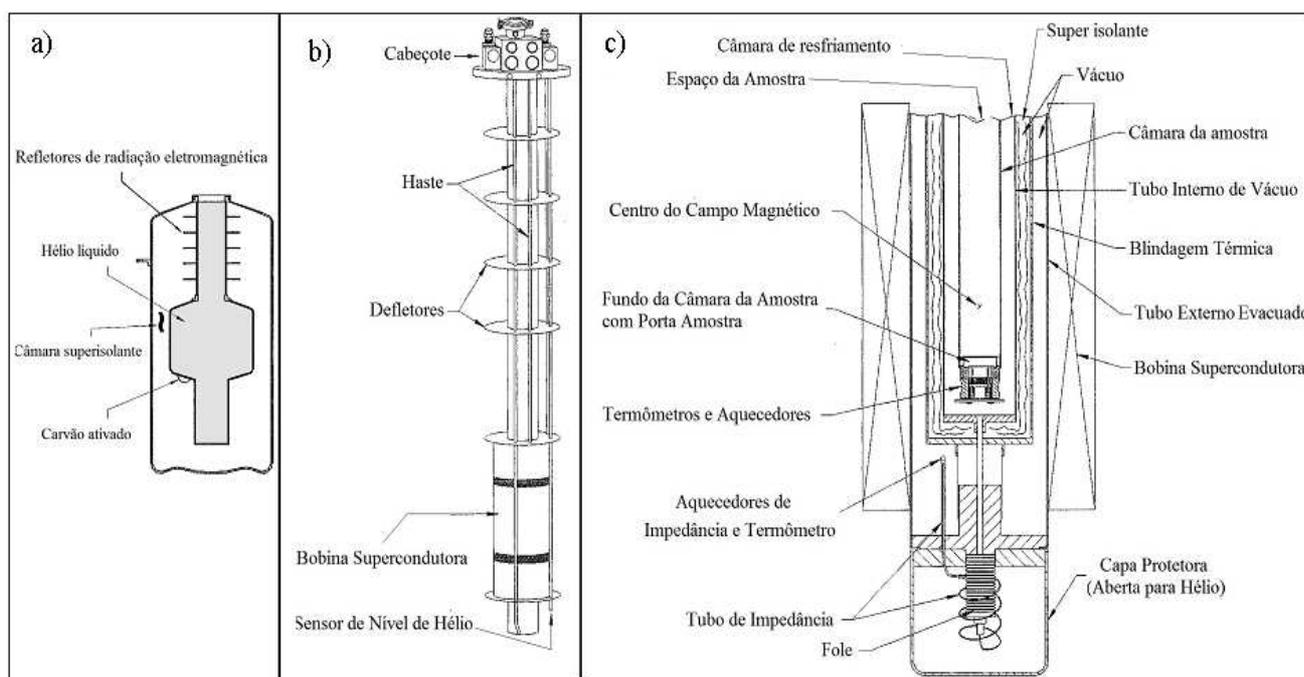
Para melhor caracterizar os filmes finos de YBCO estudados neste trabalho, medidas de magnetização foram realizadas em algumas amostras. Dentre as amostras estudadas apenas duas passaram por medidas magnéticas. Estas medidas foram realizadas antes que fios de ouro fossem fixados aos contatos elétricos. Para minimizar efeitos desmagnetizantes, o campo magnético foi aplicado paralelamente ao plano dos filmes. Nas medidas de magnetização foi utilizado um magnetômetro de SQUID (*Superconductor Quantum Interferometer Device*), modelo MPMS – DC (*Magnetic Properties Measurements System*) desenvolvido pela empresa Quantum Design<sup>®</sup>. Nesse equipamento o campo magnético é gerado por um eletroímã supercondutor. O momento magnético da amostra é obtido através da variação do fluxo magnético que é provocada pela sua excursão através de um gradiômetro de 2° grau. A corrente induzida no gradiômetro gera um pequeno campo magnético numa bobina em forma de espiral. Este campo magnético é detectado pelo sensor SQUID. Mediante um algoritmo apropriado, este sinal é transformado no momento magnético da amostra.

O magnetômetro de SQUID permite aplicação de campos magnéticos entre  $\pm 50$  kOe. A temperatura pode variar entre 2 K e 400 K. Devido à alta sensibilidade, o magnetômetro pode detectar momentos magnéticos com a precisão de  $5 \times 10^{-9}$  emu, num caso ideal [91].

As medidas de magnetização realizadas no magnetômetro de SQUID foram feitas com opção de transporte denominada DC, que possibilita medir o momento magnético da amostra pela técnica de extração.

### b) Medidas de Magnetotransporte

Os principais experimentos realizados nesse trabalho são referentes às medidas de magnetotransporte, que consistem em medidas de resistividade elétrica, magnetorresistência e efeito Hall. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Resistividade do Instituto de Física da UFRGS, em uma plataforma PPMS (*Physical Properties Measurements System*), desenvolvido pela empresa Quantum Design<sup>®</sup>. O equipamento opera em um intervalo de temperaturas entre 2 K e 400 K e possibilita a aplicação de campos magnéticos entre -90 kOe e +90 kOe. A estação de medidas PPMS, de maneira geral, é composta por três partes principais: a criogenia, a eletrônica e os módulos opcionais. O sistema criogênico é formado por um criostato super isolado para armazenamento de *He* líquido, que contém também o magneto supercondutor, o sistema de termometria e a câmara da amostra. Esta estrutura básica está ilustrada na figura 3.9, onde em (a) é representado um corte transversal no *dewar*, que possui cinco refletores de radiação eletromagnética no pescoço, um reservatório de *He* líquido com capacidade de 30 litros, um depósito de carvão ativado e uma câmara evacuada revestida com uma camada superisolante. Em (b) e (c) são ilustrados a sonda do PPMS e um corte transversal na região da bobina supercondutora e câmara da amostra [91].

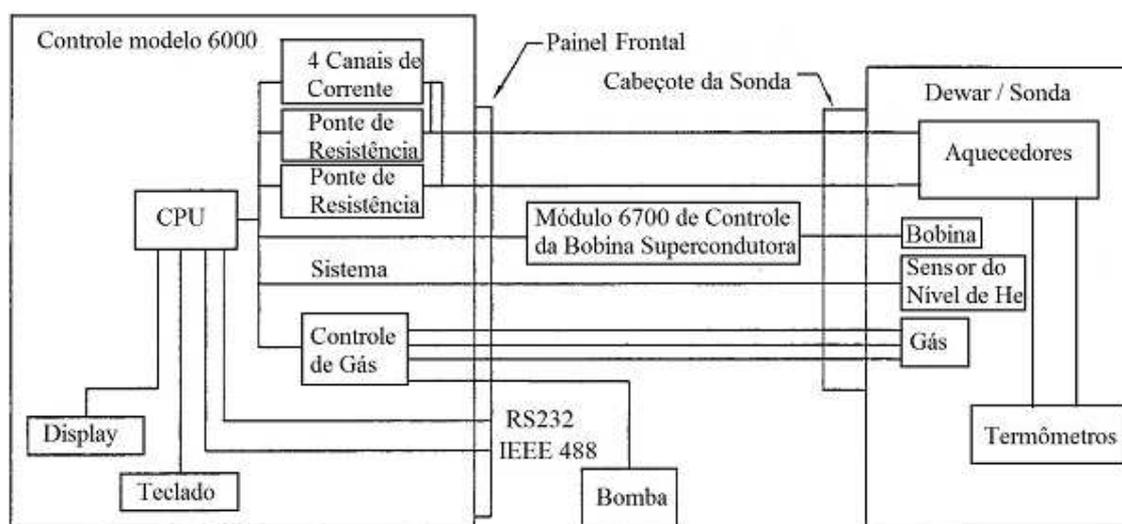


**Figura 3.9** – Representação esquemática de alguns componentes do PPMS: a) corte transversal do dewar; b) estrutura interna com os principais componentes da sonda; c) corte transversal da região da bobina supercondutora e porta amostras [91].

A base eletrônica é formada pelo módulo 6000, responsável por gerenciar todas as ações necessárias para o funcionamento da plataforma PPMS, dentre as quais se destacam: i) controle dos sensores de temperatura para aquecimento e resfriamento da amostra, ii) controle do sensor do nível de *He* líquido, iii) chave do fluxo de gás, iv) chave do fluxo de ar e v) sistema de vácuo. O controle da fonte de corrente para a bobina supercondutora é realizado pelo módulo 6700. A figura 3.10 contém uma representação esquemática do diagrama de blocos do PPMS mostrando os dispositivos gerenciados pelo módulo 6000 [91].

O módulo eletrônico do equipamento possui uma interface que opera mediante o uso do software *Multi-Vu*, produzido pelo fabricante, que controla todas as operações necessárias e envia instruções para o módulo 6000 via computador.

Para os experimentos com filmes finos de YBCO realizadas na plataforma PPMS utilizou-se o módulo de medidas de transporte AC, com corrente aplicada de 0,1 mA e frequência de 37 Hz.



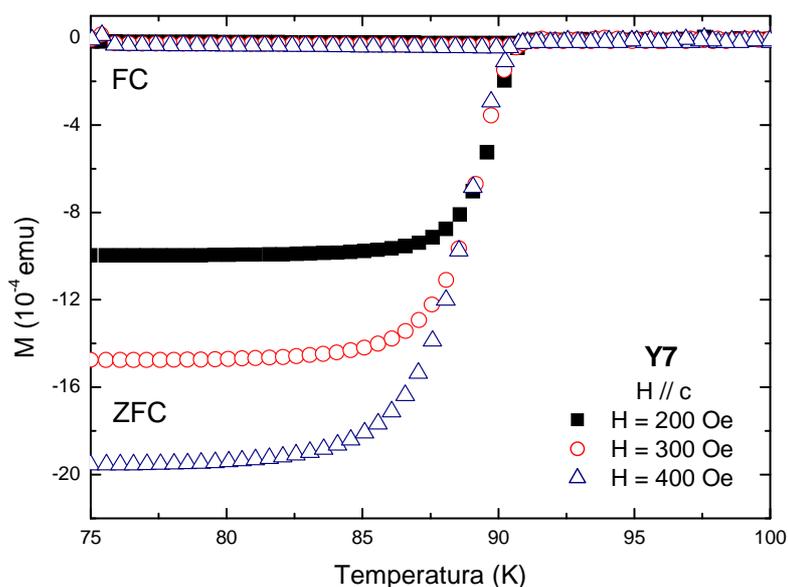
**Figura 3.10** – Representação esquemática do diagrama de blocos do PPMS [91].

### 3.6 – CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Neste trabalho foram realizadas medidas de magnetização segundo os procedimentos ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling).

A figura 3.11 exibe o resultado de uma caracterização rápida da amostra Y7, com  $\delta = 0,12$ . É apresentado o momento magnético em função da temperatura, obtido a partir de medidas FC e ZFC, para campos magnéticos aplicados de 200, 300 e 400 Oe. É possível observar que a amplitude do sinal diamagnético em baixa temperatura aumenta linearmente

com o aumento da magnitude do campo. Observa-se também que a transição supercondutora é relativamente larga e a saturação do sinal diamagnético somente é alcançada em temperaturas inferiores a 80 K. Observa-se ainda que a retenção do fluxo nas experiências FC é praticamente total, revelando que o *pinning* é bastante eficiente nos filmes na geometria estudada. O valor da temperatura crítica  $T_C$  referente às três curvas FC-ZFC é de aproximadamente 91,5 K, que está de acordo com as medidas elétricas, e corresponde a uma amostra de YBCO com oxigenação próxima ao valor ótimo.



**Figura 3.11** – Magnetização FC e ZFC em função da temperatura, em diferentes campos magnéticos, para a amostra Y7.

### 3.7– CARACTERIZAÇÃO COM A RESISTIVIDADE ELÉTRICA

#### 3.7.1 – Método de 4 Pontas

Para a caracterização resistiva das amostras de YBCO, foram feitas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura no equipamento PPMS, em campo magnético nulo e com diferentes campos magnéticos aplicados na geometria H//c (campo aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes).

Na primeira etapa da caracterização resistiva, foram utilizados os contatos elétricos na geometria longitudinal, conforme foi apresentado na figura 3.7. Para se obter uma boa medida é necessário que os contatos elétricos permaneçam estáveis durante os ciclos de temperatura, na ausência e na presença de campo magnético.

Como foi comentado na sessão 3.5.3.1, os dois contatos externos afixados na amostra são usados para a entrada e saída de corrente elétrica ( $i$ ), enquanto que nos dois contatos

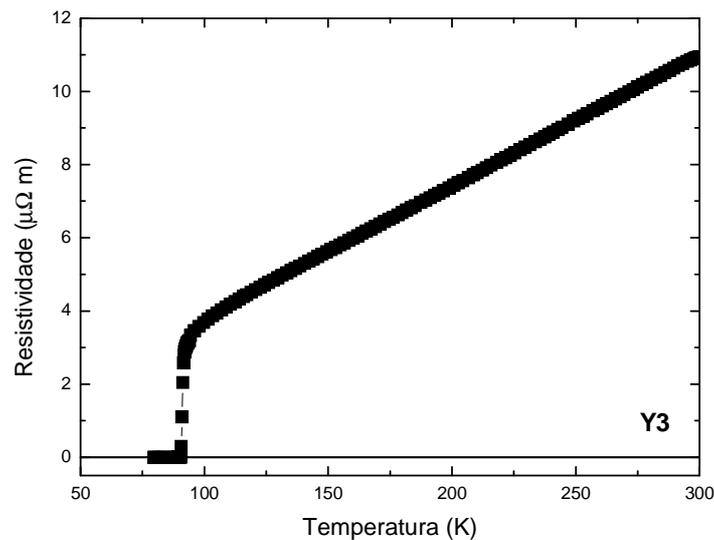
paralelos centrais mede-se a diferença de potencial ( $V$ ). Com isso, obtém-se a resistência elétrica  $R = V/i$ . Supondo que a secção transversal da amostra é constante, determinamos resistividade elétrica  $\rho$  através da expressão:

$$\rho = R \frac{LE}{D}. \quad (3.4)$$

Nesta equação  $L$  é a largura da amostra,  $E$  é sua espessura e  $D$  é a distância entre os contatos elétricos centrais correspondentes à diferença de potencial na geometria longitudinal.

As amostras estudadas nesse trabalho foram preparadas pela técnica TFA [40, 81, 92], e por isso possuem caráter granular, como foi mostrado através das imagens de microscopia eletrônica e ótica. Essa característica implica em transições resistivas mais largas quando comparadas àquelas obtidas em monocristais de boa qualidade.

Na figura 3.12 é apresentada uma curva típica representativa da resistividade longitudinal em função da temperatura ( $\rho$  versus  $T$ ) para a amostra Y3, em campo magnético nulo.

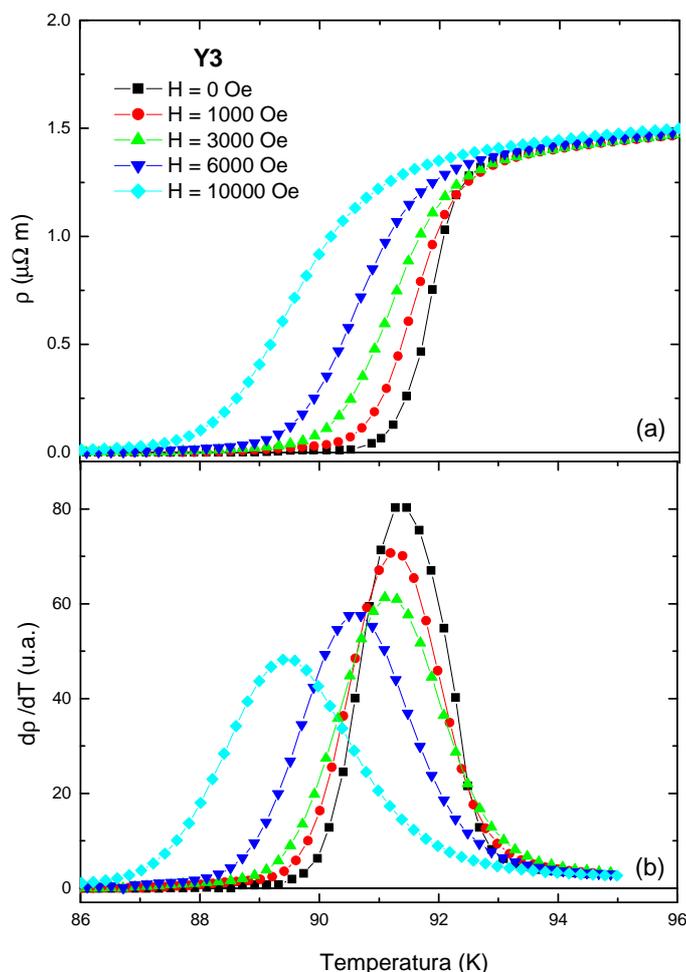


**Figura 3.12** – Curvas  $\rho$  versus  $T$  para a amostra Y3, em campo magnético nulo.

Essa curva ilustra o comportamento resistivo característico de amostras de YBCO supercondutor, desde a temperatura ambiente, 300 K, até a temperatura de 80 K, onde o sistema já se encontra no estado supercondutor. É possível observar que a resistividade apresenta um comportamento metálico em todo o intervalo de temperatura no estado normal, decrescendo de modo aproximadamente linear com a temperatura até temperaturas próximas a 100 K. Em temperaturas abaixo de 100 K há um desvio do comportamento linear da resistividade, que se torna bem mais acentuado em temperaturas próximas a  $T_C$ , quando então inicia a transição resistiva normal-supercondutor.

### 3.7.2 – Transição Resistiva

A transição do estado normal, resistivo, para o estado supercondutor pode ser visualizada na figura 3.13. Na figura 3.13 (a) é mostrada a resistividade em função da temperatura, nas proximidades da transição, e em (b) a derivada da resistividade em relação à temperatura, ambas para a amostra Y3, com diferentes campos magnéticos aplicados.

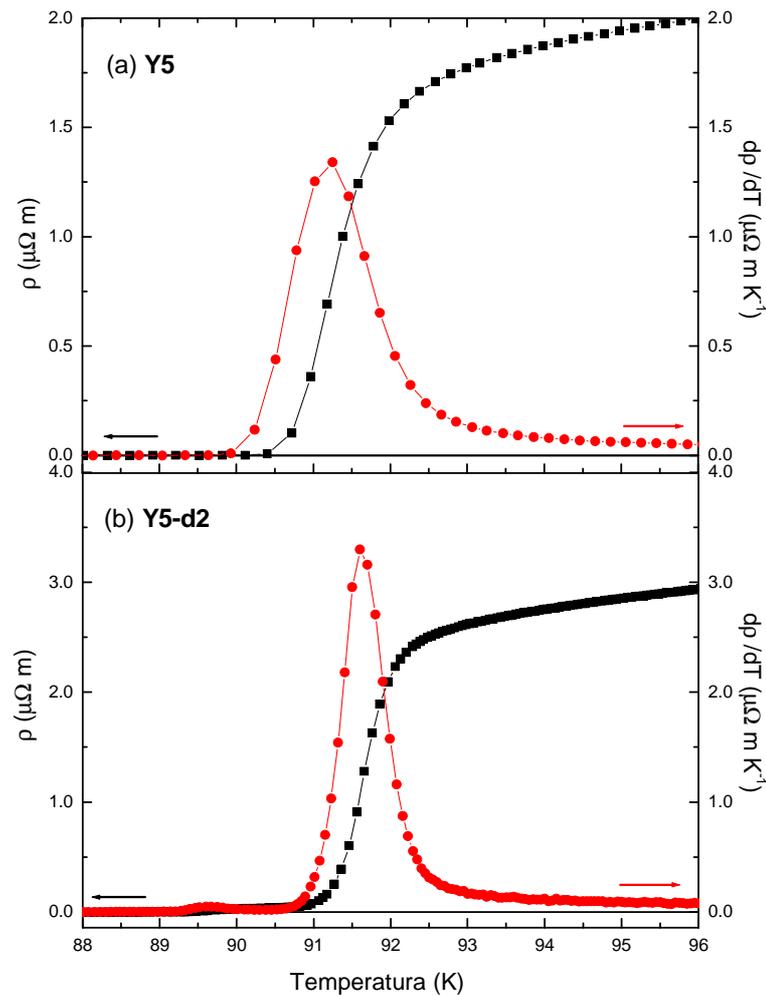


**Figura 3.13** – Curvas  $\rho$  versus  $T$  (a) e curvas  $d\rho/dT$  versus  $T$  (b) para a amostra Y3, com diversos campos magnéticos aplicados

Observa-se que a transição supercondutora inicia-se em uma temperatura de aproximadamente 92 K, muito próximo ao valor que foi obtido nas medidas de magnetização da amostra Y7 (figura 3.11). A transição resistiva ocorre em apenas uma etapa, mas é relativamente larga,  $\Delta T \approx 3$  K, o que é característico de filmes finos crescidos com a técnica de deposição química. Há uma diminuição no valor da temperatura crítica  $T_C$  e um alargamento da transição normal-supercondutora nas medidas de  $\rho$  em função da temperatura com campo magnético aplicado. O efeito da aplicação do campo é mais pronunciado na região próxima do estado de resistência nula, o que é melhor verificado nas curvas de

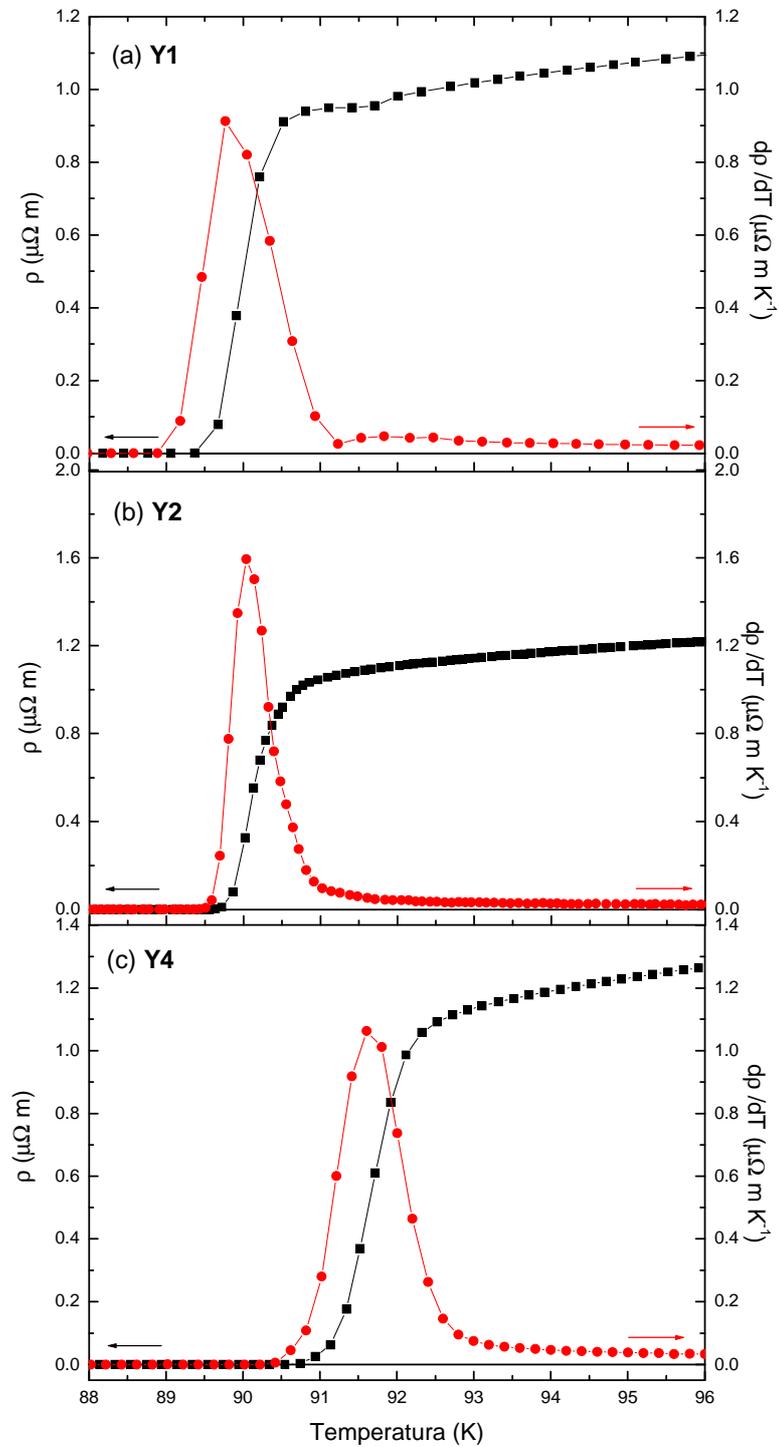
derivada da resistividade em função da temperatura,  $d\rho/dT$  mostradas na figura 3.13 (b). O máximo de  $d\rho/dT$  é considerado um bom critério para se estimar o valor de  $T_C$ , e é utilizado para a determinação dos valores da temperatura crítica estudadas nesse trabalho. Outro método empregado para a determinação de  $T_C$  baseia-se na análise de efeitos de flutuações termodinâmicas da condutividade elétrica, e será apresentado no capítulo 5.

Na figura 3.14 são apresentados alguns resultados representativos de  $\rho$  em função de  $T$  para a amostra *standard* Y5 e após dois processos desoxigenação dessa amostra. Essas curvas, assim como as apresentadas na figura 3.13, mostram uma transição resistiva bem definida. Os resultados de resistividade em função da temperatura para a amostra Y5 no estado de dopagem máxima e nos estados pós-desoxigenação foram muito semelhantes entre si. No estado Y5-d2 a transição de pareamento (máximo  $d\rho/dT$ ) é mais aguda, mas observa-se um sutil prolongamento da transição até cerca de 89 K. Além disso, o valor absoluto da resistividade na fase normal tende a aumentar com a desoxigenação.



**Figura 3.14** – Curvas  $\rho$  versus  $T$  e  $d\rho/dT$  versus  $T$  para as amostras Y5 (a) e Y5-d2(c), com campo magnético nulo.

Na figura 3.15 são apresentados os resultados da resistividade elétrica em função da temperatura, e em campo magnético nulo, para as amostras padrão Y1, Y2 e Y4, e as respectivas curvas  $d\rho/dT$ .



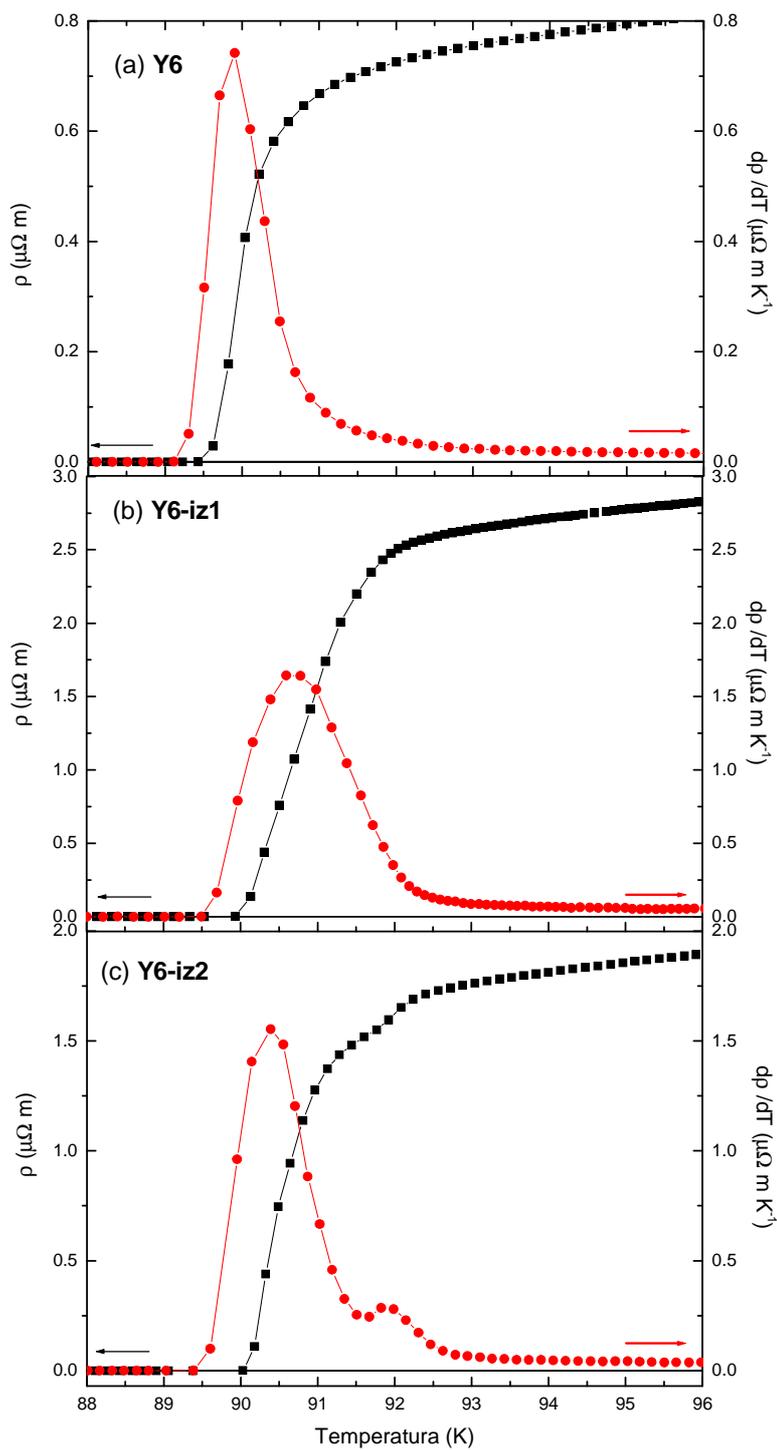
**Figura 3.15** – Curvas  $\rho$  versus  $T$  e  $d\rho/dT$  versus  $T$  para as amostras Y1 (a), Y2(b) e Y4 (c), com campo magnético nulo.

Não há diferenças relevantes entre os resultados mostrados na figura 3.15, exceto por um pequeno aumento na temperatura crítica da amostra Y4 comparativamente às demais. A semelhança das transições resistivas das amostras na forma *standard* demonstra a reprodutibilidade do método de preparação empregado.

### 3.7.3 – Efeito da Implantação de *Zn* na Resistividade e na Transição Resistiva

Na figura 3.16 são apresentados os resultados da transição resistiva, sem campo magnético aplicado, para a amostra Y6 no estado padrão e nos subsequentes estados nos quais foram realizadas implantações com íons de *Zn*.

Esta amostra apresenta uma transição resistiva estreita. A resistividade no estado normal mostrou um aumento significativo após a primeira implantação com íons de *Zn*. A largura da transição também aumentou. O valor de  $T_C$  medido pelo máximo  $d\rho/dT$  se deslocou para uma temperatura ligeiramente mais alta. A implantação subsequente, caracterizada pelo resultado mostrado na figura 3.16 (c), produziu uma estrutura de duplo pico em  $d\rho/dT$  que é um indicativo de aumento nos efeitos de granularidade. A largura da transição e a posição de  $T_C$ , no entanto, não se alteram significativamente. Conclui-se assim que a implantação com *Zn*, nas pequenas doses realizadas, não produz um efeito substitucional apreciável no sítio do cobre. Se tal ocorresse, se esperaria uma diminuição sensível na temperatura crítica [93]. Portanto, o principal efeito da irradiação com *Zn* é a produção de defeitos na amostra, não sendo possível determinar sua natureza e distribuição a partir dos resultados de transporte elétrico.



**Figura 3.16** – Curvas  $\rho$  versus  $T$  e  $d\rho/dT$  versus  $T$  para as amostras Y6 (a), Y6-iz1(b) e Y6-iz2(c) com campo magnético nulo.

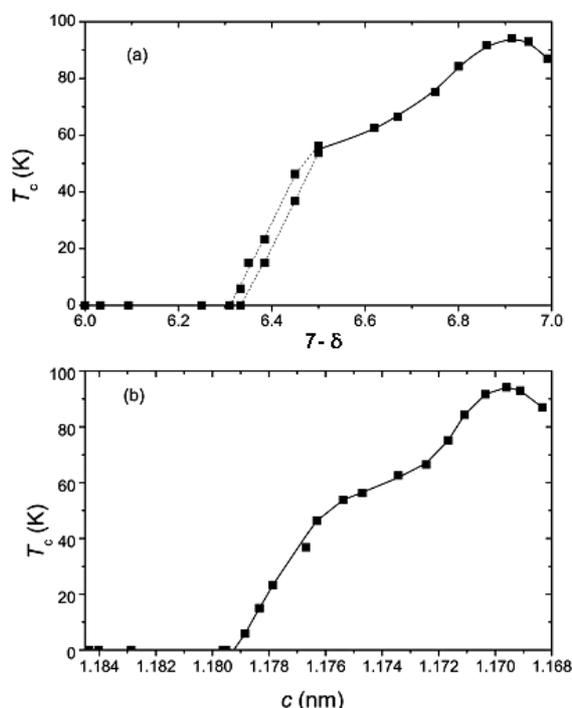
### 3.7.4 – Variação do Conteúdo de Oxigênio

Tanto o comportamento da transição normal-supercondutor como o valor da temperatura crítica das amostras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  são fortemente dependentes da concentração e distribuição do oxigênio em sua estrutura cristalina.

Um dos objetivos deste trabalho é avaliar quais são os efeitos causados por diferentes graus de oxigenação em amostras de filmes finos de YBCO.

Um dos critérios empregados para a determinação da oxigenação das amostras de filmes finos de YBCO estudadas neste trabalho se baseia na relação entre a concentração de oxigênio com os valores para o parâmetro de rede do eixo- $c$ , obtidos a partir das medidas de DRX. Para essa análise, foi necessário reunir informações presentes na literatura onde são propostas relações entre valores do parâmetro de rede do eixo- $c$  com o conteúdo de oxigênio.

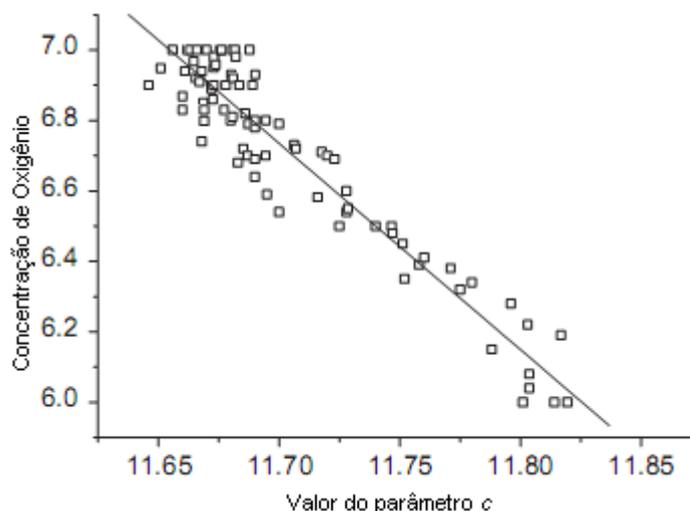
Dentre as referências utilizadas para se realizar a análise que será apresentada na sequência, destaca-se a proposta feita por Liang et al. [4]. Em seu trabalho, estes autores propõem a obtenção da densidade de portadores de carga,  $p$ , em amostras monocristalinas de YBCO a partir da determinação do conteúdo de oxigênio. Desta forma, os autores obtêm relações gráficas entre o conteúdo de oxigênio e a temperatura crítica (ver figura 3.17 (a)) bem como entre o parâmetro de rede  $c$  e a temperatura crítica (ver figura 3.17 (b)). Observa-se que, em altas concentrações de oxigênio, os diagramas exibem um ponto de máximo, que caracteriza o maior valor de  $T_C$ , correspondente à concentração ótima  $7-\delta \approx 6.9$ , e ao parâmetro de rede  $c \approx 1.1695$  nm.



**Figura 3.17** – Valores de  $T_C$  em função da concentração de oxigênio, em (a) e em função do parâmetro  $c$ , para monocristais de YBCO. Figura adaptada da referência [4].

Outro trabalho de referência, publicado por Benzi et al. [87], sugere uma relação matemática prática e direta, entre  $T_C$  e os valores do parâmetro  $c$ . Na figura 3.18 é mostrado

um diagrama com diversos resultados experimentais de oxigenação, recolhidos na literatura, para amostras de YBCO, em função do parâmetro  $c$  e o ajuste dos dados conforme proposto por Benzi [87].



**Figura 3.18** – Valores da concentração de oxigênio em função do parâmetro  $c$ . Figura adaptada da referência [87].

A linearização apresentada na figura 3.18 pode ser expressa através da equação [87]:

$$(7 - \delta) = 75,250 - 5,856c. \quad (3.5)$$

Esta equação bem como os resultados gráficos de Liang et al. foram utilizados para calcular os valores de oxigenação nas amostras estudadas neste trabalho. Os resultados são apresentados na tabela 3.3, seção 3.7.4.2.

#### 3.7.4.1 – Processos de Oxigenação e Desoxigenação dos Filmes Finos

Dentre as amostras estudadas, duas tiveram suas concentrações de oxigênio intencionalmente alteradas: i) a amostra Y3, que passou por três processos subsequentes de adição de oxigênio e, posteriormente, por quatro processos de desoxigenação; e ii) a amostra Y5 que foi desoxigenada em quatro etapas cumulativas.

Os processos de adição de oxigênio na amostra Y3 foram realizados empregando-se a técnica de implantação iônica, conforme foi descrito na seção 3.3. O processo de implantação iônica induz, além da alteração química no sistema, muitos defeitos no material irradiado. Estima-se que esses defeitos afetem diretamente a condutividade elétrica dos filmes finos, especialmente em medidas relacionadas com o efeito Hall, onde há uma dependência direta com a natureza dos portadores de carga e com a homogeneidade do sistema. Essa influência será discutida posteriormente, no capítulo 6.

Na figura 3.19 é mostrada uma imagem de microscopia ótica da amostra Y3-io3. Nesta imagem é possível observar a interface entre a região irradiada e a região não irradiada. Fica evidente que a região superficial da amostra, onde foi feita a implantação, apresenta características visualmente distintas da região em que não foi realizada implantação.



**Figura 3.19** – Imagem de microscopia ótica para a amostra Y3-io3, destacando-se o contraste entre as regiões implantada e não implantada.

Estima-se que uma porcentagem dos átomos de oxigênio que foram adicionados à amostra passaram a ocupar sítios vagos das cadeias de Cu-O na estrutura cristalina. Através dos resultados de raios-X para as amostras Y3, Y3-io1 e Y3-io2 apresentados na tabela 3.2, verifica-se que há uma redução sistemática do valor do parâmetro  $c$ , o que caracteriza uma alteração da estrutura cristalina.

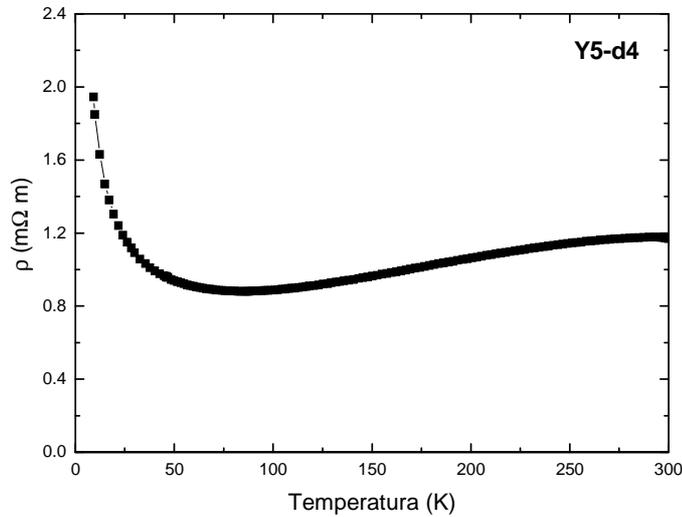
Os quatro processos de desoxigenação pelos quais a amostra Y3 foi submetida, subsequentes aos processos de implantação iônica, foram realizados com o objetivo de se obter uma ampla variação da concentração de oxigênio, desde a super dopagem, até a sub dopagem.

Os processos de desoxigenação nas amostras Y3 e Y5 foram feitos em pequenos intervalos de tempo, a fim de garantir a integridade das amostras. As amostras foram submetidas às temperaturas escolhidas, onde permaneceram por 10 minutos, e então, foram rapidamente resfriadas, como descrito na seção 3.4.

Com a retirada de oxigênio das cadeias de Cu-O, as amostras tornaram-se mais desordenadas. Este fato é evidenciado principalmente nos resultados relacionados à condutividade do material.

O último processo de desoxigenação realizada na amostra Y5-d4 foi feito na temperatura de 260 °C. Nessa etapa a amostra deixou de ser supercondutora. A figura 3.20 apresenta a curva  $\rho$  versus  $T$ , sem campo magnético aplicado, para a amostra Y5-d4. Essa

medida foi suficiente para confirmar o comportamento tipo isolante em baixa temperatura, que se deve ao baixo nível de oxigênio na amostra.



**Figura 3.20** – Curva  $\rho$  versus  $T$  para a amostra Y5-d4 com campo magnético nulo.

Observa-se um comportamento tipo metálico em altas temperaturas, porém  $d\rho/dT$  inverte o sinal em  $T \leq 75\text{K}$  devido à abertura de um gap do tipo Mott-Hubbard induzido por efeitos de correlações eletrônicas [86, 94]. Este comportamento caracteriza uma transição metal-isolante, e está de acordo com resultados encontrados na literatura para amostras de YBCO com este nível de oxigenação. Estima-se que a densidade de portadores nesta amostra é  $p = 0,05$  [4].

O comportamento exibido pela curva  $\rho \times T$  na figura 3.20 foi também observado para a amostra Y7-d2, o que confirma que amostras pouco oxigenadas, com  $\delta > 0,6$ , apresentam características de material isolante.

#### 3.7.4.2 – Estados de Oxigenação nos Filmes Finos Estudados

A tabela 3.3 mostra os resultados de caracterização obtidos a partir das análises descritas nesse capítulo, como as medidas do parâmetro  $c$  com DRX e seu relacionamento com a concentração de oxigênio das amostras, bem como valores da resistividade em 300 K e 100 K (em campo magnético nulo) e valores de  $T_C$  (obtidos a partir das curvas  $d\rho/dT$ ) para as diversas amostras estudadas em diferentes estados de oxigenação. Os valores referentes à concentração de oxigênio foram obtidos através da aplicação da equação (3.5), o que implica em incertezas consideráveis, conforme se depreende da dispersão dos dados experimentais na figura 3.18. Para minimizar tais incertezas, usa-se também o relacionamento gráfico entre a temperatura crítica e o valor do parâmetro- $c$  segundo a proposta de Liang et al. [4]. Nos casos

em que há divergência entre os dois critérios, calcula-se um valor médio para a concentração de oxigênio, o qual está reportado na tabela 3.3.

*Tabela 3.3 – Propriedades das amostras de YBCO*

Amostra	$c$ (Å)	$T_c$ (K)	$\rho$ (300K) $10^{-6}\Omega\text{ m}$	$\rho$ (100K) $10^{-6}\Omega\text{ m}$	Concentração de O ( $7 - \delta$ )	$\delta$	Característica da Amostra
Y1	$11,656 \pm 0,004$	89,80	3,6	1,17	6,99	0,01	Standard
Y2	$11,646 \pm 0,012$	90,00	4,0	1,30	7,00	0	Standard
Y3	$11,663 \pm 0,010$	91,44	3,5	1,55	6,95	0,05	Standard
Y3-io1	$11,660 \pm 0,004$	91,97	6,8	2,22	6,97	0,03	1ª Implantação O
Y3-io2	$11,654 \pm 0,021$	90,63	10,0	3,47	7,00	0	2ª Implantação O
Y3-io3	----	90,67	9,5	3,35	----	----	3ª Implantação O
Y3-d4	$11,664 \pm 0,003$	91,17	10,0	3,64	6,95	0,05	1ª Desoxigenação
Y3-d5	$11,670 \pm 0,023$	91,41	11,0	3,66	6,91	0,09	2ª Desoxigenação
Y3-d6	----	91,56	17,0	6,08	----	----	3ª Desoxigenação
Y3-d7	$11,714 \pm 0,004$	85,23	39,0	26,78	6,65	0,35	4ª Desoxigenação
Y4	$11,659 \pm 0,010$	91,60	4,5	1,37	6,97	0,03	Standard
Y5	$11,645 \pm 0,013$	91,23	3,4	2,15	7,00	0	Standard
Y5-d1	----	90,95	5,5	1,65	----	----	1ª Desoxigenação
Y5-d2	----	91,59	8,3	3,15	----	----	2ª Desoxigenação
Y5-d3	$11,669 \pm 0,004$	91,52	4,2	1,40	6,92	0,08	3ª Desoxigenação
Y5-d4	$11,753 \pm 0,037$	---	1170	890	6,2	0,8	4ª Desoxigenação
Y6	$11,665 \pm 0,002$	89,90	2,9	0,86	6,94	0,06	Standard
Y6-iz1	$11,655 \pm 0,013$	90,66	7,7	3,02	6,99	0,01	1ª Implantação Zn
Y6-iz2	$11,654 \pm 0,010$	91,80	6,4	2,0	7,00	0	2ª Implantação Zn
Y7	----	91,16	4,0	1,47	----	----	Standard
Y7-d1	----	---	3,2	21	6,3	0,7	1ª Desoxigenação

Através dos dados apresentados na tabela 3.3, é possível fazer uma análise mais precisa, e inferir como a oxigenação influencia nos regimes supercondutor e normal das amostras de filmes finos de YBCO, considerando que a espessura média dos filmes é 275 nm.

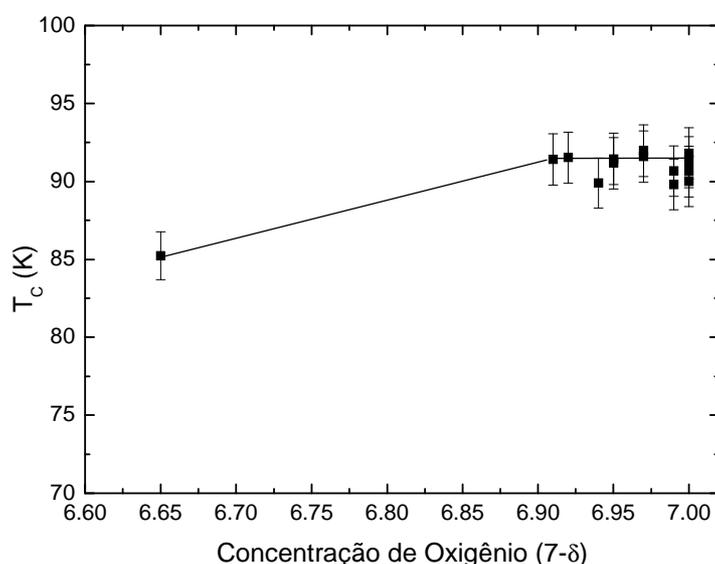
As amostras *standard* correspondem ao estado obtido após a deposição do filme. Essas amostras apresentaram uma elevada concentração de oxigênio. Isto significa que o método químico de preparação dos filmes tende a produzir amostras com dopagem superior ao valor ótimo. Este fato explica os pequenos aumentos observados no conteúdo de oxigênio via os processos de implantação iônica na amostra Y3. Também explica a tendência de diminuição de  $T_c$  sob implantação e o subsequente aumento da temperatura crítica desta amostra quando submetida aos processos de desoxigenação. Os estados correspondentes a segunda e terceira

desoxigenação (Y3-d5 e Y3-d6) possuem as mais altas temperaturas críticas e estão, possivelmente, próximos à condição de dopagem ótima.

Na amostra Y5 também ocorre fato semelhante. Inicialmente, a desoxigenação tende a aumentar levemente a temperatura crítica, que em processos subsequentes, tende a diminuir após passagem pela condição de dopagem ótima. O efeito produzido pelo conteúdo de oxigênio na temperatura crítica dos filmes estudados de YBCO é, no entanto, muito menor que as observadas por Liang et al. [4] em monocristais do mesmo material. Não se pode, portanto, descartar que as pequenas variações observadas em  $T_C$  das amostras investigadas em função do conteúdo de oxigênio sejam, ao menos em parte, devidas a pequenas diferenças aleatórias que ocorrem no processo de crescimento dos filmes e à desordem introduzida tanto pelas implantações quanto pelas desoxigenações, às quais algumas das amostras foram submetidas.

A introdução de  $Zn$  na amostra Y6 contribuiu com o aumento da concentração de oxigênio no sistema, o que se refletiu na diminuição do valor do parâmetro  $c$  e no aumento sistemático dos valores de  $T_C$ .

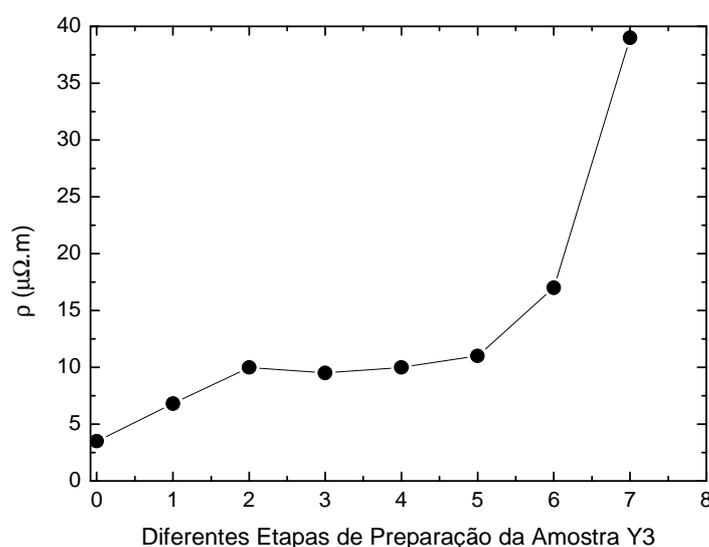
Os resultados para a oxigenação, mostrados na tabela 3.3, são plotados na forma de um diagrama que relaciona  $T_C$  e o valor da concentração de oxigênio  $7 - \delta$ . Tal diagrama é mostrado na figura 3.21. Observa-se que há um ligeiro máximo em  $T_C$ , que corresponde a concentrações  $7 - \delta$  entre 6,92 e 6,95, o que está em acordo com os valores ótimos para o conteúdo de oxigênio no YBCO. Porém, comparando-se com os resultados da figura 3.17, conclui-se que em filmes finos há de fato um platô de dopagem ótima, em lugar de um valor único, como parece ser o caso de monocristais.



**Figura 3.21** – Diagrama  $T_C$  versus concentração de oxigênio para as amostras estudadas.

### 3.7.4.3 – Resultados de Resistividade na Amostra Y3

O comportamento da resistividade das amostras de YBCO e seus valores absolutos no estado normal estão diretamente ligados com o grau de oxigenação e desordem que apresentam. Os resultados para a resistividade elétrica no estado normal, à temperatura ambiente (300 K), para as amostras estudadas com diferentes níveis de oxigenação são mostrados na tabela 3.3. A série de amostras Y3 teve a mais ampla faixa de variação da concentração de oxigênio estudada, e os valores de sua resistividade a 300 K são apresentados na figura 3.22. Esses resultados são plotados em função das diferentes etapas de preparo da amostra Y3.



*Figura 3.22 – Resistividades em 300 K ordenadas segundo as diferentes e sequenciais etapas de processamento para amostra Y3.*

Da figura 3.22 é possível deduzir que a adição de oxigênio na amostra (etapas 1 a 3) produz um pequeno aumento no valor efetivo da resistividade. Uma das possíveis razões desse aumento da resistividade é a introdução de defeitos nos filmes finos, que tem origem no método utilizado para adição de oxigênio, a implantação iônica. Entretanto, o aumento do valor absoluto de  $\rho$  é mais expressivo durante o processo de desoxigenação (etapas 4 a 7). Fica assim demonstrado que a remoção de oxigênio e a conseqüente diminuição na densidade de portadores é a origem da grande variação no valor absoluto de  $\rho$ , porquanto os curtos recozimentos realizados durante os processos de desoxigenação não devem gerar uma quantidade apreciável de defeitos estruturais nas amostras.

### 3.7.5 – Determinação da Densidade de Portadores

Para melhor avaliar os resultados das medidas de magnetotransporte nos filmes finos, foi feita uma estimativa do número de portadores presentes nas amostras. Esses portadores

podem ser do tipo elétrons ou lacunas, e são estimados a partir da avaliação da concentração de oxigênio presente no sistema. A análise de  $p$  foi feita através de dois métodos: através de uma equação proposta por R. Liang e colaboradores [4], na qual é utilizado o resultado do parâmetro de rede  $c$  referente à amostra; e o segundo método empregado tem como base a utilização dos valores referentes à oxigenação das amostras, também proposto por Liang e col. [4].

Uma das estimativas para a obtenção dos valores de  $p$  prevista por Liang [4], é baseada na equação que relaciona o parâmetro de rede do eixo  $c$  da amostra medida, com um valor fixo para o parâmetro de rede  $c$  para uma amostra de YBCO com dopagem de oxigênio nula. Essa equação é escrita como:

$$p = 11.491y + 5.17 \times 10^9 y^6, \quad (3.6)$$

onde  $y = 1 - c/c_0$  e  $c_0 = 1,18447$  nm é o parâmetro de rede sob dopagem nula de oxigênio para o YBCO.

Os resultados obtidos para o número de portadores de carga  $p$ , obtidos pelos dois métodos de análise são apresentados na tabela 3.4.

**Tabela 3.4**– Resultados da densidade de portadores de carga  $p$  para as amostras. As densidades de portadores foram determinadas por dois métodos: a partir da equação 3.6, e através dos diagramas relacionados à oxigenação, propostos por Liang [4].

<b>Amostra</b>	<b><math>T_C</math> (K)</b>	<b><math>7-\delta</math></b>	<b><math>p</math> (eq.)</b>	<b><math>p</math> (oxig.)</b>
<b>Y1</b>	89,80	6,84	0,18307	0,149
<b>Y2</b>	90,00	6,91	0,19277	0,168
<b>Y3</b>	91,44	6,88	0,17627	0,158
<b>Y3-io1</b>	91,97	6,92	0,17918	0,171
<b>Y3-io2</b>	90,63	6,94	0,18501	0,173
<b>Y3-io3</b>	90,67	6,95	--	0,174
<b>Y3-d4</b>	91,17	6,89	0,1753	0,16
<b>Y3-d5</b>	91,41	6,88	0,16948	0,158
<b>Y3-d6</b>	91,56	6,70	--	0,125
<b>Y3-d7</b>	85,23	6,6	0,1268	0,11
<b>Y4</b>	91,60	6,90	0,18015	0,166
<b>Y5</b>	91,23	6,89	0,19374	0,16
<b>Y5-d1</b>	90,95	6,86	--	0,154
<b>Y5-d2</b>	91,59	6,82	--	0,147
<b>Y5-d3</b>	91,52	6,80	0,17045	0,139
<b>Y5-d4</b>	--	6,2	0,08896	0,013
<b>Y6</b>	89,90	6,91	0,17433	0,168
<b>Y6-iz1</b>	90,66	6,99	0,18404	0,188
<b>Y6-iz2</b>	90,37	6,89	0,18501	0,16
<b>Y7</b>	91,16	6,80	--	0,139
<b>Y7-d1</b>	--	6,3	--	0,04

## ***CAPÍTULO 4 – Voltagem Transversal***

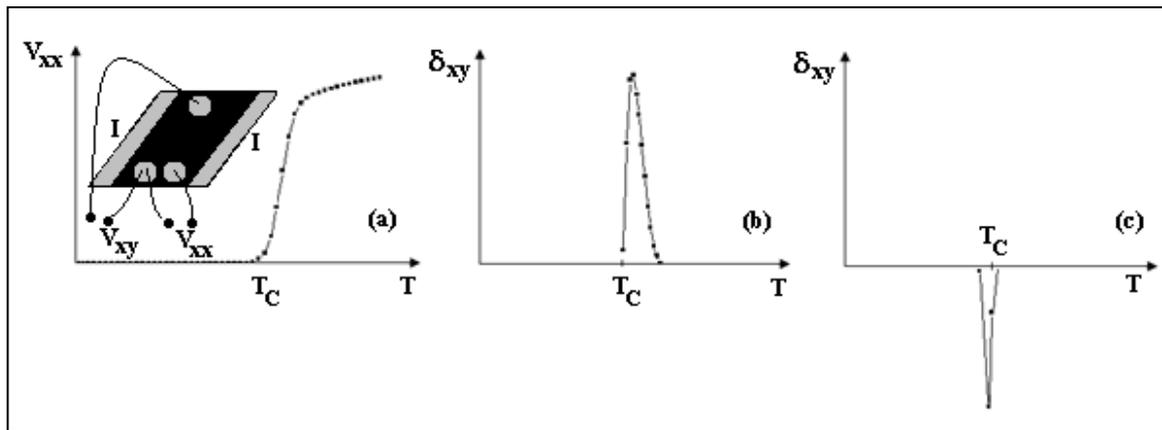
Neste capítulo serão apresentados os resultados de medidas de voltagem transversal em campo magnético nulo e na presença de campo. Essas medidas foram feitas utilizando-se a geometria transversal, onde foi medida a diferença de voltagem entre os contatos elétricos não alinhados, como descrito na seção 3.5.3.1, com corrente elétrica sendo aplicada longitudinalmente às amostras. Verificou-se a presença de anomalias nos resultados de voltagem transversal em temperaturas próximas a  $T_C$  em várias amostras dos filmes finos estudados nesse trabalho.

### **4.1 – O EXCESSO DE VOLTAGEM TRANSVERSAL**

Dentre as propriedades elétricas intrigantes até então observadas nos HTSC, há uma relacionada ao excesso de voltagem transversal,  $\delta V_{xy}$ , que ocorre em algumas amostras nas vizinhanças da transição supercondutora, até mesmo com campo magnético nulo. Este efeito extrínseco também ocorre na presença de campo magnético aplicado, porém, contrastando com o efeito Hall,  $\delta V_{xy}$  é par frente à inversão do sentido do campo. A dependência de  $\delta V_{xy}$  com a temperatura e campo magnético varia entre diferentes amostras [95].

O efeito foi primeiramente observado em amostras de filmes finos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [96, 97]. No entanto, observações semelhantes foram feitas em filmes finos de supercondutores convencionais metálicos [97-99]. Esse excesso de voltagem transversal ocorre numa estreita faixa de temperatura, em torno de  $T_C$ . O sinal de  $\delta V_{xy}$  pode ser positivo ou negativo em relação à voltagem longitudinal devida à resistividade normal, conforme está ilustrado

esquemáticamente na figura 4.1. A medida da diferença de voltagem entre contatos dispostos longitudinalmente,  $V_{xx}$ , é proporcional à resistividade da amostra e, num supercondutor, comporta-se como esquematizado na figura 4.1 (a). A diferença de tensão medida entre contatos colocados em bordas opostas das amostras e precisamente alinhadas,  $V_{xy}$ , deve ser, idealmente, nula. Porém, em algumas amostras de filmes finos supercondutores observa-se um excesso de tensão transversal em torno de  $T_C$ , que pode ser positivo, figura 4.1 (b) ou negativo, figura 4.1 (c).



**Figura 4.1** – Ilustração do efeito de voltagem transversal para a amostra Y4. (a) Medida da diferença de voltagem entre contatos dispostos longitudinalmente,  $V_{xx}$ ; (b) Excesso de tensão transversal positiva; (c) Excesso de tensão transversal negativa.

Alguns mecanismos foram propostos para explicar a causa da voltagem transversal em excesso. Porém, ainda não há um consenso sobre a natureza e origem de  $\delta V_{xy}$ . Uma das primeiras interpretações propostas atribui  $\delta V_{xy}$  à atração mútua e eventual aniquilação de pares vórtice-antivórtice criados pelo auto-campo nas bordas opostas do filme [100]. Para gerar uma voltagem transversal, os vórtices e antivórtices devem se deslocar ao longo de trajetórias preferenciais, que formam um ângulo diferente de  $\pi/2$  em relação ao eixo da corrente. Este fenômeno foi chamado de movimento guiado de vórtices (*guided vortex motion*) [96]. É difícil justificar a presença de defeitos que causem tais movimentos direcionados de vórtices [96, 97, 101] em toda a gama de amostras em que se observa  $\delta V_{xy}$ . Em particular, nas amostras estudadas neste trabalho, estima-se que os centros de ancoragem de vórtices são distribuídos isotropicamente, especialmente devido à natureza granular dos filmes crescidos por método químico.

Outra alternativa de interpretação [102] propõe a dissociação dos pares vórtice-antivórtice numa transição do tipo Berezinskii-Kosterlitz-Thouless [103, 104]. Acima da temperatura de quebra de simetria de Kosterlitz-Thouless,  $T_{KT}$  [104], os vórtices e antivórtices

são livres para mover-se sob a influência de um campo elétrico aplicado, dando origem à dissipação. A quebra de simetria por reversão temporal ocasionaria uma voltagem transversal diferente de zero num pequeno intervalo de temperatura entre  $T_{KT}$  e  $T_C$ . O movimento guiado dos vórtices e antivórtices também poderia gerar  $\delta V_{xy}$ . Este mecanismo pode ser aplicado a amostras de filmes ultra finos, ou para supercondutores com grande anisotropia planar, conforme proposto na referência [102].

O excesso de voltagem transversal é um efeito extrínseco, dependente da amostra. Assim, foi sugerido que certas heterogeneidades presentes no material possam estar associadas à ocorrência do efeito. Em particular, foi sugerido que uma corrente elétrica não uniforme através de amostras do tipo filme fino contribua para a ocorrência de um comportamento anômalo de voltagem transversal nas imediações de  $T_C$  [98, 105-107]. A não-uniformidade da corrente pode ocorrer devido à inomogeneidades no filme, ou, simplesmente, devido a variações sistemáticas na sua espessura. Um modelo que leva em conta tais efeitos foi sugerido por Segal e col. [106]. Os autores mostraram, através de associações de resistores em série e paralelo, que a existência de uma pequena inomogeneidade em orientação transversal à corrente leva ao aparecimento de uma considerável voltagem transversal nas imediações de  $T_C$ , onde a resistência longitudinal sofre uma variação abrupta em função da temperatura, ou do campo magnético aplicado. Um dos aspectos interessantes do modelo de Segal e col. [106] é a predição de que a variação em temperatura da tensão transversal anômala obedece à igualdade  $\delta V_{xy}(T) = a d\rho_{xx}/dT$ , onde  $a$  é uma constante de proporcionalidade. O modelo também prevê que  $\delta V_{xy}(H) = b d\rho_{xx}/dH$ , onde  $b$  é outra constante de proporcionalidade. Tais predições podem ser testadas experimentalmente. Nos casos reportados por Segal e colaboradores [106], que incluem filmes finos de supercondutores de baixa e alta temperatura, as predições acima são aproximadamente satisfeitas.

As medidas de tensão transversal em excesso, obtidas nesta Tese e reportadas na próxima seção não podem ser explicadas pelo modelo simples de Segal e col. [106], que supõe a ocorrência de inomogeneidades transversais à corrente. Em razão da microestrutura granular dos filmes finos de YBCO investigados nesta Tese, também é difícil se admitir a ocorrência de movimento guiado de vórtices, sobretudo numa fração significativa das amostras estudadas. Assim, os resultados obtidos são discutidos com base numa interpretação fundamentada no modelo de vidro quiral supercondutor, proposto por H. Kawamura [108]. O modelo de vidro quiral, bem como a interpretação dos resultados serão apresentados na seção 4.3.

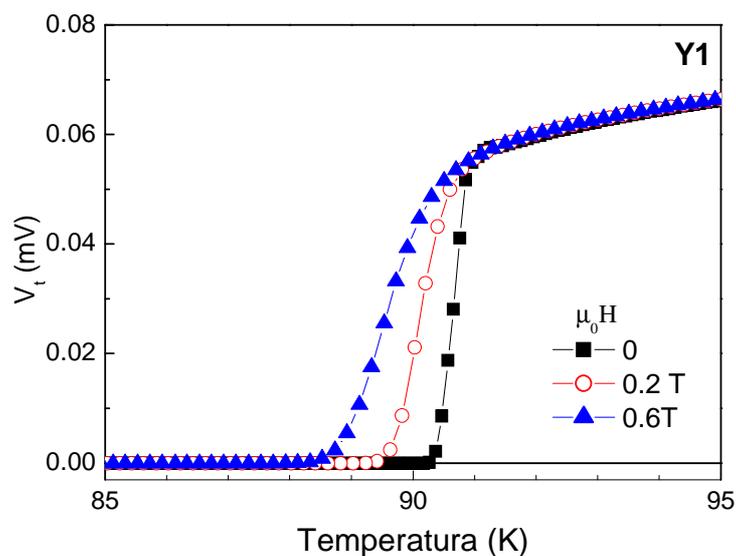
## 4.2 – RESULTADOS

### 4.2.1 – Medidas de Voltagem Transversal

Os filmes finos de YBCO foram preparados pelo método químico descrito no Capítulo 3. Por essa razão, têm como característica uma estrutura tipicamente granular [40, 90]. Através das imagens de microscopia eletrônica de varredura mostradas no Capítulo 3, figura 3.4, é possível observar a existência de uma maioria de grãos com tamanho sub-micrométricos orientados de modo que o eixo  $c$  é perpendicular ao plano do filme. Também são visíveis muitos grãos, com aparência de barras, orientados de tal modo que o plano  $ab$  é alinhado perpendicularmente à superfície do filme. Junto a estes grãos, muitos poros são observados. Tal microestrutura confere aos filmes estudados características granulares que favorecem, segundo a interpretação proposta nesse trabalho, a existência de  $\delta V_{xy}$ .

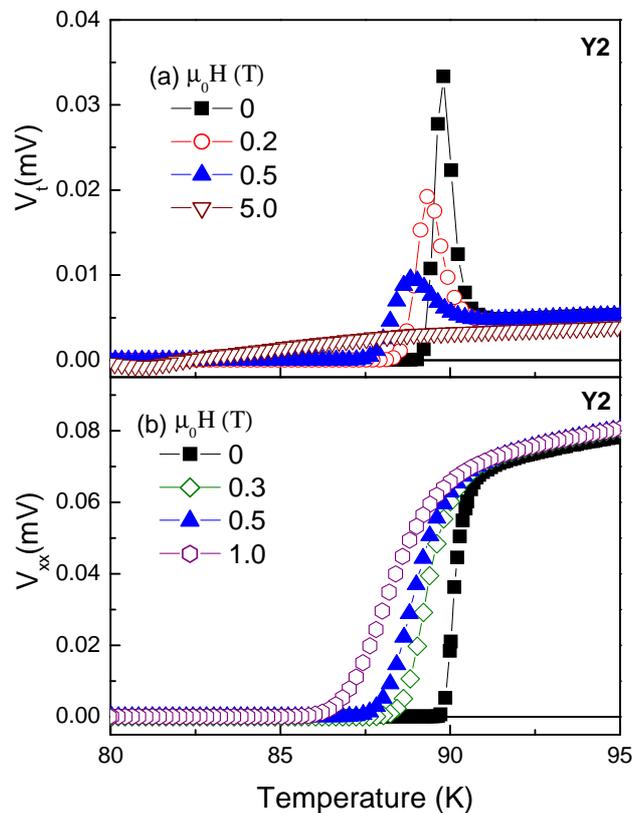
Os resultados de voltagem longitudinal ( $V_{xx}$ ) foram obtidos através das medidas da diferença de voltagem entre os contatos elétricos dispostos longitudinalmente, como mostrado na figura 3.7. A resistividade longitudinal foi determinada a partir das medidas  $V_{xx}$ . Também foram feitas medidas de voltagem transversal,  $V_t$ , entre contatos colocados transversalmente à direção da corrente em bordas opostas dos filmes, conforme mostra a mesma figura 3.7.

Na figura 4.2 são mostrados os resultados das medidas de  $V_t$  para a amostra Y1, em campo magnético nulo e na presença de alguns campos aplicados. Nesta amostra, a voltagem transversal  $V_t$  é puramente resistiva e a sua magnitude em todas as temperaturas é praticamente idêntica à voltagem longitudinal quando feita a correção pelo fator de geométrico apropriado.



**Figura 4.2** – Medidas de voltagem transversal para a amostra Y1, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano  $ab$ .

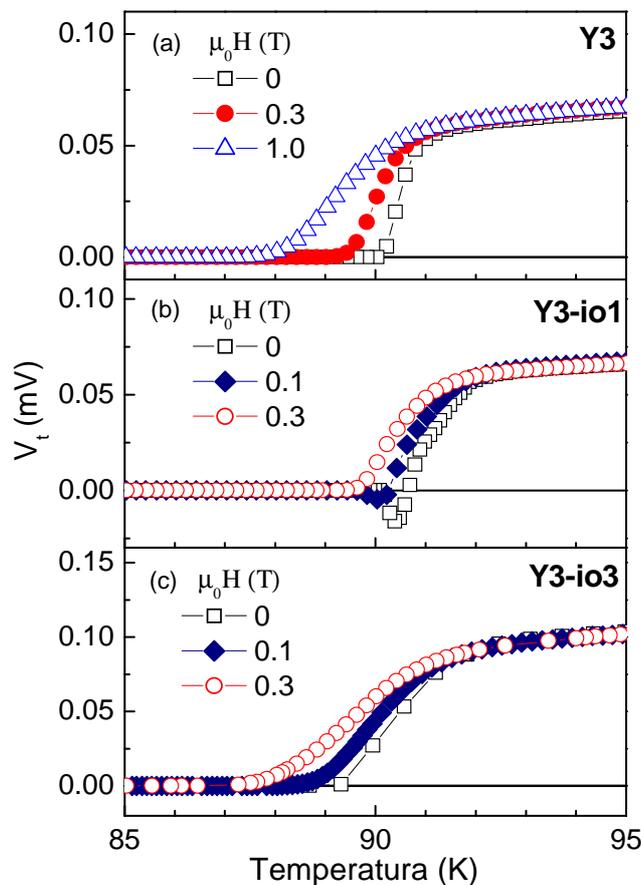
Na figura 4.3 (a), são apresentadas as medidas de  $V_t$  para amostra Y2 . Para temperaturas acima de  $T_C$ , o comportamento de  $V_t$  é muito parecido com de  $V_{xx}$ , como esperado, com um sinal puramente resistivo. No entanto, um intenso pico positivo é observado na transição supercondutora. Como regra geral, tal característica está ausente nas medidas  $V_{xx}$  correspondentes, como exemplificado na figura 4.3 (b). A amplitude do pico é máxima em campo magnético nulo, e diminui fortemente com a aplicação de campos magnéticos perpendicularmente ao filme. Em  $\mu_0 H = 5$  T, o pico positivo está ausente, mas uma inversão de sinal em  $V_t$  é observada em temperaturas próximas do estado de resistência nula. Este é um comportamento típico do efeito de Hall nos HTSC's, que muitas vezes apresenta uma inversão de sinal quando a fase de vórtices é alcançada, logo abaixo de  $T_C$  [5].



**Figura 4.3** – Medidas de voltagem (a) transversal e (b) longitudinal para amostra Y2 como funções da temperatura, com vários campos magnéticos aplicados. As linhas contínuas são guias para os olhos.

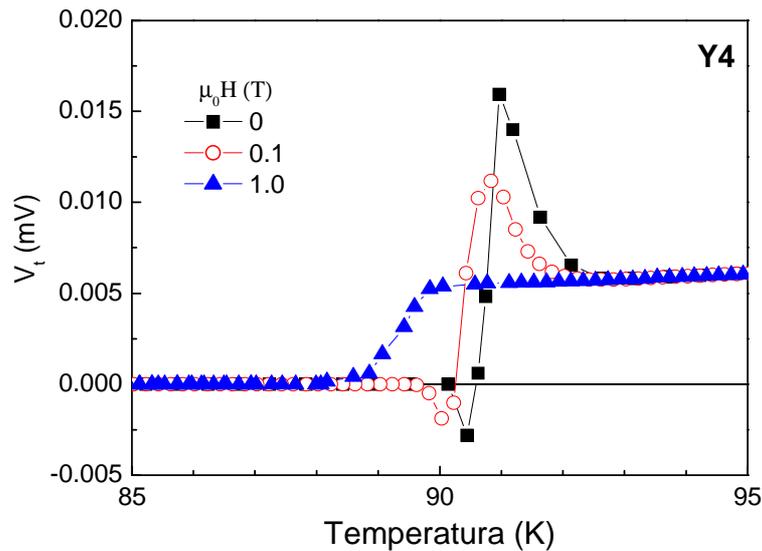
Resultados representativos de voltagem transversal para a amostra Y3 são mostrados na figura 4.4. No painel (a) são mostradas as medidas de  $V_t$  para a amostra Y3 *standard*. Neste caso,  $V_t$  é puramente resistiva, tanto em campo nulo como na presença de campos magnéticos aplicados. Em (b) são apresentados os resultados para  $V_t$  após o primeiro processo de

implantação com oxigênio, onde pode ser observada a presença de um pico negativo na transição supercondutora. Este pico é centrado em uma temperatura próxima àquela em que o estado de resistência nula é alcançado. A amplitude do pico diminui quando um campo magnético é aplicado, e o efeito é suprimido em  $\mu_0 H = 0,3$  T. O segundo processo de implantação não modifica significativamente os resultados da figura 4.4 (b). No entanto, após a terceira implantação de oxigênio, há a supressão da anomalia negativa em  $V_t$ , como é mostrado na figura 4.4 (c). A transição torna-se ligeiramente alargada em relação à amostra *standard*, porém o comportamento de  $V_t$  torna-se semelhante ao de  $V_{xx}$  ao longo da transição.



**Figura 4.4** – Medidas de voltagem transversal para a amostra Y3 como uma função da temperatura, em campo nulo e com campo magnético aplicado. Em (a) amostra Y3 *standard*; (b) amostra após a primeira implantação de O; Y3-io1; (c) amostra após a terceira implantação de O; Y3-io3.

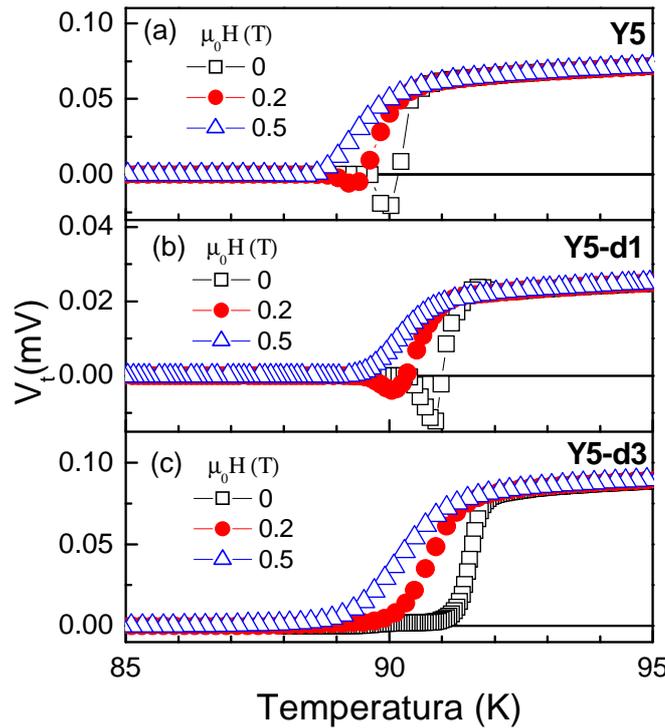
Na figura 4.5 é apresentado o comportamento atípico de  $V_t$  para a amostra Y4.



**Figura 4.5** – Voltagem transversal para a amostra Y4 em função da temperatura em campo nulo e na presença de campos magnéticos aplicados. As linhas contínuas são guias para os olhos.

Na medida realizada em campo nulo, a medida  $V_t$  para a amostra Y4 exibe um acentuado pico positivo em temperatura ligeiramente acima de  $T_C$ . Com a diminuição da temperatura, logo abaixo de  $T_C$ , ocorre uma inversão de sinal em  $V_t$ , que atinge um mínimo nas proximidades do estado de resistência nula antes de se anular em temperaturas inferiores. Ambas as anomalias, positiva e negativa, são progressivamente suprimidas com a aplicação de campos magnéticos com intensidade crescente.

Na figura 4.6, as medidas de  $V_t$  para a amostra Y5 são apresentadas. Esta amostra foi submetida a três processos subsequentes de desoxigenação, tal como citado no Capítulo 3. A figura 4.6 (a) mostra os resultados para a amostra *standard*, e em (b) é apresentada a medida de  $V_t$  após a primeira desoxigenação. O segundo processo de desoxigenação não altera, de maneira quantitativa, os resultados em relação ao que é mostrado em (b). Em campo nulo, uma anomalia negativa é observada nas amostras Y5 e Y5-d1. No entanto, após a desoxigenação um pico positivo fraco também aparece em temperaturas logo acima de  $T_C$ . Essa característica não é observada na presença de campos magnéticos aplicados. Curiosamente, o terceiro processo de desoxigenação suprime as anomalias em  $V_t$  na amostra Y5, como mostrado na figura 4.6 (c). Dessa forma, as medidas de  $V_t$  para a amostra no estado Y5-d3 reproduzem o comportamento da tensão longitudinal, em todos os campos magnéticos aplicados.



**Figura 4.6** – Voltagem transversal para a amostra Y5 em função da temperatura na presença de campos magnéticos aplicados. (a) amostra standard Y5; (b) amostra submetida ao primeiro processo de desoxigenação (Y5-d1); (c) amostra submetida ao terceiro processo de desoxigenação (Y5-d3).

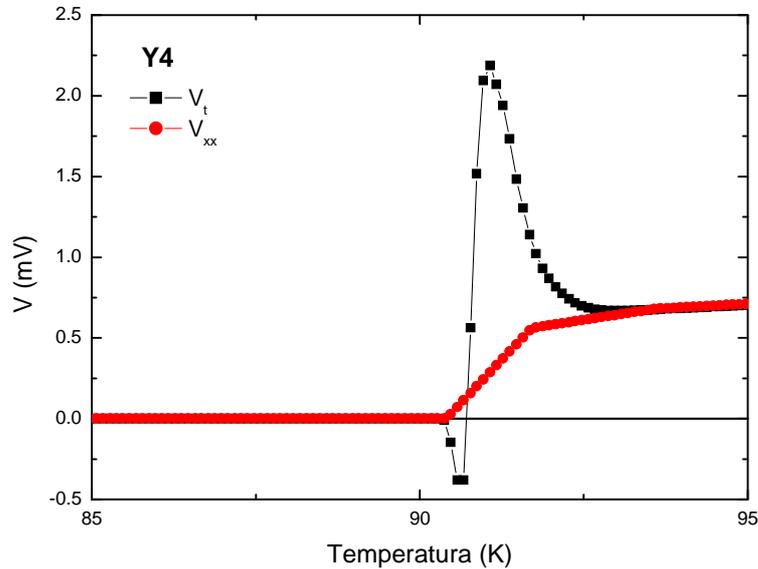
#### 4.2.2 – Excesso de Voltagem Transversal

A diversidade de comportamentos observados nas medidas de voltagem transversal apresentados nas figuras 4.1 a 4.6 é mais um exemplo que mostra que esta propriedade varia de amostra para amostra. Em alguns casos, como exemplificado na figura 4.1, o efeito é puramente resistivo, como seria de esperar tendo como base o pressuposto que há uma corrente homogênea através da seção transversal da amostra. Nos outros casos, uma anomalia, ou excesso de voltagem transversal, é observada no intervalo estreito de temperatura onde ocorre a transição supercondutora. Resultados semelhantes aos apresentados na figura 4.2 para a amostra Y2 foram relatados em HTSC e outros supercondutores [97, 98, 101, 102, 105, 106]. Para se analisar os resultados apresentados na seção anterior é conveniente se estimar o excesso de tensão transversal através da subtração da tensão longitudinal dos resultados de  $V_t$ , ou seja, o excesso de voltagem transversal é definido através da expressão:

$$\delta V_{xy} = V_t - aV_{xx}, \quad (4.1)$$

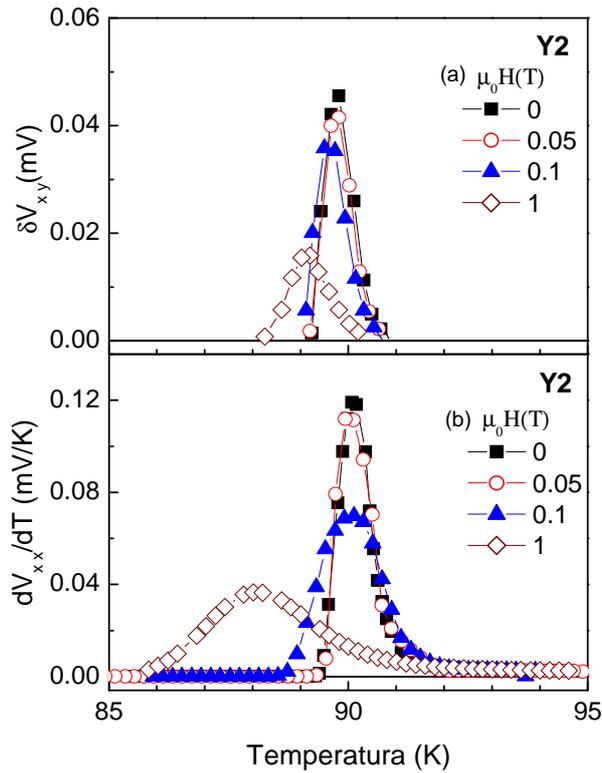
onde a constante  $a$  é escolhida de modo que  $\delta V_{xy}$  seja nulo na fase normal em temperaturas suficientemente maiores que  $T_C$ . O efeito Hall normal é considerado na determinação do  $\delta V_{xy}$

quando a Eq. (4.1) é usada na presença de campo magnético. No exemplo a figura 4.7 são plotadas as curvas de  $V_t$  e  $V_{xx}$ , no formato utilizado para se calcular o excesso de voltagem  $\delta V_{xy}$ , através da equação (4.1).



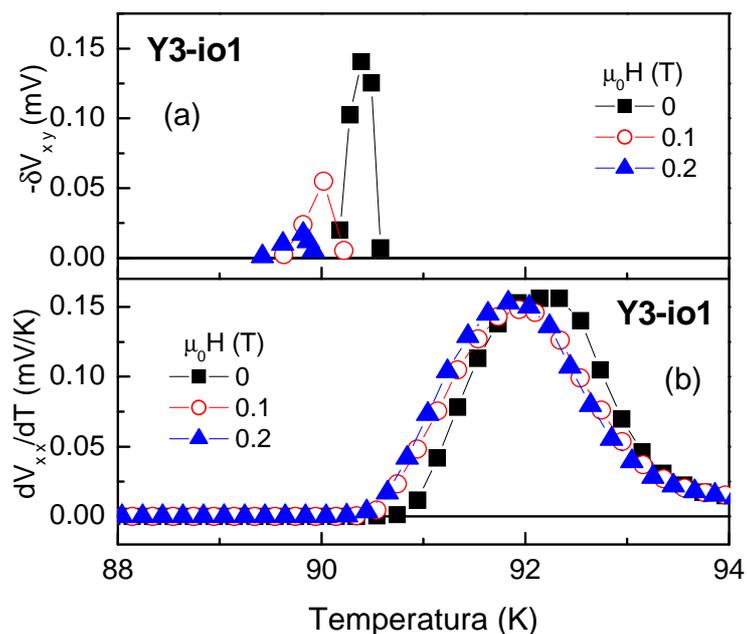
**Figura 4.7** – Voltagem transversal medida e voltagem longitudinal escalonada segundo a equação (4.1) para a amostra Y4 em função da temperatura, com campo magnético nulo.

Na Figura 4.8 (a) são apresentados os resultados de  $\delta V_{xy}$  para a amostra Y2, tal como obtido a partir dos dados apresentados na figura 4.2. Para efeito de comparação, na figura 4.7 (b) são mostrados os resultados da derivada em função da temperatura das voltagens longitudinais,  $dV_{xx}/dT$ , para o mesmo intervalo de temperaturas e campos magnéticos aplicados. Pode-se observar que, para um campo fixo, ambas as quantidades são qualitativamente similares, conforme sugerido pelo modelo de inhomogeneidade transversa na amostra [106]. No entanto, quando é aumentada a intensidade do campo,  $\delta V_{xy}$  é suprimida mais rapidamente do que  $dV_{xx}/dT$ . Por outro lado, em campos mais elevados, os picos da derivada  $dV_{xx}/dT$  são mais largos e se deslocam para temperaturas mais baixas quando comparadas a  $\delta V_{xy}$ .



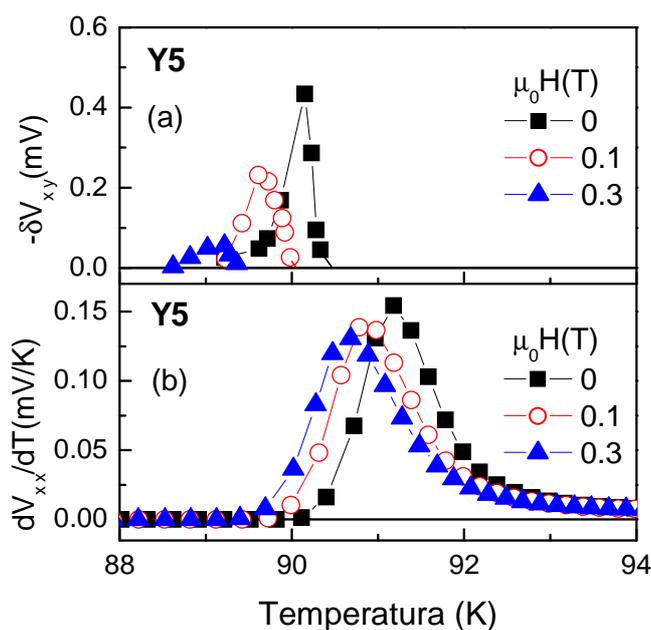
**Figura 4.8** – (a) Excesso de tensão transversal em função da temperatura para a amostra na Y2 nos campos magnéticos citados. (b) Derivada da tensão longitudinal em função de  $T$  para a mesma amostra, nas mesmas temperaturas e campos.

A relação comparativa entre  $\delta V_{xy}$  e  $dV_{xx}/dT$  para amostra Y3-1i é mostrada na figura 4.9. Neste caso, como representado na figura 4.4, a adição de oxigênio por implantação iônica induz o aparecimento de um excesso de voltagem transversal com sinal negativo em uma amostra na qual o efeito não existia. Observa-se claramente que os picos das curvas  $dV_{xx}/dT$  são significativamente mais largos do que  $\delta V_{xy}$ . Além disso,  $dV_{xx}/dT$  permanece praticamente inalterado durante o aumento de campo, e enquanto que  $\delta V_{xy}$  é fortemente suprimido no mesmo intervalo de campo. É também ressaltado que a temperatura na qual  $-\delta V_{xy}$  passa por um máximo é significativamente menor do que o ponto correspondente em  $dV_{xx}/dT$ .



**Figura 4.9** – Curvas semelhantes às mostradas na figura 4.8, mas para a amostra Y3-io1. Para essa amostra,  $\delta V_{xy}$  é negativo.

Resultados semelhantes para o excesso de tensão transversal foram observados na amostra Y5. Estes resultados são mostrados na figura 4.10. Essa amostra também apresenta um pico negativo em  $\delta V_{xy}$ , o qual é também centrado perto da temperatura de resistência nula, abaixo de  $T_C$ . As derivadas  $dV_{xx}/dT$  são fracamente dependentes do campo no intervalo estudado e são centradas em  $T_C$ .

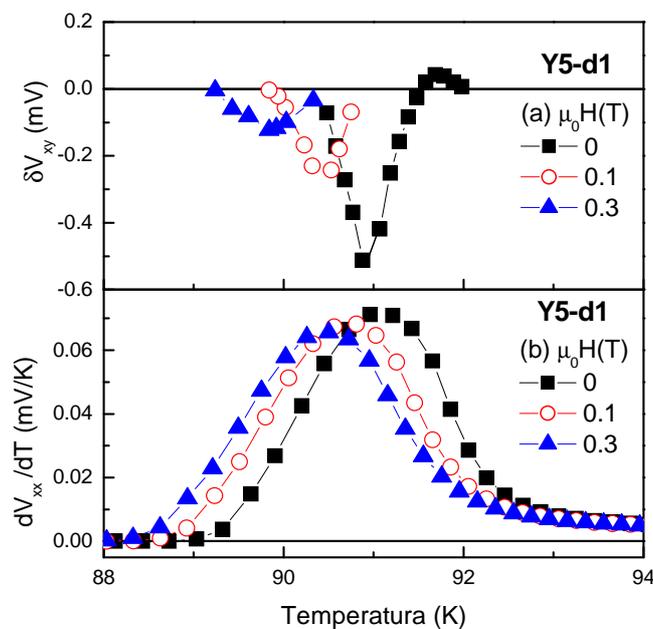


**Figura 4.10** – Curvas semelhantes às mostradas na figura 4.8, mas para a amostra Y5. Para essa amostra,  $\delta V_{xy}$  é negativo.

A partir dos resultados das figuras 4.4 e 4.9, fica evidente que o excesso de voltagem transversal com sinal negativo na amostra Y3 é uma consequência da implantação de oxigênio. Isto permite que seja considerada a hipótese que relaciona o efeito à falta de homogeneidade na amostra. Porém, o feixe de íons ao qual a amostra foi submetida varre uma área com secção transversal muito maior do que a área irradiada no filme, e dificilmente geraria inomogeneidades ao longo das direções planares do filme. Além disso, como mostra a figura 4.3 (c), uma implantação posterior leva à supressão do efeito, o que seria contraditório com a hipótese de considerar o processo de implantação como indutor de inomogeneidades transversais no filme Y3.

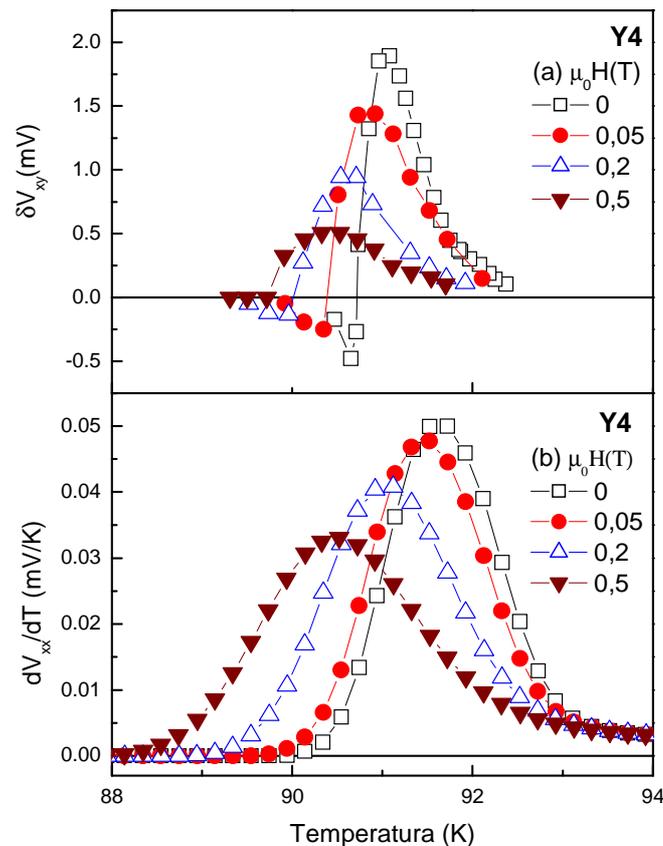
Os resultados das figuras 4.7 a 4.10 para  $\delta V_{xy}$  são também difíceis de conciliar com o modelo que atribui o excesso de tensão transversal em filmes supercondutores ao transporte não homogêneo de corrente, pois observa-se, em todos os casos, diferenças consideráveis entre  $dV_{xx}/dT$  e  $\delta V_{xy}$ .

Na figura 4.11 são apresentados resultados de excesso de tensão transversal para a amostra Y5-d1. Nessa amostra, após o processo de desoxigenação, observa-se houve o surgimento de um pequeno pico positivo em  $\delta V_{xy}$  nos resultados em campo nulo, conforme mostra a figura 4.11 (a). O painel (b) da figura 4.11 mostra  $dV_{xx}/dT$ , que apresenta um comportamento significativamente diferente de  $\delta V_{xy}$ .



**Figura 4.11** – Curvas semelhantes às mostradas na figura 4.8, mas para a amostra Y5-d1. Para essa amostra,  $\delta V_{xy}$ , em campo nulo, apresenta, além do pico negativo, um pequeno pico positivo.

A figura 4.12 (a) mostra o excesso de voltagem transversal para a amostra Y4. Neste caso,  $\delta V_{xy}$  exibe um pico positivo, em seguida inverte sinal e passa por um pico negativo antes de se anular, na medida em que a temperatura é reduzida através da transição supercondutora. Em (b) são apresentados os comportamentos das curvas  $dV_{xx}/dT$  para os mesmos campos aplicados em (a). É possível verificar que as curvas mostradas em (a) para  $\delta V_{xy}$  e em (b) para  $dV_{xx}/dT$ , são qualitativamente diferentes. Assim, a amostra Y4 é outro exemplo onde as previsões do modelo mais simples para o excesso de tensão transversal, com base na ideia de corrente não homogênea não se aplica.



**Figura 4.12** – (a) Excesso de tensão transversal em função da temperatura nos campos citados, para amostra Y4. (b) Derivada da tensão longitudinal para a mesma amostra, nas mesmas temperaturas e campos. As linhas são guias para os olhos.

### 4.3 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Dos resultados e análises apresentados nas figuras 4.1 até 4.12, pode-se inferir que o excesso de voltagem transversal observada nos filmes finos de YBCO produzidos por rotas químicas não pode ser atribuído exclusivamente aos efeitos de corrente não homogênea. Por outro lado, a possibilidade de que  $\delta V_{xy}$  seja gerado indutivamente pelo movimento orientado de vórtices e antivórtices de Abrikosov criados por um auto-campo [100], ou por flutuações térmicas [102], não é compatível a microestrutura granular dos filmes estudados. Além disso,

os efeitos da implantação de oxigênio, ou os processos de desoxigenação, que levaram ao aparecimento e/ou supressão de  $\delta V_{xy}$  dificilmente criariam defeitos capazes de levar a um movimento guiado de vórtices.

As dificuldades encontradas para interpretar os resultados de excesso de voltagem transversal nas amostras estudadas de YBCO com base nos modelos existentes leva-nos a propor uma explicação alternativa.

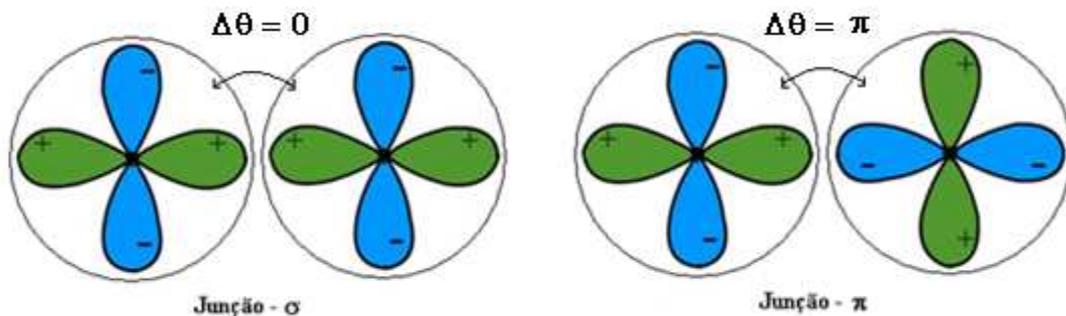
A microestrutura dos filmes, na qual sobressai o caráter granular, com grãos do tamanho sub-micrométrico, sugere que as propriedades elétricas e magnéticas destas amostras sejam descritas pelo modelo de vidro quiral supercondutor, o qual foi proposto originalmente, e independentemente, por F. V. Kusmartsev [110] e H. Kawamura [111]. De acordo com este modelo, o estado supercondutor em amostras granulares dos HTSC pode ser descrito através de uma generalização do Hamiltoniano de Josephson para tunelamento de pares, ou seja:

$$H = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{i,j}), \quad (4.2)$$

onde  $J_{i,j}$  é a energia de acoplamento entre os grãos próximos vizinhos  $i$  e  $j$ ,  $\theta_i$  é a fase do parâmetro de ordem no interior do grão  $i$ , e  $A_{i,j}$  é escrito como:

$$A_{i,j} = \frac{2\pi}{\phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l}. \quad (4.3)$$

Na equação (4.3),  $\phi_0$  é o quantum de fluxo para o estado supercondutor,  $\vec{A}$  é o potencial vetor potencial e a integral de linha é calculada entre os centros de grãos  $i$  e  $j$ . O modelo se aplica a uma rede tridimensional (3D) e supõe-se que o sinal de  $J_{i,j}$  pode ser positivo (junção- $\sigma$ ) ou negativo (junção- $\pi$ ). Devido à granularidade e à simetria  $d_{x^2-y^2}$  do parâmetro de ordem nos HTSC, tanto a magnitude quanto o sinal de  $J_{i,j}$  têm a possibilidade de variar aleatoriamente. Na figura esquemática 4.13 se ilustra as situações em que junções do tipo- $\sigma$  e do tipo- $\pi$  podem ocorrer em supercondutores com simetria  $d_{x^2-y^2}$ .



**Figura 4.13** – Junções Josephson tipo- $\sigma$  (diferença de fase  $\Delta\theta = 0$ ) e junção tipo- $\pi$  (diferença de fase  $\Delta\theta = \pi$ ) entre supercondutores com simetria  $d_{x^2-y^2}$ .

Em campo magnético nulo, o Hamiltoniano da equação (4.2) é equivalente ao modelo de um vidro de spin 3D - XY. Consequentemente, a frustração deve estar presente e uma transição do tipo vidro quiral deve ocorrer em temperatura diferente de zero [53, 54]. O fator  $A_{i,j}$  aumenta a frustração quando um campo magnético é aplicado [53]. Por outro lado, foi demonstrado que o efeito de blindagem de um campo magnético aplicado não desestabiliza o estado de vidro quiral [54].

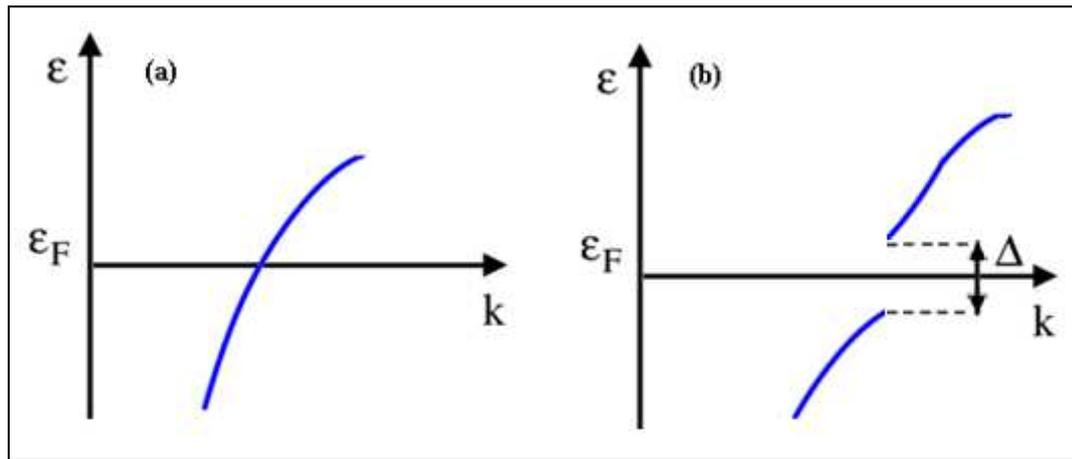
A quiralidade local é definida a partir de um circuito fechado de grãos [54], como:

$$K = \sum_{i,j}^p \frac{J_{i,j}}{J} \text{sen}(\theta_i - \theta_j - A_{i,j}). \quad (4.4)$$

Na equação (4.4), a soma é executada ao longo dos  $p$  lados da *plaquete* formada pelo anel de grãos, e  $J$  é escolhido de modo que  $K = \pm 1$ . Lembrando que a corrente de Josephson entre grãos  $i$  e  $j$  é dada por  $I_{i,j} = J_{i,j} \text{sen}(\theta_i - \theta_j - A_{i,j})$ , claramente, o sinal da quiralidade é relacionado com a orientação da corrente que circula no perímetro da *plaquete*. Além disso, quando ocorre um número ímpar de junções- $\pi$  ao longo do anel de grãos, um *loop* de corrente espontânea pode se formar. Então, há quebra de simetria por reversão temporal na ausência de qualquer campo aplicado se a quiralidade global (em toda a amostra) for não nula. Uma possível consequência da quiralidade espontânea, ou induzida por campo, é o aparecimento de uma contribuição anômala ao efeito Hall [112, 113]. Considerando que esta possibilidade é plausível, propomos que o excesso de voltagem transversal observada nos filmes YBCO é um resultado do espalhamento de quase-partículas por quiralidades locais e espontâneas. Então, tal como observado,  $\delta V_{xy}$  deverá ser positivo, com um pico em  $T_C$ , ou logo acima deste ponto crítico, quando as quase-partículas forem do tipo buraco. Por outro lado, em consequência da abertura do gap supercondutor em  $T_C$ , as quase-partículas dominantes tendem a ser do tipo elétron abaixo desta temperatura.

Na figura 4.14 (a) é representada a relação de dispersão para a energia eletrônica (esquemática) em sistema metálico com portadores do tipo buraco (massa efetiva negativa). Em (b) representa-se a abertura de um gap BCS, que faz com que, acima da energia de Fermi  $E_F$ , as quasi-partículas adquiriram caráter do tipo elétron, pois a relação de dispersão adquire curvatura positiva (massa efetiva positiva). Neste caso, um  $\delta V_{xy}$  negativo é esperado e se manifesta como um pico em temperaturas próximas, mas abaixo de  $T_C$ , como foi observado em algumas amostras. A interpretação proposta para  $\delta V_{xy}$  também pode explicar a ocorrência de ambas as contribuições, positiva e negativa, na mesma amostra, com o máximo positivo ocorrendo sistematicamente em temperaturas acima daquelas para o pico negativo. Os

resultados nas amostras Y4 e Y5 exemplificam este comportamento particular que não pode ser explicado com os modelos anteriormente propostos.



**Figura 4.14** – (a) Relação de dispersão para a energia eletrônica (esquemática) em sistema metálico com portadores do tipo buraco (massa efetiva negativa). (b) A abertura de um gap BCS (massa efetiva positiva), torna as quase-partículas excitadas acima do gap adquirem caráter tipo-elétron.

A contribuição necessária para a ocorrência do efeito vidro quiral para  $\delta V_{xy}$  é dependente da amostra, uma vez que a quiralidade global pode ser ajustada através de processos como a implantação de íons e desoxigenação, que devem afetar diretamente as junções entre os grãos. Por outro lado, a aplicação de um campo magnético tende a suprimir as junções Josephson, e assim, anula o efeito do excesso de voltagem transversal. De fato, aumentando-se a intensidade do campo, os resultados mostram que o sistema apresenta uma resposta magnética global mais fraca em razão dos efeitos de frustração relacionados aos termos  $A_{i,j}$ .

Devido à forte anisotropia planar do YBCO, os grãos supercondutores nos filmes estudados formam *plaquetes* com espessura substancialmente menor que o tamanho lateral, que é sub-micron. Tal espessura, contudo, é muito maior que o tamanho do comprimento de coerência ao longo do eixo-*c*. Com isso, assume-se que os filmes investigados no presente estudo são sistemas 3D. Este é um ponto crucial, uma vez que, considerando as redes de Josephson desordenadas como sendo efetivamente bidimensionais, só seria possível uma ordem do tipo vidro quiral em  $T = 0$  [114, 115].

## ***CAPÍTULO 5 – Flutuações Termodinâmicas na Condutividade***

Neste capítulo serão apresentadas as análises e as discussões de medidas dos efeitos das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica, em temperaturas próximas a  $T_C$ , de várias amostras dos filmes finos estudados neste trabalho. As análises foram feitas a partir das medidas de resistividade longitudinal.

### **5.1 – FLUTUAÇÕES NA CONDUTIVIDADE EM FILMES FINOS DE YBCO**

Os filmes finos de YBCO estudados nesse trabalho apresentam uma microestrutura com característica fortemente granular, o que possibilitou a observação de fortes efeitos de excesso de tensão transversal, como já foi discutido no capítulo anterior. Esses sistemas desordenados servem também como modelo experimental para avaliar a aplicabilidade da teoria do estado de vidro quiral na supercondutividade, o qual foi proposto para explicar a fenomenologia característica das amostras granulares dos HTSC's [116]. Existem controvérsias relacionadas à relevância do estado de vidro quiral nas amostras cerâmicas volumétricas dos HTSC's [117, 118]. Possivelmente, nestas amostras, o tamanho dos grãos é suficientemente grande para que os efeitos dos vórtices de Abrikosov (no interior dos grãos) se sobreponham aos efeitos das junções fracas nas fronteiras de grãos, tornando a fenomenologia mais complexa. Em outros termos, ao menos em certas propriedades, torna-se difícil realizar a separação dos efeitos

irreversíveis resultantes do *pinning* dos vórtices de Abrikosov e os efeitos causados pela frustração, que está relacionada às junções fracas intergranulares.

Nos filmes crescidos por deposição de solução química, o tamanho típico dos grãos é de ordem submicrométrica. Além disso, os grãos são orientados de modo que o eixo-*c* é, em geral, perpendicular à superfície do filme. Então, como o tamanho dos grãos é da ordem do comprimento de penetração, e em razão da ocorrência equiprovável de junções *pi* e junções *sigma* devido à simetria  $d_x^2 - y^2$  característica dos HTSC [108, 113], a estabilização de um estado de vidro quiral torna-se viável nos filmes estudados nesta Tese.

O estudo relacionado às flutuações na condutividade foi realizado em várias amostras. Para temperaturas acima de  $T_C$ , os regimes de flutuações Gaussianas de baixa dimensionalidade não foram observados em algumas amostras. Com a diminuição da temperatura, ao se aproximar de  $T_C$ , flutuações Gaussianas tridimensionais (3D) foram observadas sistematicamente. Ao se aproximar ainda mais do ponto crítico, ocorre um *crossover* para um regime genuinamente crítico. Este regime é identificado pela lei de potências e expoentes críticos característicos. No entanto, contrastando com as previsões do modelo 3D-XY-E no caso ordenado, que descreve bem os resultados em monocristais [51], a região de flutuações críticas nos filmes é caracterizada por um grande expoente crítico. Esse comportamento caracteriza a termodinâmica crítica dos vidros quirais supercondutores.

## 5.2 - MÉTODO DE ANÁLISE DA CONTRIBUIÇÃO DAS FLUTUAÇÕES À CONDUTIVIDADE

As amostras escolhidas para serem analisadas foram aquelas em que um maior número de pontos foi medido experimentalmente. A análise tem como base as medidas de resistividade longitudinal,  $\rho \times T$ , realizadas com uma corrente alternada de frequência de 37 Hz e intensidade 100  $\mu$ A. Algumas das medidas analisadas foram feitas na presença de campo magnético aplicado ortogonalmente à superfície dos filmes, com intensidade máxima de  $\mu_0 H = 0,1T$ .

De maneira geral, nas medidas de resistividade em amostras de HTSC é possível observar um desvio do comportamento linear quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica. Ocorre um aumento na condutividade, também chamado de paracondutividade, que é um efeito das flutuações supercondutoras na fase normal. Tais flutuações geram mecanismos adicionais para o transporte de corrente [119]. Essa contribuição adicional à condutividade é definida como:

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R, \tag{5.1}$$

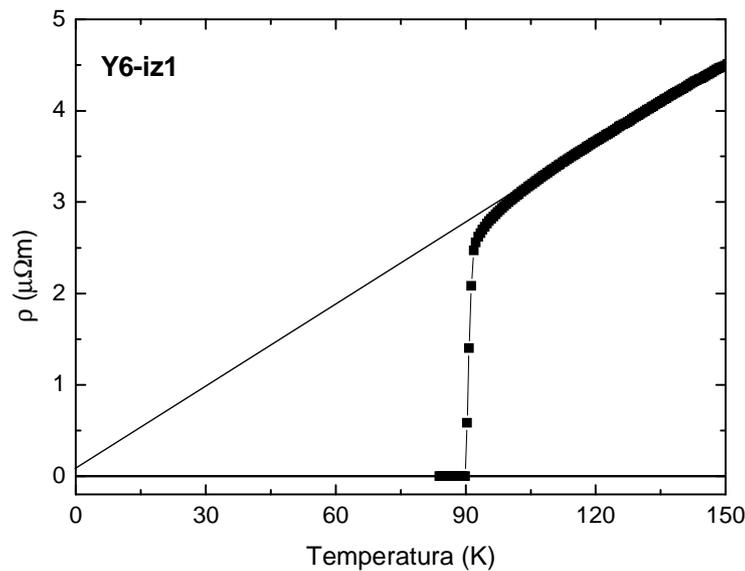
onde  $\sigma$  é o inverso da resistividade medida, ou seja,  $\sigma = 1/\rho$ ,  $\sigma_R$  é a condutividade regular,  $\sigma_R=1/\rho_R$ . Assim, as flutuações na condutividade são obtidas a partir dos dados experimentais, através da equação:

$$\Delta\sigma = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_R}. \tag{5.2}$$

O termo regular é estimado a partir da extrapolação linear do comportamento da resistividade em alta temperatura, ou seja,

$$\rho_R = a + bT. \tag{5.3}$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  na equação acima são constantes fenomenológicas dependentes da amostra. A figura 5.1 exemplifica a extrapolação que define a resistividade regular em função da temperatura para a amostra Y6-iz1.



**Figura 5.1** – Extrapolação da resistividade regular em função da temperatura para a amostra Y6-iz1.

As análises das medidas foram feitas considerando-se que a contribuição das flutuações para a condutividade é dada por uma lei de potência que apresenta uma divergência na temperatura crítica, ou seja:

$$\Delta\sigma = A \epsilon^{-\lambda}, \tag{5.4}$$

onde  $A$  é a amplitude crítica,  $\epsilon = (T-T_C) / T_C$  é a temperatura reduzida e  $\lambda$  é o expoente crítico.

Para se encontrar o valor de  $\lambda$ , define-se a grandeza  $\chi_\sigma$  como:

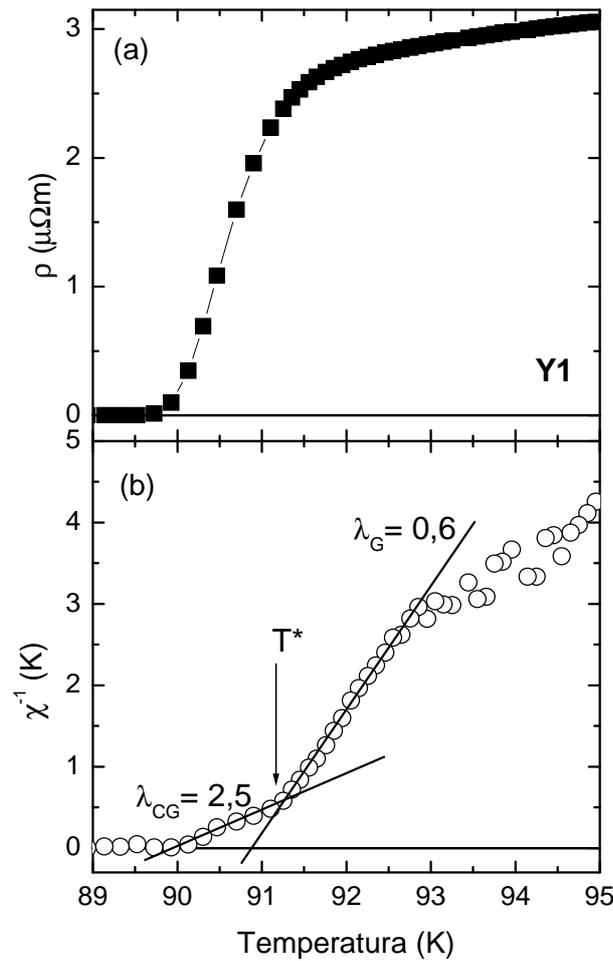
$$\chi_\sigma = -\frac{d}{dT} \ln \Delta\sigma = -\frac{1}{\Delta\sigma} \frac{d}{dT} \Delta\sigma. \quad (5.5)$$

Determinando-se a grandeza  $\chi_\sigma$  a partir dos dados experimentais e substituindo-se a equação (5.4) na (5.5), obtém-se:

$$\chi_\sigma^{-1} = \frac{1}{\lambda} (T - T_C). \quad (5.6)$$

Com isso, a identificação de um regime linear num gráfico de  $\chi_\sigma^{-1}$  versus  $T$  permite a determinação simultânea de  $T_C$  e de  $\lambda$ . O valor de  $T_C$  é obtido pela intersecção da reta com o eixo das abscissas, enquanto a inclinação da reta fornece o inverso do expoente crítico,  $\lambda^{-1}$ . Uma vez definido o regime de temperatura onde o *scaling* é válido, a amplitude crítica  $A$  pode ser obtida a partir da equação (5.4).

A figura 5.2 ilustra a aplicação desse método de análise através de resultados de  $\chi_\sigma^{-1}$  versus  $T$  obtidos para a amostra Y1. No painel (a) é apresentada a transição resistiva para esta amostra, no formato  $\rho$  versus  $T$ . No painel (b), os resultados para  $\chi_\sigma^{-1}$  são plotados na mesma faixa de temperatura. Dois regimes linearmente dependentes da temperatura são identificados e sinalizados por linhas retas. Em temperaturas mais elevadas, a inclinação fornece o expoente  $\lambda_G = 0,6$ , que corresponde a um regime de flutuações Gaussianas tridimensionais (3D), como será discutido na próxima seção. O outro regime observado em temperaturas mais baixas corresponde ao expoente  $\lambda_{CG} = 2,5$ . Este regime caracteriza a ocorrência de flutuações críticas genuínas e está relacionado à termodinâmica de um estado supercondutor do tipo vidro quiral.

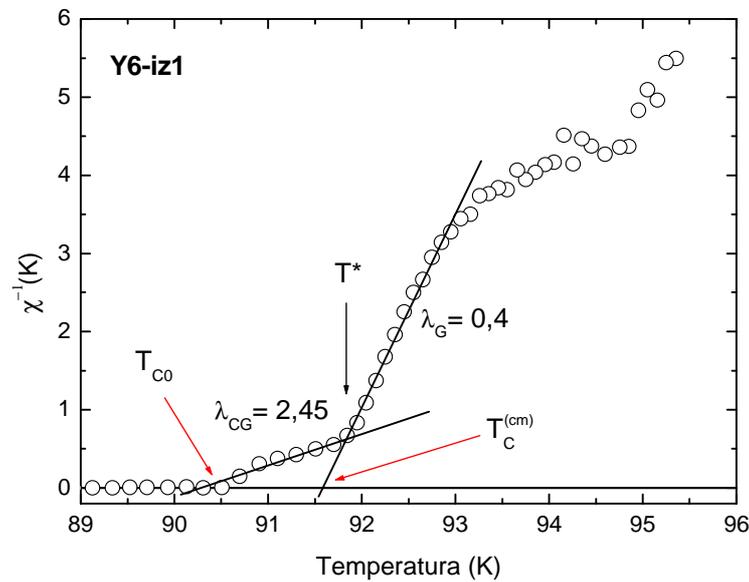


**Figura 5.2** – Transição supercondutora para o filme Y1 representado como (a) resistividade versus  $T$  e (b)  $\chi_{\sigma}^{-1}$  versus  $T$ . Os expoentes destacados em (b) são obtidos a partir da inclinação das retas, como citado no texto. Estes são resultados representativos das amostras estudadas.

### 5.3 – RESULTADOS

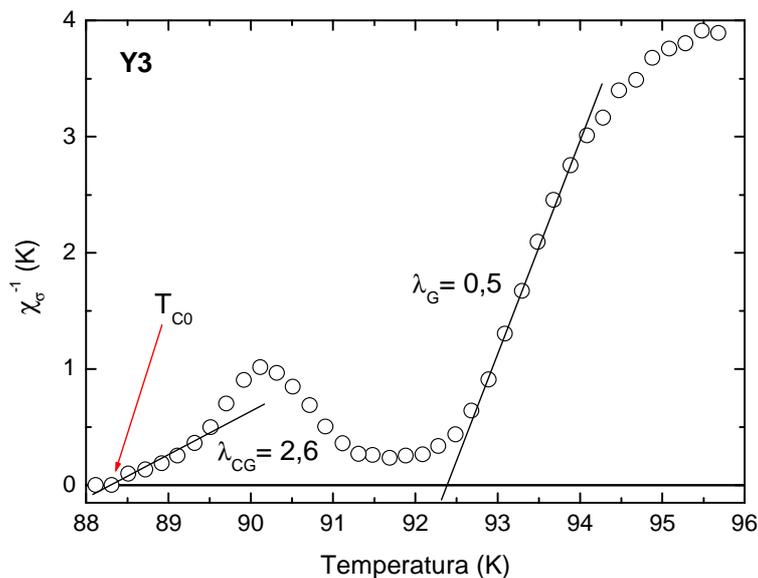
Na figura 5.3 é apresentada a quantidade  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura para a amostra Y6-iz1. Essa amostra foi submetida a um processo de implantação de íons de Zn, previamente às medidas de condutividade, tal como relatado no Capítulo 3. Assim como nos resultados mostrados na figura 5.2, foram também observados para essa amostra dois regimes de flutuações. Um ocorre em temperaturas mais elevadas, onde o expoente observado corresponde a um regime Gaussiano 3D. Em seguida, ocorre uma passagem para um regime genuinamente crítico, com expoente  $\lambda_{CG} = 2,45$ , que ocorre mais próximo ao estado de resistência nula. A temperatura  $T^*$  indica a passagem do regime Gaussiano para o regime genuinamente crítico. Esta temperatura permite estimar o número de Ginzburg,  $G_i = (T^* - T_C) / T_C$ . Usando-se para  $T_C$  o valor “campo médio” extrapolado do regime Gaussiano, obtém-se  $G_i \approx 0,006$ , que está dentro dos valores aceitáveis para este parâmetro no sistema YBCO [51]. Na figura está assinalada a temperatura crítica Gaussiana,  $T_C^{(cm)}$  e temperatura de

coerência  $T_{C0}$ , que corresponde à temperatura crítica extrapolada do regime genuinamente crítico.



**Figura 5.3** – Resultados representativos de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  versus  $T$  na região próxima à transição supercondutora para o filme Y6-iz1. Destaque para os pontos de  $T^*$ ,  $T_C^{(cm)}$  e  $T_{C0}$ . Esta amostra foi submetida a um processo de implantação iônica de Zn, como descrito no texto.

Resultados semelhantes aos mostrados nas figuras 5.2 e 5.3 foram observados para a maioria das amostras investigadas. Na figura 5.4 mostra-se outro exemplo de medidas de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função da temperatura realizadas nos filmes finos estudados. Os resultados referem-se à amostra Y3. Neste caso, a evolução do regime Gaussiano para o regime crítico é mais complexa e se assemelha às observações realizadas em amostras cerâmicas [116].



**Figura 5.4** – Resultados de  $\chi_{\sigma}^{-1}$  em função de  $T$  na região próxima à transição supercondutora para o filme Y3. Nesta medida há aplicação de campo magnético  $\mu_0 H = 0,05$  T.

Na tabela 5.1 estão listados os valores dos expoentes obtidos tanto para o regime Gaussiano quanto para o regime crítico. Dentre os expoentes encontrados para as treze medidas independentes, pode-se fazer uma média para o expoente Gaussiano, que resulta em  $\lambda_G = 0,52 \pm 0,08$ . Já o regime crítico foi identificado em nove amostras analisadas, que conduziram a  $\lambda_{CG} = 2,6 \pm 0,5$ . Algumas das medidas analisadas foram feitas em presença de campo magnético,  $\mu_0 H = 0,1$  T, aplicado perpendicularmente à superfície dos filmes. Em todos os casos, o regime correspondente a  $\lambda_G$  não foi afetado pela presença de campo. Em alguns casos, no entanto, o regime crítico foi suprimido na presença de campo com esta magnitude.

**Tabela 5.1** – Valores dos expoentes Gaussiano 3D ( $\lambda_G$ ), e expoente crítico ( $\lambda_{CG}$ ) para as amostras estudadas.

<b>Amostra</b>	<b>Expoente Gaussiano 3D <math>\lambda_G</math></b>	<b>Expoente Crítico <math>\lambda_{CG}</math></b>
<b>Y1</b>	--	--
<b>Y2</b>	0,51	--
<b>Y3</b>	0,56	2,55
<b>Y3-io1</b>	0,44	--
<b>Y3-io2</b>	0,47	--
<b>Y3-io3</b>	0,62	2,38
<b>Y3-d4</b>	0,47	--
<b>Y3-d5</b>	0,63	2,44
<b>Y3-d6</b>	0,62	--
<b>Y3-d7</b>	--	--
<b>Y4</b>	0,56	3,58
<b>Y5</b>	--	--
<b>Y5-d1</b>	--	--
<b>Y5-d2</b>	0,42	--
<b>Y5-d3</b>	--	--
<b>Y5-d4</b>	--	--
<b>Y6</b>	0,39	2,27
<b>Y6-iz1</b>	0,57	2,42
<b>Y6-iz2</b>	0,53	--
<b>Y7</b>	--	--
<b>Y7-d1</b>	--	--
<b>Valores Médios</b>	<b>0,52 <math>\pm</math> 0,08</b>	<b>2,60 <math>\pm</math> 0,50</b>

## 5.4 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com base em uma analogia com a fórmula cinética de Drude para a condutividade [120], pode-se deduzir que o expoente para a contribuição das flutuações termodinâmicas na condutividade é dado por [51]:

$$\lambda = \nu(2 - d + z - \eta). \quad (5.7)$$

Nesta equação,  $\nu$  é o expoente crítico para o comprimento de correlação,  $d$  é a dimensionalidade do espectro de flutuações,  $z$  é o expoente dinâmico e  $\eta$  é o expoente para a função de correlação do parâmetro de ordem.

No caso das pequenas flutuações Gaussianas, a teoria de campo médio prevê que  $\nu = 1/2$ ,  $z = 2$  e  $\eta = 0$  [46]. Assim,  $\lambda_G$  depende apenas da dimensionalidade, sendo que para  $d = 3$  a expressão (5.7) fornece  $\lambda_G = 0,5$ , de acordo com as observações desta Tese. Este resultado confirma então que as flutuações nas proximidades de  $T_C$  para o YBCO se desenvolvem sob a forma de pequenos volumes evanescentes de um condensado supercondutor tridimensional [51, 112]. Em regiões mais afastadas de  $T_C$  em alguns resultados para  $\chi_\sigma^{-1}$  são identificadas linhas retas que correspondem a expoentes com maior valor, como sugerido nos resultados mostrados nas figuras 5.2 e 5.3. Estes expoentes têm sido atribuídos a flutuações Gaussianas de baixa dimensionalidade [122]. Por outro lado, para análises realizadas em temperaturas muito próximas de  $T_C$ , é sistematicamente observada uma passagem do regime Gaussiano 3D para um regime crítico genuíno, com expoentes substancialmente distintos daquele previsto pela teoria de campo médio de Ginzburg-Landau. Os expoentes observados em monocristais [51, 123] são consistentes com as previsões da classe de universalidade 3D-XY, com dinâmica dada pelo modelo – E [48]. No caso ordenado, as previsões teóricas fornecem  $\nu \cong 0,67$ ,  $\eta \cong 0,02$  e  $z = 1,5$  [51]. Portanto, da expressão (5.7) obtém-se  $\lambda \cong 0,32$ . Porém nos filmes finos de YBCO (preparados por deposição de solução química) estudados nesse trabalho, se observam expoentes críticos com valores bem mais elevados ( $\lambda_{CG} = 2,6 \pm 0,5$ ), no regime de aproximação ao estado de resistência nula. Os dados obtidos para  $\lambda_{CG}$  permitem sugerir que ocorre uma transição do tipo vidro quiral no regime dominado por efeitos de granularidade. O modelo de vidro quiral foi discutido no capítulo anterior e é representado pelo Hamiltoniano (4.2) e pelo fator de calibre dado pela equação (4.3).

Como discutido anteriormente, no modelo de vidro quiral das equações (4.2) e (4.3), os acoplamentos  $J_{i,j}$  positivos e negativos ocorrem aleatoriamente, com igual frequência. Os  $J_{i,j}$

negativos decorrem da existência de junções do tipo  $\pi$ , inerentes aos supercondutores com simetria do tipo onda  $d$  [33]. Então, a frustração pode ocorrer neste modelo mesmo na ausência de campo magnético aplicado. A frustração no modelo também pode ser introduzida através do termo  $A_{i,j}$ . Quando a aleatoriedade é gerada pelos fatores  $A_{i,j}$ , a versão do modelo passa a ser chamada de *gauge glass* [53], conforme discutido na seção 4.3 do Capítulo anterior.

Através de simulações de Monte Carlo feitas por C. Wengel e A.P. Young [124] é possível estimar o valor para o expoente  $\lambda$ , uma vez que estes autores relatam tanto para o modelo de vidro quiral, quanto para o modelo de *gauge glass*, os expoentes críticos  $\nu = 1,3 \pm 0,3$  e  $z \cong 3,1$ . Assumindo que  $\eta = 0$ , a partir da expressão (5.7), tem-se o expoente  $\lambda = 2,7 \pm 0,4$ , que está de acordo com os valores para  $\lambda_{CG}$  obtidos experimentalmente nos filmes finos estudados nesta Tese.

Os regimes críticos das flutuações na condutividade nos filmes finos de YBCO estudados nesse trabalho são análogos aqueles previamente observados em amostras policristalinas de  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  (Bi-2212) e  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (Bi-2223) [125]. Dada a incerteza experimental, o expoente então encontrado,  $\lambda \cong 3,0$ , não difere significativamente do encontrado para os filmes finos aqui estudados. O comportamento das flutuações na condutividade nos supercondutores cerâmicos à base de Bi foi genericamente atribuído à granularidade microscópica [107]. Além disso, leis de potência com expoente  $\lambda \cong 3$  foram reportadas para caracterizar a aproximação ao estado de resistência nula em vários HTSC cerâmicos na ausência de campo magnético [125, 126].

Por outro lado, o expoente associado à transição de coerência [127], na situação em que um campo magnético fraco é aplicado, é significativamente maior do que o  $\lambda_{CG}$  observado [54, 128]. Nesse caso, o expoente experimental é  $\lambda \cong 4$ . Estes valores parecem ter consistência com o modelo de *gauge glass*, que parece ser mais apropriado para descrever a termodinâmica crítica do condensado supercondutor na presença de campo em diversas amostras policristalinas de HTSC.

Através dos resultados das figuras 5.2, 5.3 e 5.4 é possível deduzir que a fenomenologia da transição de coerência nas amostras cerâmicas de HTSC não é necessariamente a mesma que a observada nos filmes finos de YBCO estudados nesta Tese. Nas cerâmicas, as junções são muito mais fracas e a transição de coerência é sinalizada por um comportamento peculiar em  $\chi_\sigma^{-1}$ , muito similar aquele reportado na figura 5.4 para a amostra Y3. Também nas amostras cerâmicas, observa-se que, nas proximidades do estado de resistência nula, logo

acima da transição de coerência, é encontrado um regime de flutuações na condutividade cujo expoente é  $\lambda \cong 2,6$ . O resultado da figura 5.4 reforça a conjectura de que em campo magnético nulo a termodinâmica crítica de vidro quiral descreve os efeitos de flutuações termodinâmicas na transição de coerência característica das cerâmicas volumétricas.

A partir dos resultados nos filmes estudados nesta Tese e os resultados reportados para a transição de coerência em amostras granulares volumétricas de variados HTSC, pode-se inferir que os modelos de *gauge glass* e vidro quiral permitem a descrição da termodinâmica crítica em supercondutores desordenados. Tais modelos pertencem a classes de universalidade distintas, pois, na presença de campo magnético, encontram-se expoentes  $\lambda \cong 4$ . Na ausência de campo, ou na presença de campos muito fracos, obtém-se  $\lambda = \lambda_{CG} \cong 3$ , como observado nos filmes aqui estudados e em cerâmicas volumétricas.

## ***CAPÍTULO 6 – Efeito Hall***

O efeito Hall é uma das propriedades menos compreendidas dos cupratos supercondutores de alta  $T_c$ . Na fase normal das amostras que possuem dopagem ótima, a magnitude do coeficiente de Hall,  $R_H(T)$ , apresenta uma diminuição significativa com o aumento da temperatura [58, 129]. Muitas interpretações têm sido propostas para explicar a origem deste comportamento, incluindo efeitos relacionados ao conceito de líquido quântico bidimensional [63], ou a condução por duas bandas [130], ou ainda através dos efeitos da interação spin-órbita nos planos atômicos de Cu-O<sub>2</sub> [131]. Por outro lado, muitas são as controvérsias quanto à causa da reversão de sinal observada em  $R_H$  em temperaturas logo abaixo  $T_C$  [1].

Segundo a interpretação que é desenvolvida nesta Tese, inicialmente é necessário considerar que o efeito Hall nos cupratos em geral, e do YBCO em especial, apresenta duas contribuições: uma, ordinária, que é fracamente dependente da temperatura e pode ser explicada através da força de Lorentz; e outra, extraordinária, que é entendida em termos da interação dos portadores de carga com excitações magnéticas.

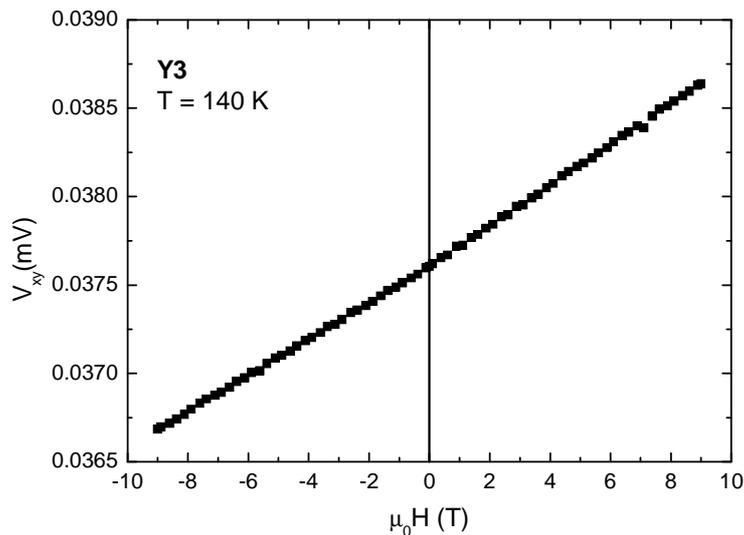
Neste Capítulo serão apresentados os resultados de efeito Hall determinados experimentalmente a partir das medidas originais de tensão transversal na presença de campo magnético realizadas nas amostras estudadas.

## 6.1 – Efeito Hall na Fase Normal

### 6.1.1 - Método de Medida

Para o estudo do efeito Hall foram inicialmente realizadas medidas de tensão transversal com configuração de contatos elétricos segundo a geometria Hall, conforme descrição feita na seção 3.5.3.1. Esses resultados foram adquiridos através de um procedimento realizado no equipamento PPMS, onde diversas seqüências de medidas foram programadas. As medidas foram realizadas em diversas temperaturas fixas, variando-se a intensidade do campo magnético aplicado entre 0 e  $\pm 9$  T. Todas as medidas foram realizadas aplicando-se nas amostras uma corrente elétrica alternada de intensidade 100  $\mu\text{A}$  e frequência 37 Hz.

Na figura 6.1 é apresentada uma medida representativa de tensão transversal em função do campo magnético aplicado, para a amostra Y3, com temperatura fixa em 140 K.



**Figura 6.1**– Figura representativa de medida de tensão transversal em função do campo magnético  $\mu_0 H$ , em temperatura fixa de 140 K, para a amostra Y3.

A aplicação do campo magnético nos dois sentidos (positivo e negativo) é necessária para que se possa separar a tensão Hall, que é ímpar no campo, do pequeno e inevitável sinal resistivo (que é par em relação à orientação do campo) que resulta do desalinhamento dos contatos elétricos para a medida da tensão transversal.

Os valores de tensão transversal são então separados em duas partes:  $V_{pos}$ , para tensões obtidas em função do campo magnético positivo, e  $V_{neg}$ , para tensões medidas com a aplicação do campo magnético invertido (negativo). Com isso, o cálculo da tensão Hall  $V_H$  é efetivado através da equação:

$$V_H = \frac{(V_{pos} - V_{neg})}{2}. \quad (6.1)$$

A resistividade Hall é obtida através da equação:

$$\rho_H = \frac{sV_H}{i}, \quad (6.2)$$

onde  $s$  é a espessura da amostra,  $i$  é a corrente elétrica e  $V_H$  é a tensão Hall obtida através da equação 6.1.

O coeficiente Hall  $R_H$  é calculado usando-se a equação:

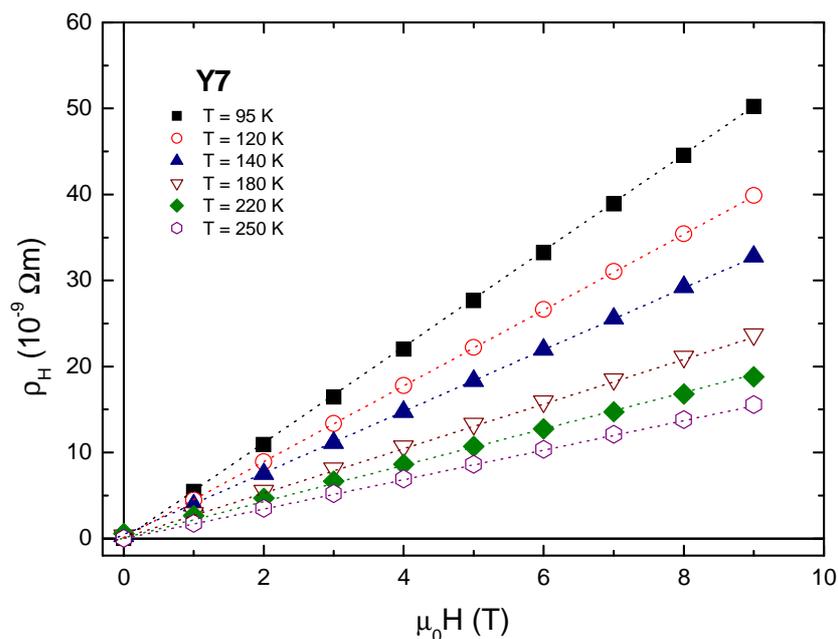
$$R_H = \frac{\rho_H}{\mu_0 H_{apl}}, \quad (6.3)$$

onde  $\rho_H$  é a resistividade Hall e  $H_{apl}$  é o campo magnético aplicado. Dessa forma obtém-se o coeficiente Hall  $R_H(T)$  através de medidas de resistividade Hall realizadas em temperaturas fixas.

## 6.1.2 – Análises e Resultados

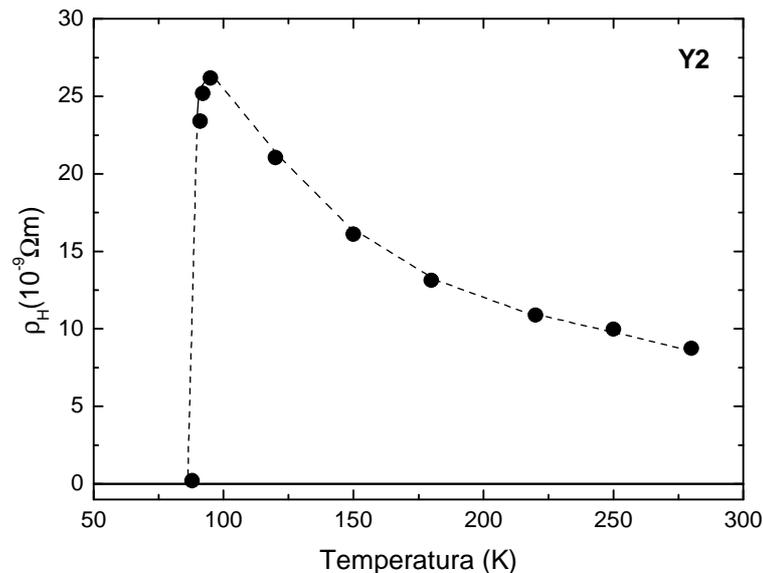
### 6.1.2.1 – Resistividade Hall

A figura 6.2 apresenta resultados representativos de resistividade Hall em função do campo magnético aplicado, em algumas temperaturas fixas, para a amostra Y7. Observa-se o comportamento linear de  $\rho_H$  para todas as temperaturas. Em geral, nas proximidades de  $T_C$  ocorre um desvio do comportamento linear devido às flutuações supercondutoras [66]. Porém, mesmo em  $T = 95$  K,  $\rho_H$  é linear com  $H$  no intervalo de campos estudado.



**Figura 6.2** – Dependência da resistividade Hall da amostra Y7 com o campo magnético aplicado, em várias temperaturas fixas.

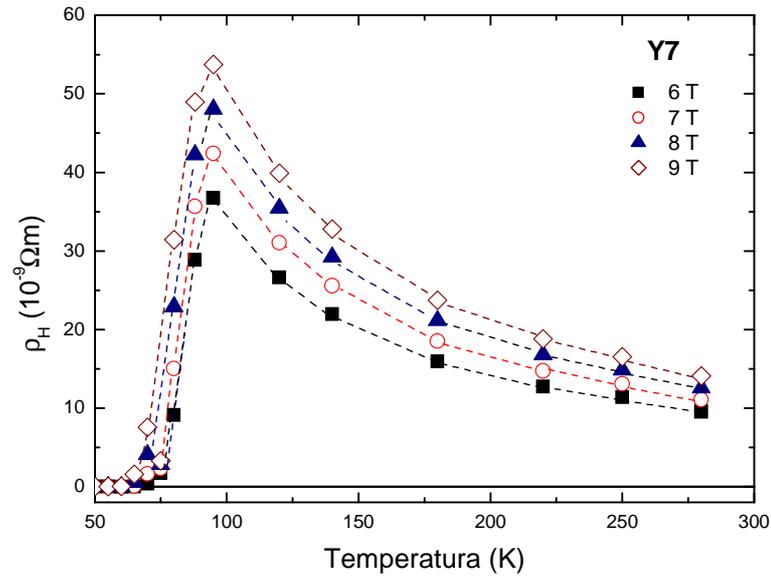
Na figura 6.3 é mostrado um resultado característico (amostra Y2) da resistividade Hall em função da temperatura, no campo magnético de 9 T. Observa-se que  $\rho_H$  é positiva e que sua intensidade aumenta conforme diminui a temperatura. O resultado da figura 6.3 reproduz observações feitas por outros autores e indica que a condução na fase normal do YBCO é predominantemente feita por lacunas [61, 132].



**Figura 6.3** – Resistividade Hall em função da temperatura para a amostra Y2. Resultado representativo. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

Um grande número de resultados de resistividade Hall em HTSC apresentados na literatura exibem a peculiar característica de inversão de sinal durante a transição normal supercondutora [1, 72, 133-135], como reportado no Capítulo 2. Dentre os resultados obtidos para os filmes finos supercondutores estudados nesse trabalho, apenas na amostra Y2 se observou uma inversão de sinal em  $\rho_H$  abaixo de  $T_C$  em campos aplicados maiores que 5 T, conforme discutido no Capítulo 4. No entanto, a magnitude de  $\rho_H$  abaixo de  $T_C$  para esta amostra é muito fraca. A ausência de inversão de sinal possivelmente está relacionada à microestrutura dos filmes finos estudados nesse trabalho. Ou seja, filmes finos preparados pela rota química são granulares em escala microscópica e apresentam uma grande quantidade de defeitos cristalinos. Sabe-se que em amostras desoxigenadas, ou contendo defeitos de natureza variada, a inversão do sinal Hall muitas vezes não é observada [66, 71].

Na figura 6.4 são apresentados resultados de  $\rho_H$  em função da temperatura, com diferentes campos magnéticos aplicados. Fica evidente a forte dependência de  $\rho_H$  com a temperatura no estado normal.



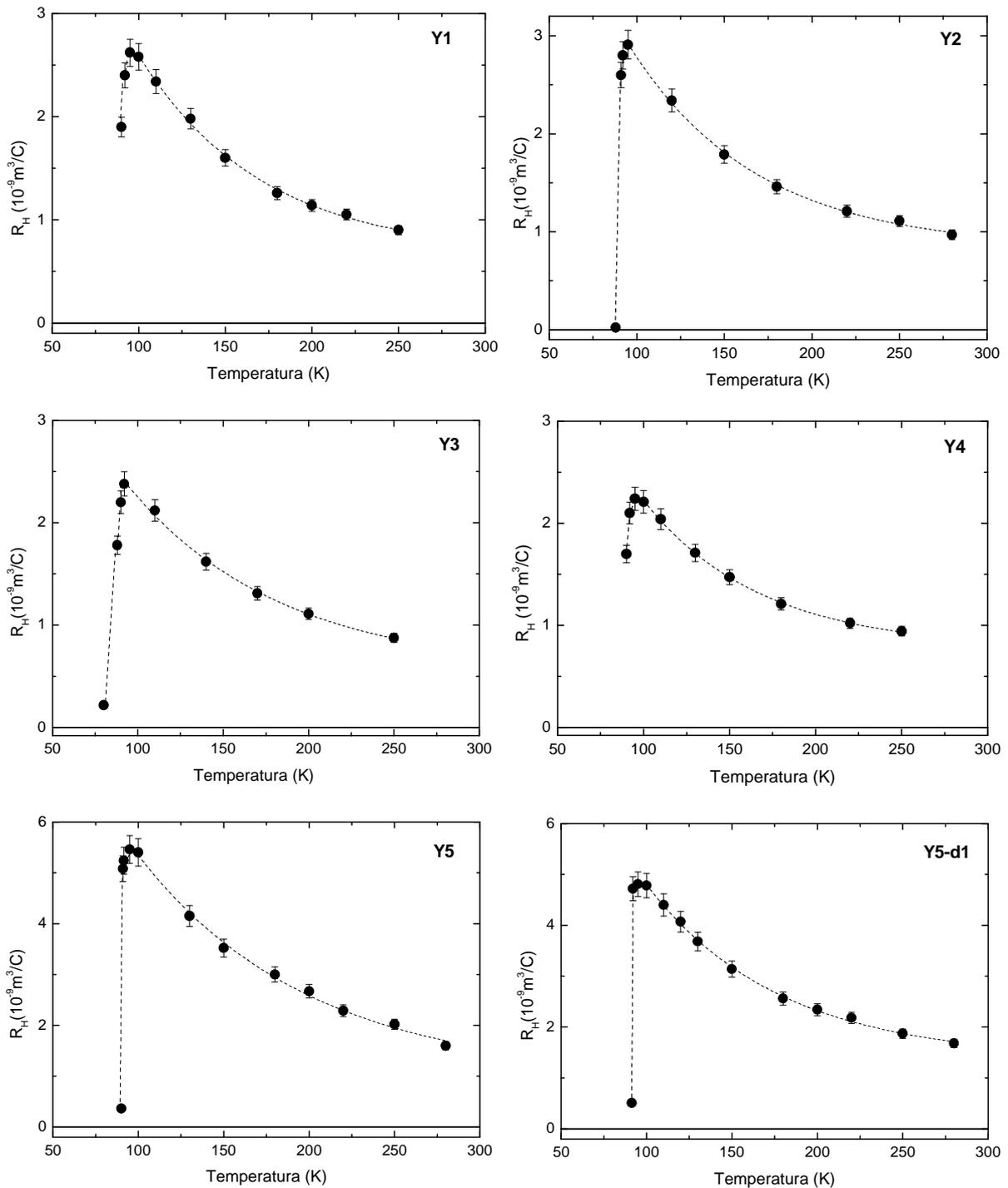
**Figura 6.4** – Resistividade Hall  $\rho_H$  em função de  $T$ , com diversos campos magnéticos aplicados, para a amostra Y7. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

### 6.1.2.2 – Coeficiente Hall

Os resultados para o coeficiente Hall  $R_H$  foram obtidos a partir da equação 6.3, usando dados referentes à resistividade Hall  $\rho_H$  previamente determinados.

Na figura 6.5 são apresentados resultados para o coeficiente Hall  $R_H$  em função da temperatura, para vários dos filmes finos estudados. Pode-se observar que há um comportamento qualitativo comum para  $R_H$  em todos os resultados exibidos.

A contribuição anômala ao efeito Hall é evidenciada pela forte dependência em temperatura de  $R_H$ . Na transição supercondutora,  $R_H$  se anula como esperado. Nos resultados da figura 6.5 não se observou a inversão de sinal do efeito Hall logo abaixo de  $T_C$ .

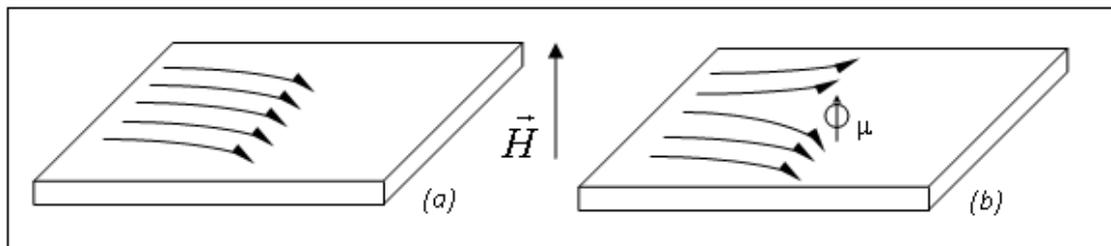


*Figura 6.5 – Resultados representativos para o coeficiente Hall  $R_H$  em função de  $T$  para as amostras Y1, Y2, Y3, Y4, Y5 e Y5-d1. As linhas tracejadas são guias para os olhos.*

### 6.1.2.3 – Análise do Coeficiente Hall no YBCO

O comportamento peculiar do coeficiente Hall na fase normal dos HTSC tem sido interpretado segundo variados mecanismos [136]. A acentuada dependência em temperatura de  $R_H$ , mostrada nas figuras 6.5, não é usual em condutores metálicos não magnéticos. Assim,

efeitos de fortes correlações eletrônicas na estrutura de bandas dos HTSC têm sido propostos para descrever a resposta Hall destes sistemas [63]. A possibilidade de condução por duas bandas com mobilidade muito distintas também tem sido lembrada por alguns autores [61, 66]. Uma linha distinta de interpretação supõe a existência de um termo anômalo, relacionado a excitações de origem magnética. Dentre estas, se destaca a proposta de ocorrência de efeito Hall induzido pelo mecanismo de *skew scattering* [59]. A motivação para esta interpretação está ligada ao comportamento de  $R_H$ , que varia aproximadamente com o inverso da temperatura ( $R_H \sim 1/T$ ). Ocorre, no entanto, que o *skew scattering* é um mecanismo de impureza isolada e pressupõe que a susceptibilidade magnética seja do tipo Curie-Weiss ( $\chi \sim 1/(T-\theta)$ ). Contudo, a susceptibilidade dos HTSC, e do YBCO em particular, é do tipo Pauli, que é praticamente independente da temperatura, além de possuir pequena magnitude. Na figura 6.6 é esquematizado o mecanismo de *skew scattering*.



**Figura 6.6** – Origens do Efeito Hall anômalo: (a) Contribuição ordinária: deflexão da corrente dos portadores gerada pela presença do campo magnético. Como consequência, ocorre um acúmulo de cargas de mesmo sinal em um dos lados da amostra, e o acúmulo de cargas de sinal contrário do outro. (b) Contribuição anômala: a presença de um átomo magnético causa um espalhamento assimétrico dos portadores de carga em razão da interação spin-órbita. Figura adaptada da referência [91].

Com base no fato de que os HTSC resultam de compostos precursores antiferromagnéticos, nos quais o estado magneticamente ordenado é desestabilizado pela dopagem dos planos de Cu-O<sub>2</sub> por lacunas (ver diagrama de fases da figura 1.4), e lembrando as investigações recentes que atribuem o fenômeno do pseudogap à excitações de natureza magnética [137], alguns autores têm atribuído a dependência em temperatura de  $R_H$  a um termo anômalo [61-62, 139].

Lembrando que, na presença de um termo anômalo, a resistividade Hall é escrita como:

$$\rho_H(T) = R_0 B + \mu_0 R_S M, \quad (6.4)$$

onde  $R_S$  é o coeficiente Hall anômalo e  $M$  é a magnetização. Nos HTSC,  $M$  é proporcional a  $B$ , ou seja,

$$\mu_0 M = \chi_P B, \quad (6.5)$$

onde  $\chi_P$  é a susceptibilidade de Pauli e os efeitos desmagnetizantes são ignorados em razão da pequenez da magnetização. Substituindo-se a expressão (6.5) em (6.4), tem-se:

$$\rho_H = (R_0 + R_S \chi_P) B. \quad (6.6)$$

No caso dos HTSC, pode-se escrever

$$B = \mu_0 H_{apl}, \quad (6.7)$$

onde  $H_{apl}$  é a intensidade de campo magnético aplicado.

Portanto, da expressão (6.3) obtém-se o coeficiente Hall total dado por:

$$R_H(T) = R_0 + R_S(T) \chi_P. \quad (6.8)$$

Desde que a susceptibilidade de Pauli é aproximadamente independente da temperatura, conclui-se que a dependência em temperatura de  $R_H$  deve-se, essencialmente, ao coeficiente Hall anômalo,  $R_S(T)$ .

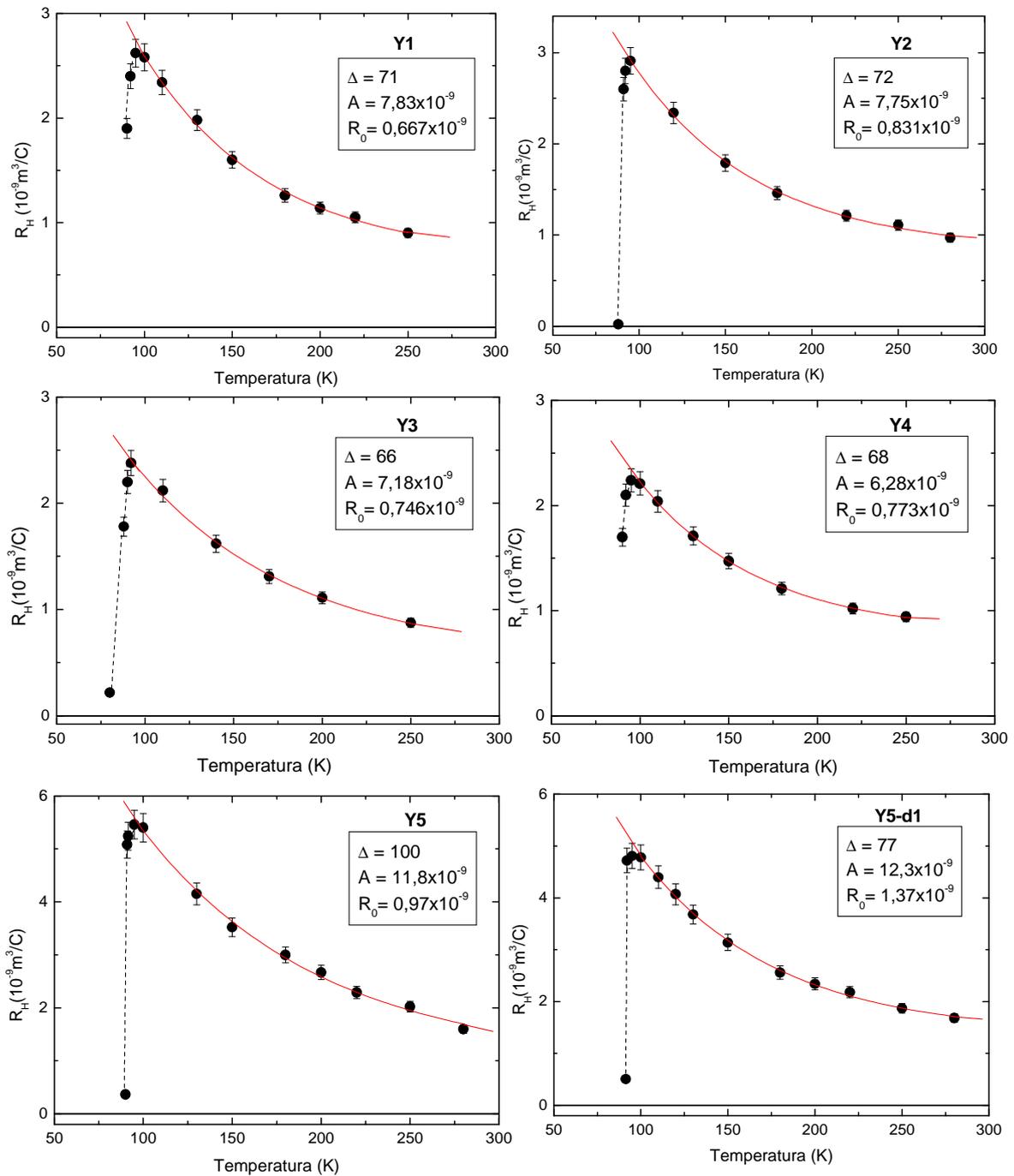
#### 6.1.2.4 – Ajuste Empírico dos Resultados para $R_H(T)$

A descrição empírica dos resultados para o coeficiente Hall total de todas as amostras investigadas foi feita com base na equação (6.8). Tendo como critério a descrição dos dados através de uma funcionalidade simples, contendo um número mínimo de parâmetros ajustáveis, obteve-se a melhor descrição dos dados com a função:

$$R_H(T) = R_0 + A e^{-\frac{T}{\Delta}}, \quad (6.9)$$

onde  $R_0$ , o coeficiente Hall ordinário é uma constante, bem como são constantes o parâmetro característico  $\Delta$  e a amplitude  $A$ . Essa função é do tipo *cut-off*.

Na figura 6.7, são mostrados os ajustes dos dados experimentais com a expressão (6.9) para diversas amostras. Observa-se, em todos os casos, uma boa concordância entre os pontos experimentais e a expressão (6.9). Em alguns poucos casos, o ajuste não tem a qualidade mostrada na figura 6.7. Porém, todas as medidas de  $R_H$ , realizadas em todas as amostras, puderam ser descritas pela equação (6.9) e os parâmetros  $R_0$ ,  $A$  e  $\Delta$  puderam ser obtidos com razoável confiabilidade na grande maioria dos experimentos.



**Figura 6.7** – Ajuste dos resultados de  $R_H$  versus  $T$  com a expressão (6.9) para as amostras Y1, Y2, Y3, Y4, Y5 e Y5-d1, com campo magnético aplicado  $\mu_0 H = 9T$ . As figuras são representativas de todas as experiências realizadas. A linha contínua é o ajuste realizado nas medidas com a equação (6.9). As linhas tracejadas são guias para os olhos. Nos insertos, são mostrados os parâmetros de ajuste:  $\Delta$  (valores em K), e  $A$  e  $R_0$  (valores em  $\text{m}^3/\text{C}$ ).

A tabela 6.1 apresenta os parâmetros  $R_0$ ,  $A$  e  $\Delta$ , obtidos através da equação (6.9), assim como os valores obtidos para os portadores de carga  $p$  para todas as amostras estudadas.

**Tabela 6.1** – Listagem dos parâmetros  $R_0$ ,  $A$  e  $\Delta$  para todas as amostras estudadas, obtidos a partir do ajuste empírico do coeficiente Hall baseado na equação (6.9), e os resultados da densidade de portadores de carga  $p$  para as amostras, obtidos através dos diagramas relacionados à oxigenação, propostos por Liang [4].

Amostra	$T_C$ (K)	$7-\delta$	$\Delta$ (K)	$A$ ( $10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ )	$R_0$ ( $10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ )	$p$ (oxig.)
Y1	89,80	6,84	71	7,83	0,667	0,149
Y2	90,00	6,91	72	7,75	0,831	0,168
Y3	91,44	6,88	66	7,18	0,746	0,158
Y3-io1	91,97	6,92	63	2,51	0,409	0,171
Y3-io2	90,63	6,94	52	1,53	0,055	0,173
Y3-io3	90,67	6,95	42	7,8	0,19	0,174
Y3-d4	91,17	6,89	48	2,53	0,043	0,16
Y3-d5	91,41	6,88	51	8,44	1,166	0,158
Y3-d6	91,56	6,70	61	8,44	0,116	0,125
Y3-d7	85,23	6,6	75	26	0,367	0,11
Y4	91,60	6,90	68	6,28	0,773	0,166
Y5	91,23	6,89	100	11,8	0,97	0,16
Y5-d1	90,95	6,86	77	12,3	1,37	0,154
Y5-d2	91,59	6,82	78	12,6	1,28	0,147
Y5-d3	91,52	6,80	81	39,3	3,06	0,139
Y5-d4	--	6,2	--	--	--	0,013
Y6	89,90	6,91	25	32	0,145	0,168
Y6-iz1	90,66	6,99	17	32,9	0,126	0,188
Y6-iz2	90,37	6,89	33	54	0,17	0,16
Y7	91,16	6,80	78	3,85	0,282	0,139
Y7-d1	--	6,3	--	--	--	0,04

### 6.1.2.5 – O Coeficiente Hall Ordinário e a Determinação da Densidade de Portadores

Os vários filmes estudados diferenciam-se pela densidade de portadores de carga, a qual foi variada mediante os processos de implantação iônica e desoxigenação, conforme discutido nas seções 3.3 e 3.4.

Fazendo-se a média dos resultados obtidos a partir do ajuste da expressão (6.9) aos dados experimentais para as amostras *standard* Y1, Y2, Y3, Y4 e Y5, que supõe-se estarem próximas ao estado de dopagem ótima, obtém-se  $R_0=8,0(\pm 1,1)\times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ . Supondo que este

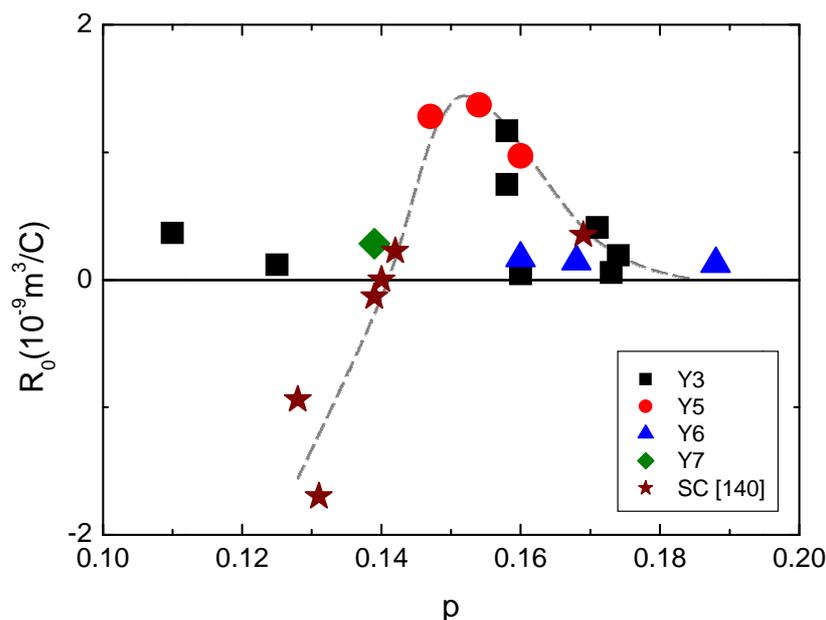
parâmetro corresponde ao coeficiente Hall ordinário de um sistema condutor por banda única, ou seja:

$$R_0 = \frac{1}{ne}, \quad (6.10)$$

onde  $n$  é a densidade de portadores e  $e$  é o *quantum* de carga, conforme discutido no Capítulo 2, obtém-se  $n=7,8(\pm 1,1)\times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , que é um valor compatível com a densidade de portadores estimada por outros métodos para o YBCO [66, 131].

O resultado acima parece indicar a validade do modelo de banda única para o YBCO. Porém, ao se analisar a variação de  $R_0$  em função da dopagem, verifica-se que a hipótese de condução por banda única pode não ser aplicável.

A figura 6.8 mostra os valores obtidos para  $R_0$  em função de  $p$  para as amostras Y3, Y5, Y6 e Y7, nas quais o conteúdo de oxigênio foi variado, seja por implantação de íons (amostra Y3), seja por desoxigenação (amostras Y3, Y5, Y6 e Y7). Os valores de  $p$  na figura 6.8 são aqueles determinados através da relação entre  $T_C$  e o conteúdo de oxigênio segundo as prescrições de Liang et al. [4], conforme apresentado na tabela 6.1. Resultados para monocristais também estão incluídos na figura 6.8 [140]. Por outro lado, o ponto correspondente à dopagem  $p = 0,14$  para a amostra Y5 foi excluído da figura, pois o valor obtido para  $R_0$  neste caso não é consistente com os demais. O uso dos valores de dopagem determinados através do parâmetro  $c$  e a equação (3.6) não altera qualitativamente a dependência de  $R_0$  em função de  $p$ .

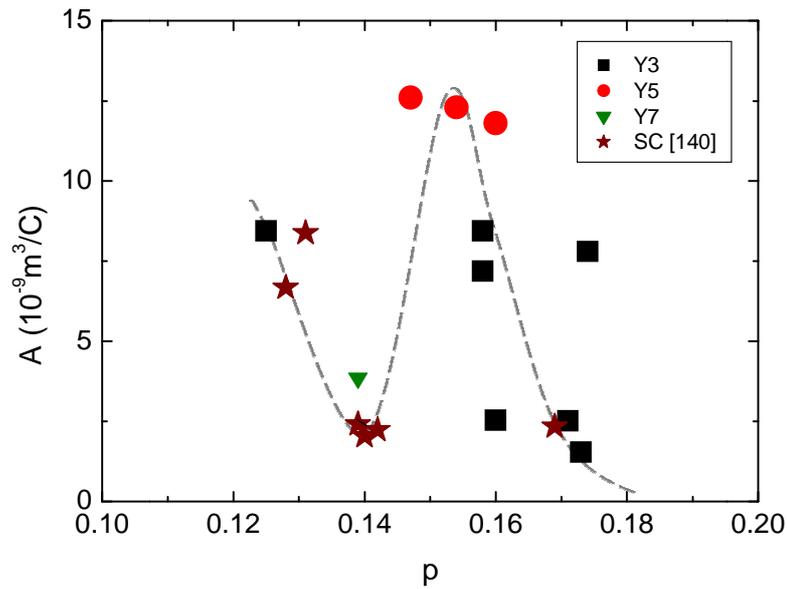


**Figura 6.8** – Valores de  $R_0$  em função de  $p$  obtidos do ajuste dos dados do coeficiente Hall total com a equação (6.9) para as amostras Y3, Y5, Y6, Y7 e para monocristais (SC) [140], em diferentes estados de oxigenação. A linha tracejada é um guia para os olhos.

Observa-se na figura 6.8 que  $R_0$  diminui acentuadamente quando  $p$  é aumentado entre os valores  $p \approx 0,15$  e  $p \approx 0,18$ . A variação de  $R_0$  neste pequeno intervalo de dopagem corresponde a uma variação de uma ordem de grandeza na densidade de portadores, alcançando valores próximos a  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  na dopagem  $p \approx 0,18$ . Este resultado indica: (i) uma extrema sensibilidade da estrutura de banda única com a dopagem, ou (ii) a presença de duas bandas de condução nas quais os portadores têm cargas efetivas opostas. No segundo caso, o coeficiente Hall é dado pela expressão (2.13) e variações acentuadas com a temperatura, e até inversões de sinal, são esperadas quando  $\sigma_L \mu_L \approx \sigma_E \mu_E$  ( $\mu_L$  e  $\mu_E$  são as mobilidades para lacunas e elétrons, respectivamente). Os resultados para  $R_0$  apresentam um comportamento surpreendente na dopagem característica  $p^* \approx 0,14$ . Os resultados em monocristais desoxigenados [140] mostram que, aproximadamente nesta condição,  $R_0$  muda de sinal e passa a ser negativo. Este comportamento somente pode ser entendido com base no modelo de condução por duas correntes. Para estados de dopagem  $p < 0,14$  a condução passa a ser feita predominantemente por elétrons. Possivelmente, a variação abrupta de  $R_0$  no valor  $p^* \approx 0,14$  indica uma mudança significativa na estrutura de bandas eletrônicas no YBCO, possivelmente acompanhada por uma reconstrução da superfície de Fermi.

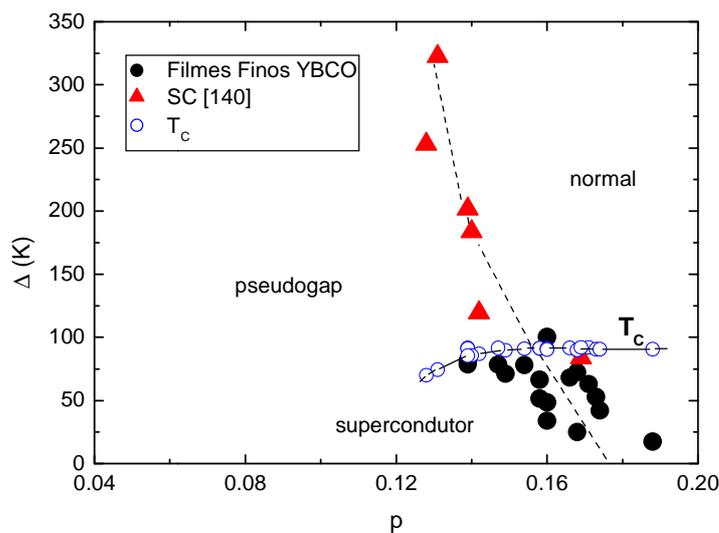
#### 6.1.2.6 – A Contribuição Anômala ao Efeito Hall

Na tabela 6.1 estão listados os parâmetros  $A$  e  $\Delta$  que caracterizam o termo anômalo da resistividade Hall para todos os filmes investigados. Na figura 6.9 estão mostrados os valores de  $A$  em função da dopagem  $p$  para os filmes Y3, Y5 e Y7. Para a amostra Y6, os valores de  $A$  são muito mais altos e não estão representados na figura 6.9. Nesta figura também estão representados valores obtidos a partir das medidas em monocristais [140]. A amplitude  $A$  diminui fortemente com a dopagem acima de  $p \approx 0,15$ . Porém, o comportamento desse parâmetro é mais complexo em dopagens inferiores. Um mínimo local é observado em  $p^* \approx 0,14$ , reforçando a hipótese de que modificações significativas na estrutura de bandas do YBCO ocorrem neste valor de dopagem. A constante  $A$  se mantém positiva no intervalo de dopagem estudado, mostrando que o mecanismo que controla o efeito anômalo é fundamentalmente distinto daquele responsável por  $R_0$ , que muda de sinal em  $p^* \approx 0,14$ .



**Figura 6.9** – Valores de  $A$  em função de  $p$  obtidos do ajuste dos dados para o coeficiente Hall total com a equação (6.9) para as amostras Y3, Y5, Y7 e para monocristais (SC) [140] em diferentes estados de oxigenação. A linha tracejada é um guia para os olhos.

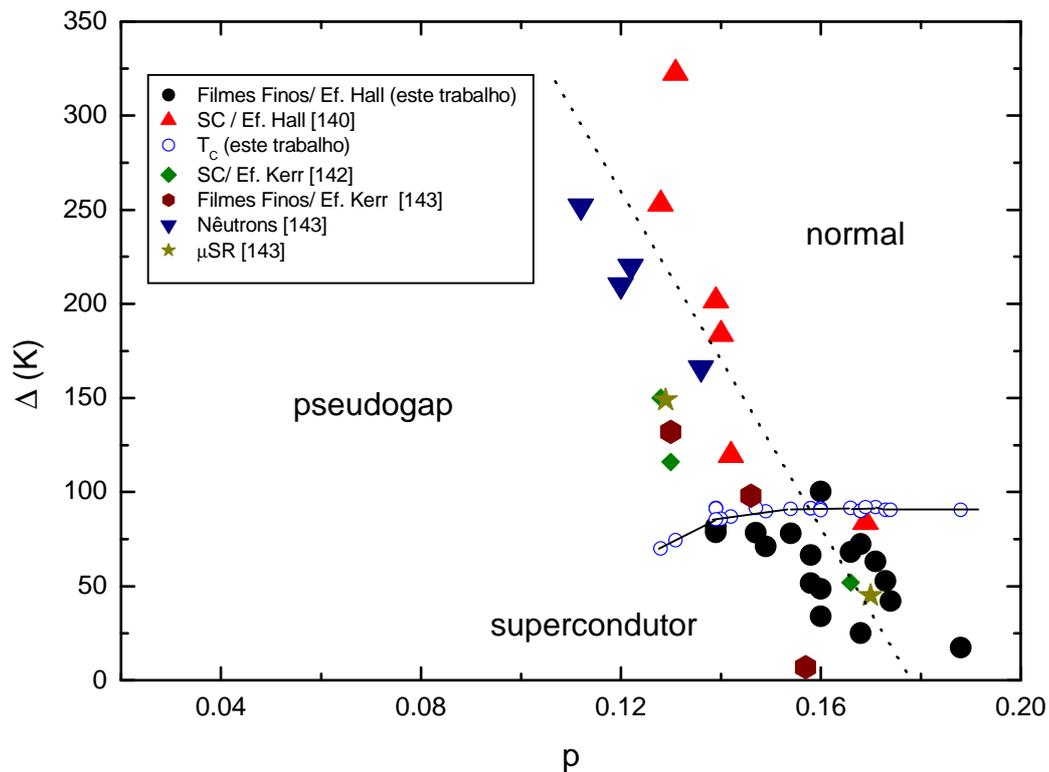
A dependência do parâmetro  $\Delta$  obtido dos ajustes com a expressão (6.9), em função da dopagem está mostrada na figura 6.10. Resultados em monocristais obtidos de análises dos resultados de O. Freitas [140] são também mostrados. Este resultado é muito significativo, pois a variação de  $\Delta$  com a dopagem coincide com determinações da linha  $T^*(p)$  que delimita a fronteira entre o estado de pseudogap e o estado tipo líquido de Fermi no YBCO.



**Figura 6.10** – Diagrama mostrando a variação do parâmetro  $\Delta$  em função do número de portadores  $p$ , para os filmes finos estudados e para monocristais de YBCO, com diferentes concentrações de oxigênio (linha tracejada). Também são representados os resultados de  $T_c$  em função de  $p$  (linha contínua).

Os resultados da figura 6.10 demonstram que o efeito Hall é crucialmente dependente do fenômeno do pseudogap e o evidencia de modo ainda mais marcante que outras propriedades de transporte elétrico ou térmico [141]. Os resultados da figura 6.10 mostram ainda que a linha de fronteira do estado do pseudogap adentra o domo supercondutor e levanta a possibilidade de existência de um ponto crítico quântico em  $p_{QCP} \approx 0,18$ . Além disso, os resultados da figura 6.10 eliminam o entendimento do fenômeno do pseudogap em termos da pré-formação de pares de Cooper descorrelacionados em temperaturas muito superiores a  $T_C$  [131].

Na figura 6.11 estão representadas a temperatura  $T^*$  de pseudogap em função de  $p$ , tais como representadas por Xia et al. [142], usando seus próprios resultados de medidas de efeito Kerr em monocristais de YBCO juntamente com pontos obtidos por espalhamento de nêutrons [143] e espectroscopia por ressonância muônica  $\mu SR$  [143]. Os dados da figura 6.10 são transpostos para a figura 6.11 para evidenciar a boa concordância entre as linhas  $\Delta(p)$  e  $T^*(p)$ .



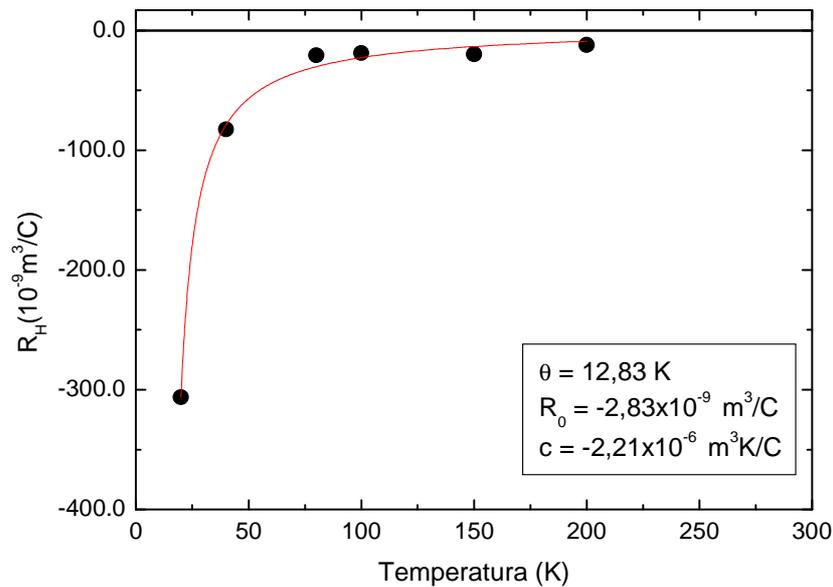
**Figura 6.11** – Diagrama mostrando a temperatura de pseudogap  $T^*$  e o parâmetro  $\Delta$  em função do número de portadores  $p$ , para os filmes finos estudados, para monocristais de YBCO [140], e para os resultados publicados nas referências [142-143], que reúne dados obtidos por efeito Kerr, espalhamento de nêutrons e  $\mu SR$ . Também são plotados os resultados de  $T_C$  em função de  $p$ . A linha tracejada é um guia para os olhos.

### 6.1.2.7 – Efeito Hall em Amostras Fortemente Desoxigenadas

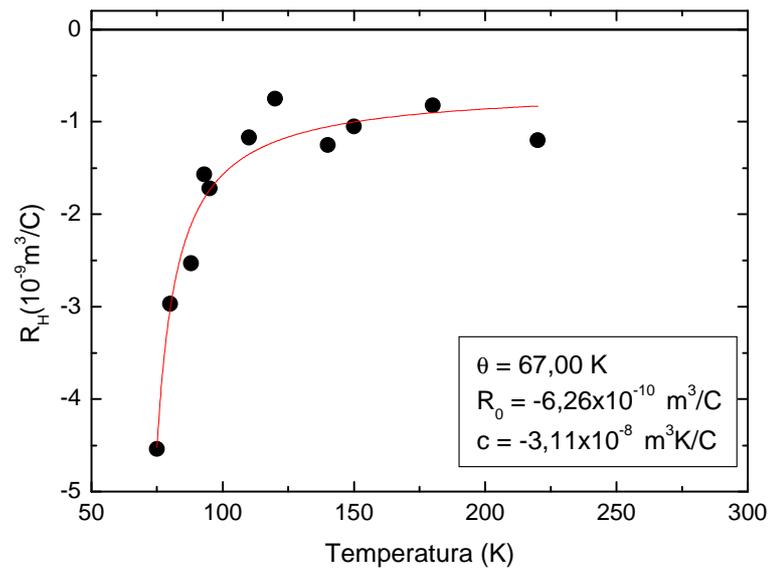
Em dois dos filmes estudados neste trabalho foram feitos tratamentos térmicos que produziram estados fortemente desoxigenados, conforme mostra a tabela 6.1. Tais amostras são a Y5-d4 (4ª etapa de desoxigenação da amostra Y5) e Y7-d1, cujas dopagens são  $p \approx 0,074$  e  $p \approx 0,098$ , respectivamente. Conforme a tabela 6.1, o coeficiente Hall para estas amostras ainda pode ser ajustado à equação (6.9), porém com valores negativos para os parâmetros  $A$  e  $R_0$ , e um valor muito pequeno para  $\Delta$ , que é inconsistente com sua identificação com o pseudogap. Um ajuste de melhor qualidade pode ser realizado com a equação:

$$R_H = \frac{c}{T - \theta} + R_0. \quad (6.11)$$

As figuras 6.11 e 6.12 mostram os dados experimentais para o coeficiente Hall em função de  $T$  para as amostras Y5-d4 e Y7-d1, respectivamente. Os ajustes com a expressão (6.11) também são mostrados nas figuras.



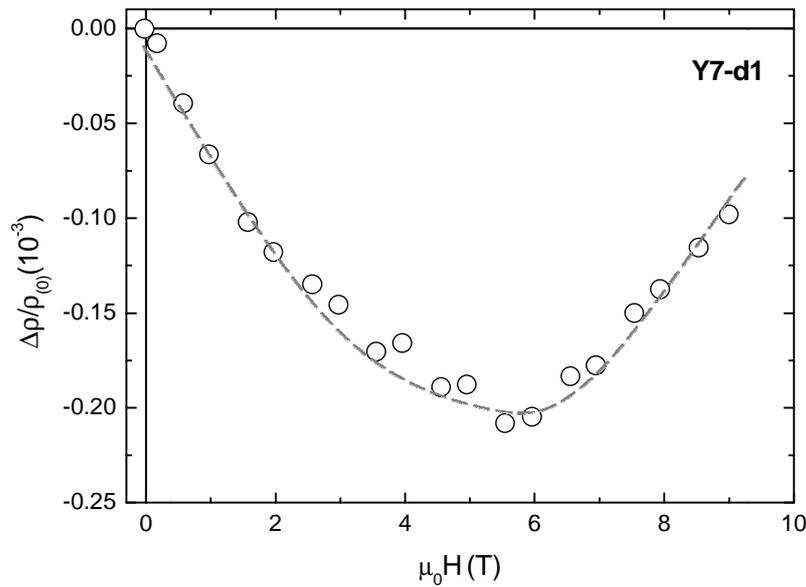
**Figura 6.11** – Constante Hall para a amostra desoxigenada Y5-d4, medida no campo magnético aplicado  $\mu_0 H = 9T$ . O ajuste dos pontos experimentais à equação (6.11) é dado pela linha contínua. Os parâmetros do ajuste estão mostrados no inserto da figura.



**Figura 6.12** – Constante Hall para a amostra desoxigenada Y7-d1, medida com campo magnético aplicado  $\mu_0 H = 9T$ . O ajuste dos pontos experimentais à equação (6.11) é a linha contínua. Os parâmetros do ajuste são dados no inserto.

Observa-se que, para pequenas densidades de portadores, a constante Hall é negativa, indicando que o transporte é feito por elétrons no limite de pequenas dopagens. Este é mais um resultado que reforça a validade do modelo de condução por duas correntes ao YBCO.

A validade da equação (6.11) implica em que o mecanismo de *skew-scattering* é o principal responsável pela resistividade Hall no limite de forte sub-dopagem. Este fato sugere que os spins estão desenvolvidos e estáveis neste limite, consistentemente com o estado magneticamente ordenado que, segundo o diagrama de fases da figura 1.4 é estabilizado para dopagens ainda menores no sistema YBCO. Esta interpretação é corroborada por medidas de magnetorresistência na amostra Y7-d1. Conforme mostra a figura 6.13, a magnetorresistência desta amostra em baixas temperaturas é negativa, tal como se espera do mecanismo de supressão de desordem de spin induzida pelo campo magnético.



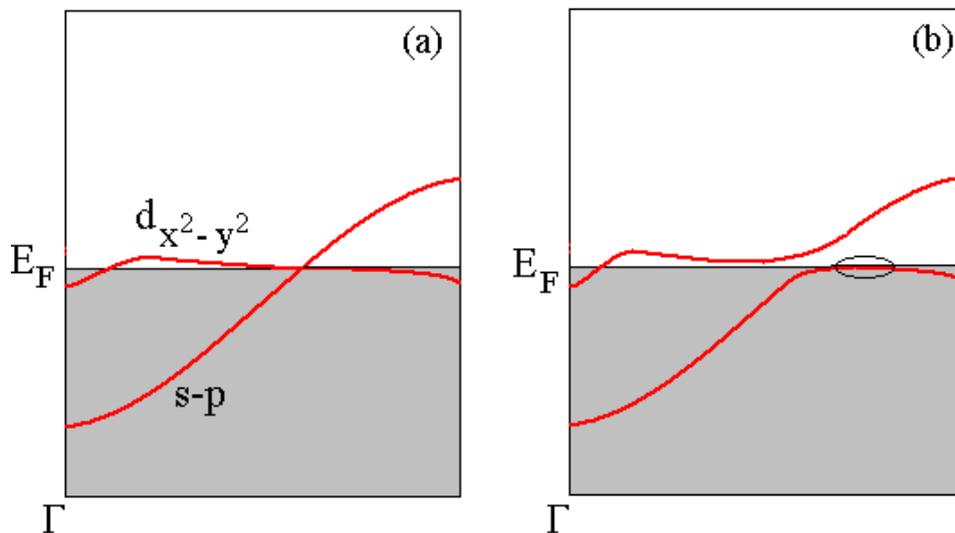
**Figura 6.13** – Magnetorresistência em função do campo magnético medida em  $T = 75$  K para a amostra fortemente desoxigenada Y7-d1.

Uma fraca magnetorresistência negativa também é observada na amostra Y5-d4. Tais resultados, obtidos para os filmes finos fortemente desoxigenados, são contrastantes com a magnetorresistência positiva observada nas demais amostras estudadas.

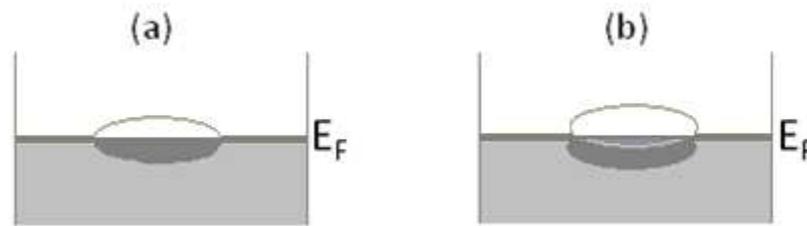
### 6.1.3 – Considerações sobre a Origem do Efeito Hall na Fase Normal do YBCO

As medidas de coeficiente Hall em todos os filmes finos de YBCO investigados nesta Tese foram descritas a partir da suposição de que o efeito Hall neste cuprato supercondutor é separável em duas contribuições: a ordinária e a anômala. O termo ordinário,  $R_0$ , é independente da temperatura, mas é muito afetado pelo estado de oxigenação (dopagem) da amostra. Os resultados para  $R_0$  apresentados na figura 6.8 sugerem fortemente que a condução no YBCO é feita por duas bandas: uma de lacunas, que domina na região de dopagem ótima, e outra de elétrons, que se torna mais importante na região sub-dopada. A contribuição anômala é fortemente dependente da temperatura e decai exponencialmente com o aumento de  $T$ . A funcionalidade do termo anômalo, expressa na equação (6.9), não é facilmente interpretável. Porém, o parâmetro  $\Delta$  exibe um comportamento tal como a temperatura característica do pseudogap  $T^*$ . Este fato sugere que o pseudogap está associado com excitações magnéticas. Contudo, não se pode atribuir tais excitações a efeitos de spins isolados. Se este fosse o caso, o termo anômalo deveria se comportar como uma susceptibilidade de Curie-Weiss, tal como ocorre no limite fracamente dopado (ver seção anterior, equação (6.11)). Uma possível interpretação para a lei exponencial de *cut-off* é a

formação de estados ligados virtuais de tipo-d na estrutura de bandas do YBCO. Num esquema simples, do tipo *tight-binding*, a estrutura de bandas dos planos de Cu-O<sub>2</sub> (característicos dos cupratos supercondutores) nas proximidades do nível de Fermi é composta por uma banda larga devida aos elétrons *s-p* do oxigênio que se superpõe a bandas estreitas dos estados de natureza-*d* do cobre, conforme esquematizado na figura 6.14. Dentre as bandas-*d*, a mais relevante tem simetria  $3d_{x^2-y^2}$  [144]. Em situações em que as duas bandas se cruzam nas vizinhanças da energia de Fermi, um gap de hibridização se abrirá em torno desta energia, conforme esquematiza a figura 6.14 (b). A abertura deste gap, que deve ficar restrito a algumas orientações do espaço recíproco, dá origem à secções planas locais na relação de dispersão para a energia (ver figura 6.14 (b)) as quais se comportam como estados ligados virtuais junto a  $E_F$  [77]. Numa rede regular, tais estados ligados virtuais formam uma onda de densidade de carga, que pode ou não ser comensurável com a estrutura cristalina. Tal onda de densidade de carga é anisotrópica e, na situação correspondente ao estado normal dos HTSC, provavelmente é dinâmica e possui curto alcance. Conforme mostra esquematicamente a figura 6.15, os estados ligados virtuais aumentam localmente a densidade de estados no nível de Fermi e se constituem em centros espalhadores muito eficientes para o transporte eletrônico [144-145].

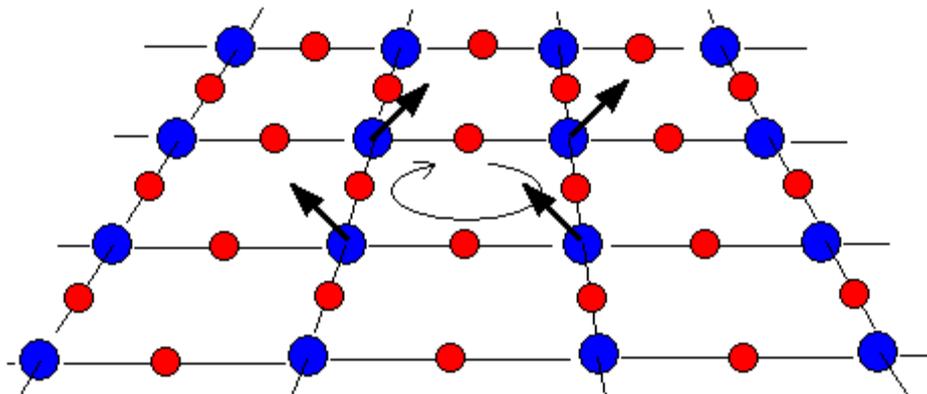


**Figura 6.14** – Esquema de bandas para os cupratos supercondutores: (a) sem hibridização e (b) com hibridização entre estado  $d_{x^2-y^2}$  e estado *sp*; a posição do estado ligado virtual está evidenciada.



**Figura 6.15** – (a) Ilustração da alteração local da densidade eletrônica produzida por um estado ligado virtual com energia próxima a  $E_F$ . Em (b) está esquematizado o caso em que o estado ligado virtual está desdobrado conforme a orientação do spin dos elétrons nele contidos.

Em altas temperaturas, os estados ligados virtuais para *spin-up* e *spin-down* são igualmente populados, resultando em spin total nulo. Porém, na medida em que a temperatura decresce, mecanismos de *spin-flip* são paulatinamente bloqueados e uma pequena polarização local de spin pode se desenvolver, dando origem a um espalhamento eletrônico por excitações magnéticas. Em outros termos, a polarização de spin transforma a onda de densidade de carga numa onda de densidade de spin, provavelmente dinâmica e de curto alcance. Tais excitações podem produzir efeito Hall anômalo pelo mecanismo de acúmulo local de fase de Berry, ou, em termos equivalentes, por quiralidades, conforme ilustra a figura 6.16.



**Figura 6.16** – Quiralidade de spin localizada e dinâmica nos planos de  $\text{Cu-O}_2$ .

O tempo de vida dessas flutuações é curto, de modo que não são detectáveis em experiências de magnetometria clássicas. No entanto, em experiências de transporte elétrico, o tempo de relaxação é da ordem de  $10^{-13}\text{s} - 10^{-14}\text{s}$ , e tais excitações podem, eventualmente, ser detectadas através da contribuição anômala ao efeito Hall, bem como através de outras modificações nas propriedades de transporte.

O gap de hibridização dá origem a modulações de carga e spin que, embora de curto alcance e dinâmicas, podem estar na origem da fenomenologia associada ao estado de pseudogap. Segundo esta interpretação, a natureza local do gap de hibridização não sustenta modulações de carga de longo alcance e não há formação de um genuíno gap no espectro de excitações do sistema. Assim, o fenômeno do pseudogap não caracterizaria uma nova fase eletrônica no sentido termodinâmico, e poderia também ocorrer em outros materiais, não necessariamente supercondutores. Tal correlação teria como origem a formação de ressonâncias magnéticas locais (estados ligados virtuais) nas estruturas planares Cu-O<sub>2</sub>, características dos cupratos supercondutores.

Muito recentemente, tem sido proposta a correlação entre o pseudogap e a estabilização de estruturas eletrônicas texturizadas denominadas de *skyrmions* [146]. Tais excitações são variantes mais complexas e estruturadas das quiralidades exemplificadas na figura 6.16. À diferença dos estados ligados virtuais aqui discutidos, na proposta da referência [146] uma rede de *skyrmions* é formada e um genuíno parâmetro de ordem é estabilizado na fase de pseudogap.

Em resumo, na interpretação qualitativa proposta para os resultados de efeito Hall constantes deste trabalho, considera-se a existência de uma correlação estreita entre o pseudogap e a observação de uma contribuição anômala ao efeito Hall do YBCO e dos HTSC em geral. Tal correlação teria como origem a formação de ressonâncias eletrônicas locais (estados ligados virtuais) nas estruturas planares Cu-O<sub>2</sub>, que estão presentes em de todos os cupratos supercondutores.

## ***Conclusão***

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental detalhado de propriedades de magnetotransporte em filmes finos epitaxiais de YBCO com diferentes concentrações de oxigênio. Uma das principais características dessas amostras é a grande incidência de defeitos, possivelmente gerados pela técnica de deposição por método químico empregada no preparo dos filmes (TFA). Além disso, como parte desse trabalho, as amostras foram submetidas a processos de implantação (de oxigênio e zinco) e desoxigenação os quais tendem a promover o aumento da incidência de defeitos no material. No entanto, o objetivo principal dos processos realizados para variar o conteúdo de oxigênio nas amostras consiste na obtenção de diferentes estados de dopagem.

A caracterização dos filmes finos foi feita a partir de difratogramas de raios-X, microscopia eletrônica e ótica. Para o estudo das propriedades de transporte elétrico foram realizadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, de voltagem transversal e de efeito Hall, neste caso, com especial atenção à contribuição anômala.

As principais conclusões correspondentes aos resultados obtidos serão apresentadas em dois tópicos. O primeiro trata dos efeitos observados nas proximidades do estado supercondutor, que dependem da granularidade das amostras. O segundo está relacionado às propriedades eletrônicas da fase normal e diz respeito, principalmente, ao efeito Hall e seu relacionamento com o fenômeno do pseudogap.

### *i) Efeitos de Granularidade*

As imagens de microscopia eletrônica e ótica revelaram o acentuado caráter granular dos filmes estudados, com uma alta densidade de poros e grãos de tamanho sub-

micrométricos preferencialmente orientados de modo que o eixo- $c$  é perpendicular aos planos dos filmes.

A partir das medidas de resistividade observou-se, para a maioria dos filmes, uma transição relativamente larga da fase normal para o estado supercondutor. Esta característica está relacionada à microestrutura granular das amostras estudadas. Com o aumento do campo magnético aplicado, esse efeito se intensifica. A variação da concentração de oxigênio nos filmes finos de YBCO influencia diretamente tanto o comportamento da transição normal-supercondutor como o valor de  $T_C$ . As amostras que passaram por processos de desoxigenação apresentaram maiores valores de resistividade na fase normal do que as amostras com dopagem ótima, em parte devido ao aumento na concentração de defeitos e em parte devido à diminuição na densidade de portadores. Foi possível constatar que as amostras *standard* apresentaram um valor de oxigenação pouco superior ao valor ótimo. Este fato, possivelmente, deve-se ao método de preparação. Um exemplo característico é a amostra Y5, que apresentou maior valor de  $T_C$  após passar pelo processo de desoxigenação. O processo de implantação de oxigênio invariavelmente produziu pequenos mas consistentes aumentos na densidade de portadores do tipo lacunas.

As amostras Y5-d4 e Y7-d1, que foram submetidas a acentuada desoxigenação, exibiram um comportamento tipo isolante nas medidas de resistividade elétrica, mostrando a abertura de um gap do tipo Mott-Hubbard induzido por efeitos de correlações eletrônicas.

A introdução de Zn na amostra Y6 por processo de implantação proporcionou um aumento na oxigenação, refletido no aumento sistemático de  $T_C$ . Porém, as pequenas doses de zinco implantadas na amostra não foram suficientes para produzir um efeito substitucional apreciável no sítio do cobre.

A transição normal-supercondutor foi estudada mediante medidas de excesso de voltagem transversal e de flutuações termodinâmicas na condutividade longitudinal. Ambas propriedades revelaram que os filmes preparados pela rota química, com microestrutura granular, podem ser considerados como realizações experimentais do modelo de vidro quiral supercondutor proposto, teoricamente por F. Kurmartsev [110] e H. Kawamura [111].

Em medidas de voltagem realizadas em contatos dispostos em bordas opostas das amostras, em configuração transversal à orientação da corrente, detectou-se contribuições não-resistivas no entorno da temperatura de transição ao estado supercondutor. Tais contribuições foram separadas da contribuição resistiva normal e caracterizam o excesso de voltagem transversal. A amplitude do sinal relacionado a esta anomalia é máxima em campo magnético nulo, e diminui fortemente com a aplicação de campos magnéticos. Observou-se

também que os processos de implantação ou desoxigenação ora suprimem o efeito, como ocorreu para a amostra Y5, ora favorecem seu aparecimento, como é o caso da amostra Y5-d1. Esses resultados permitem concluir que as heterogeneidades, e em particular a desordem do tipo granular, sejam responsáveis pelo efeito.

Mostrou-se que o excesso de tensão transversal observado no conjunto de filmes estudados não pode ser interpretado com base nos mecanismos propostos na literatura. Nem mesmo o modelo que considera a ocorrência de inomogeneidades transversais, comuns em amostras tipo filme fino, permite a descrição da totalidade dos resultados obtidos. Assim, propôs-se uma nova interpretação segundo a qual o excesso de transversal observado nos filmes finos de YBCO deste trabalho é uma consequência do espalhamento de quase-partículas por quiralidades locais e espontâneas. De acordo com o modelo de vidro quiral, o estado supercondutor em amostras granulares dos HTSC pode ser descrito por um Hamiltoniano generalizado de Josephson, que considera a ocorrência de junções do tipo- $\sigma$  e do tipo- $\pi$ . O estado ordenado de vidro quiral supercondutor é formado por estruturas localmente frustradas que podem ser representadas por correntes orbitais que circulam em anéis fechados de grãos supercondutores. As quiralidades ocorrem em anéis com um número ímpar de junções do tipo- $\pi$ . A ocorrência de quiralidade global leva à quebra de simetria por reversão temporal, mesmo que na ausência de campo aplicado. Uma consequência da quiralidade global, que é um efeito dependente da amostra, é o aparecimento do excesso de voltagem transversal.

A análise dos efeitos de flutuações termodinâmicas na condutividade longitudinal na região acima de  $T_C$ , na maioria das amostras, possibilitou a identificação de um regime dominado por flutuações Gaussianas tridimensionais (3D), onde observou-se, na média, o expoente  $\lambda_G \approx 0,5$ . Para regiões ligeiramente acima de  $T_C$ , onde ocorre uma passagem do regime Gaussiano 3D para um regime crítico genuíno, a média dos valores para o expoente crítico observado é  $\lambda_{CG} \approx 2,6 \pm 0,5$ . Este valor é bem mais elevado do que o previsto pela classe de universalidade 3D-XY-E, característica da transição supercondutora no caso ordenado. Os resultados de flutuações obtidos no regime crítico são característicos de uma transição do tipo vidro quiral supercondutor. Esta transição ocorre num sistema dominado por efeitos de granularidade não-trivial, onde os elementos básicos são estruturas frustradas formadas por anéis de grãos supercondutores acoplados por junções do tipo- $\pi$  e tipo- $\sigma$ .

*ii) Efeito Hall na Fase Normal*

A análise do coeficiente Hall na fase normal dos filmes finos foi feita a partir da suposição de que o efeito Hall pode ser dividido em duas contribuições: a ordinária e a anômala. A contribuição ordinária,  $R_0$ , independe da temperatura, mas é muito afetada pelo estado de oxigenação da amostra. Já a contribuição anômala é fortemente dependente da temperatura, e está relacionada ao pseudogap resultante de ondas de densidade de carga.

Os resultados para  $R_0$  permitem inferir que a condução no YBCO é feita por duas bandas: uma de lacunas, que domina na região de dopagem ótima, e outra de elétrons, que se torna mais importante na região sub-dopada. Na dopagem  $p^* \approx 0,14$ , o coeficiente  $R_0$  troca de sinal, tornando-se negativo para dopagens inferiores.

Os resultados para o coeficiente Hall total,  $R_H$ , exibiram um comportamento qualitativo comum, caracterizado por uma forte dependência com a temperatura. Para a interpretação dos resultados foi então aplicada uma função de ajuste empírico, com a presença dos termos ordinário e anômalo. Todas as amostras oxigenadas foram satisfatoriamente descritas por uma equação que supõe que o termo anômalo decai com a temperatura exponencialmente na forma  $\exp(-T/\Delta)$ . A dependência do parâmetro de *cut-off*  $\Delta$  com a dopagem  $p$  reproduz com boa aproximação a fronteira  $T^*(p)$  que delimita superiormente, num diagrama  $T$  versus  $p$ , a região em que os efeitos de pseudogap se manifestam em diversas propriedades físicas do YBCO.

Os resultados mostraram que  $\Delta(p)$ , ou seja, a linha de fronteira do estado de pseudogap, adentra o domo supercondutor, abrindo a possibilidade de existência de um ponto crítico quântico em  $p_{pcq} \approx 0,18$ . Em contrapartida, os resultados deste trabalho contrariam a suposição de que o pseudogap estaria relacionado à formação de pares de Cooper sem coerência de fase em temperaturas muito superiores a  $T_C$ .

A contribuição anômala ao efeito Hall varia fortemente com  $p$ . Em  $p^* \approx 0,14$ , um mínimo local na intensidade deste termo foi observado, reforçando a hipótese de que ocorrem modificações significativas na estrutura de bandas do YBCO neste valor de dopagem, no qual  $R_0$  apresenta uma reversão de sinal.

Para as amostras pouco dopadas (e não-supercondutoras), Y5-d4 e Y7-d1, o coeficiente Hall  $R_H$  apresentou sinal negativo, mostrando que a condução nesses sistemas é realizada por portadores de carga do tipo elétron. Esse resultado contribui para a interpretação desenvolvida nessa Tese, que enfatiza a hipótese de condução por duas bandas no YBCO. A análise dos resultados nas amostras pouco oxigenadas revela que o principal responsável pela resistividade Hall no limite de forte sub-dopagem é o mecanismo de *skew-scattering*. Com isso, supõe-se que, quanto mais baixa a dopagem do sistema YBCO, mais os spins são

estáveis, de modo consistente com o estado magneticamente ordenado do sistema não dopado. Resultados de magnetorresistência nas amostras fortemente desoxigenadas corroboram a hipótese de espalhamento por spins perfeitamente desenvolvidos.

A interpretação proposta para descrever a contribuição anômala ao efeito Hall na fase normal do YBCO, e de outros cupratos supercondutores, supõe a formação de ondas de densidade de carga de curto alcance nas estruturas planares Cu-O<sub>2</sub>. Tais modulações de carga são originadas por estados ligados virtuais causados por um gap de hibridização local entre estados de tipo *s-p* e *d* que se superpõem nas proximidades do nível de Fermi. Com a diminuição da temperatura, tais estados ligados virtuais tornam-se polarizados em spin, dando origem a excitações de natureza quiral que produzem o efeito Hall anômalo. A existência do gap de hibridização local e sua identificação com o pseudogap, bem como a possibilidade de estabilização de estados ligados virtuais nas vizinhanças de  $E_F$ , devem ser corroboradas por cálculos precisos da estrutura eletrônica dos planos Cu-O<sub>2</sub>. A estrutura de bandas destes planos é influenciada de forma sutil e ainda pouco conhecida pelas camadas atômicas adjacentes e denominadas de “reservatório de carga”, bem como pelos fortes efeitos de correlações eletrônicas. Em resumo, segundo a interpretação desenvolvida nesse trabalho, a contribuição anômala ao efeito Hall dos cupratos supercondutores é fundamentalmente dependente do pseudogap e fornece uma medida direta da temperatura característica  $T^*$  que varia em função do estado de dopagem. Os resultados e sua interpretação favorecem amplamente a hipótese de que a forte dependência em temperatura de constante de Hall é causada por excitações de natureza magnética que também estão na origem do controverso fenômeno do pseudogap.

Como comentário final, este trabalho mostra, num caso específico, que as características próprias da morfologia das amostras e os efeitos de fortes correlações eletrônicas contribuem fortemente para gerar a complexa fenomenologia dos cupratos supercondutores, tanto na fase normal, quanto na fase supercondutora.

## ***Referências Bibliográficas***

- [1] – LANG, W.; GOB, W.; PUICA, I.; SOBOLEWSKI, R. **Mixed-state Hall effect in high-temperature Superconductors in small and large magnetic fields.** Physica C, 341-348, 1829-1832, (2000).
- [2] – JORGENSEN, J. D. **Defects and Superconductivity in the cooper oxides.** Physics Today, 44, 34-40, (1991).
- [3] – BENO, M. A.; SODERHOLM, L.; CAPONE D. W.; HINKS, D. G.; JORGENSEN, J. D.; GRACE, J. D.; SCHULLER, I. K.; SEGRE, C. U.; ZHANG, K. **Structure of the single-phase high-temperature superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .** Appl. Phys. Lett., 51, 57, (1987).
- [4] – LIANG, R.; BONN, D. A.; HARDY, W. N. **Evaluation of  $\text{CuO}_2$  plane hole doping in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  single crystal.** Phys. Rev. B, 73, 180505-1, (2006).
- [5] – TALLON, J. L. **The relationship between bond-valence sums and  $T_c$  effects and superconductivity in the cooper oxides.** Physics Today, 44, 34-40, (1991).

- [6] – CAVA, R. J.; HEWAT, A. W.; HEWAT, E. A.; BATLOGG, B.; MAREZIO, M.; RABE, K. M.; KRAJEWSKI, J. J.; PECK, W. F.; RUPP, L. W. **Structural anomalies oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Phys. C, 165, 419-433, (1990).
- [7] – CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High- $T_c$  Materials**. Continental Press, World Scientific, Singapore, (1992).
- [8] – JORGENSEN, J. D.; VEAL, B. W.; PAULIKAS, A. P.; NOWICKI, L. J.; CRABTREE, G. W.; CLAUS, H.; KWOK, W. K. **Structural properties of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Phys. Rev. B, 41, 1863-1877, (1990).
- [9] – BARAN, M. GLADCHUK, L.; SZYMCZAK, G. **Oxygen ordering in the system  $\text{YBa}_{1.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  under pressure**. Physics State Solid, 38, 1101-1108, (1996).
- [10] – HOSSEINALI, G.; WEBER, H. W.; STANGL, E.; PROYER, S.; BAUERLE, D. **Flux Pinning in Oxygen Deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films**. Physica C, 282-287, 2147-2148, (1997).
- [11] – EISENMENGER, J.; STEINKE, R.; BRAND, C.; KAMBACH, S.; HOFFMANN, M.; BECHINGER, C.; LEIDERER, P. **Reversible Laser Annealing on  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films**. Laser Physics, 7, 349-355, (1997).
- [12] – KAKIHANA, M.; ERIKSSON, S. G.; BÖRJESSON, L.; JOHANSSON, L. G.; STRÖM, C.; KÄLLCHARGER, M. **Transfer and compression effects of isomorphous substitutions in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$** . Phys. Rev. B, 47, 359-366 (1993).
- [13] – FEHSKE, H.; DEEG, M. **Hall Resistivity of Hole and Electron-Doped High  $T_c$  Cuprates**. Solid State Commun. 93, 41-44, (1994).
- [14] – PHILLIPS, P. **Mottness collapse and  $T$ -linear resistivity in cuprate superconductors**. Phil. Trans. R. Soc. A, 369, 1574–1598 (2011).

- [15] – DAGOTTO, E. **Correlated electrons in high-temperature superconductors**. Rev. Mod. Phys., v. 63, n. 3, p. 763–840, (1994).
- [16] – TAKAGI, H.; BATLOGG, B.; KAO, H. L.; KWO, J.; CAVA, R. J.; KRAJEWSKI, J. J.; PECK JR., W. F. **Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$** . Phys. Rev. Lett., v. 69, n. 20, p. 2975–2978, (1992).
- [17] – ANDO, Y.; KOMIYA, S.; SEGAWA, K.; ONO, S.; KURITA, Y. **Electronic phase diagram of high- $T_c$  cuprate superconductors from a mapping of the in-plane resistivity curvature**. Phys. Rev. Lett., v. 93, n. 26, p. 267001, (2004).
- [18] – ZIMAN, J. M. **Principles of the Theory of Solids**. U.K: Cambridge University Press, (1972).
- [19] – SACHDEV, S. **Where is the quantum critical point in the cuprate superconductors?** Phys.Status Sol. B, 247, 537–543 (2010).
- [20] – VARMA, C. M. **Theory of the pseudogap state of the cuprates**. Phys. Rev. B, v. 73, n. 15, p. 155113, (2006).
- [21] – CASTRO, H.; DEUTSCHER, G. **Anomalous Fermi liquid behavior of overdoped high- $T_c$  superconductors**. Phys. Rev. B, v. 70, n. 17, p. 174511, (2004).
- [22] – TANMOY, D. **In-plane anisotropy in spin-excitation spectra originating from chain states in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+y}$** . Phys. Rev. B, v. 85, 145510, (2012).
- [23] – MANSK, D. **Theory of unconventional superconductors: cooper-pairing mediated by spin excitations**. Springer, Impresso na Alemanha, (2004).
- [24] – CHAKRAVARTY, S.; LAUGHLIN, R. B.; MORR, D. K.; NAYAK, C. **Hidden order in the cuprates**. Phys. Rev. B, v. 63, n. 9, p. 094503, (2001).
- [25] – TALLON, J. L.; LORAM, J. W. **The doping dependence of  $T^*$  – what is the real high- $T_c$  phase diagram?** Phys. C, v. 349, 53 (2001).

- [26] – FERREIRA, A. S.; CONTINENTINO, M. A., MARINO, E. C. **Quantum effects on the competition between antiferromagnetism and superconductivity in heavy-fermion systems.** Sol. State Comm., v. 130, p. 321–325, (2004).
- [27] – FRIEDMANN, T. A.; RABIN, M. W.; GIAPINTZAKIS, J.; RICE, J. P.; GINSBERG, D. M. **Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a-b plane of twin-free, single-crystal, superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ .** Phys. Rev. B, v. 42, n. 10, p. 6217, (1990).
- [28] – SHI, D.; CHEN, J. G.; XU, M.; KOUROUS, H. E.; FANG, Y.; LI, Y. H.; BOLEY, M. S. **Crystal defects and critical currents in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ .** Supercond. Sci. Technol., 3, 457, (1990).
- [29] – ZHAI, H. Y.; YANG, Q. S.; TAN, C. Y.; WANG, F. X.; ZHOU, Y. L. **Range profiles of fluorine implanted YBCO films.** Phys. D: Appl. Phys. 30, 952–956. (1997).
- [30] – HONG, S.H.; XU, H.; GAO, E.; SAHBA, S.; MA, Q. Y. **Doping Study of Superconductivity in YBCO Films by Ion Implantation.** Ieee. Trans. On Appl. Superconductivity. 9, 2, 1579, (1999).
- [31] – MEZZETTI, E.; E.; CHERUBINI, R.; COLOMBO, S.; GERBALDO, R.; GHIGO, G.; GOZZELINO, L.; MINETTI, B.; ZAFIROPOULOS, D. **Extrinsic Defect Implantation in Sintered YBCO Slabs: Magnetic and Transport Properties.** J. of Superconductivity, 8, 2, 321 (1995).
- [32] – NUNES, J. S. **Interação da matéria de Vórtices com Estruturas de Defeitos em Filmes de Nb.** Tese de Doutorado, UFSCar, (2009).
- [33] – FABRIS, F. W. **Efeitos de Ordenamento Chiral em Supercondutores e Sistemas Magnéticos Desordenados.** Tese de Doutorado, IF/UFRGS, (2004).
- [34] – WATAHIKI, M.; JANG, W. J.; TAJIMA, S.; MURAKAMI, M. **Magnetic properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  crystal with various oxygen annealing conditions.** J. Appl. Phys. 83, 1, 377, (1998).

- [35] – VIEIRA, V. N. **Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Tese de Doutorado, IF/UFRGS (2004).
- [36] – RODRIGUES JR., P. **Irreversibilidades Magnéticas e Flutuações na Condutividade Elétrica do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Tese de Doutorado, IF/UFRGS, (1994).
- [37] – AZAMBUJA, P. **Processamento e Caracterização de Compósitos Supercondutores  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$** . Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, (2008).
- [38] – HIKITA, M.; SUZUKI, M. **Magnetoresistance and thermodynamic fluctuations in single-crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$** . Phys. Rev. B, 39, 4756, (1989).
- [39] – MURAKAMI, M. **Melt Processed High-Temperature Superconductors**, World Scientific, Singapore, (1992).
- [40] – CASTAÑO, O.; CAVALLARO, A.; PALAU, A.; GONZÁLEZ, J. C.; ROSSELL, M.; PUIG, T.; SANDIUMENGE, F.; MESTRES, N.; PIÑOL, S.; POMAR, A.; OBRADORS, X. **High quality  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films grown by trifluoroacetates metalorganic deposition**. Supercond. Sci. Technol. 16, 45, (2003).
- [41] – FORRO, L.; AYACHE, C.; HENRY, J. Y.; ROSSAT-MIGNOD, J. **Dependence on the Oxygen concentration of the Resistivity Anisotropy in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  Single Crystals**. Physica Scripta, 41, 365-367, (1990).
- [42] – BASOV, D. N.; TIMUSK, T. **Electrodynamics of high-Tc superconductors**. Rev. of Mod. Phys. 77, 721, (2005).
- [43] – FERREIRA, L. M.; PUREUR, P.; BORGES, H. A.; LEJAY, P. **Effects of Pressure on the Fluctuation conductivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$** . Phys. Rev. B, 69, 212505, (2004).

- [44] – MASUI, T.; URAIKE, Y.; NAGASAO, K.; TAJIMA, S. **The change of anisotropy by Zn or Ca substitution in YBCO single crystals.** J. of Phys.: Conference Series. 150, 052152, (2009).
- [45] – ZAGOULAEV, S.; MONOD, P.; JÉGOUDEZ, J. **Magnetic and transport properties of Zn-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> in the normal state.** Phys. Rev. B 52, 10474 (1995).
- [46] – ASLAMAZOV, L.; LARKIN, A. **Effect of fluctuations on properties of a superconductor above critical temperature.** Sov. Phys. Solid State, USSR, 10, 4, 875, (1968).
- [47] – COSTA, R. M. **Flutuações na Condutividade Elétrica do YBaCuO na Presença de Campo Magnético.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (1993).
- [48] – HOHENBERG, P.; HALPERIN, B. **Theory of dynamic critical phenomena.** Rev. Mod. Phys. 14, 435–479, (1977).
- [49] – COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSI, S.; BEHNIA, K. **Scaling beyond 3D XY in the fluctuation conductivity of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.** Sol. State Comm., 113, 1, 23–27, (1999).
- [50] – LOBB, C. **Critical fluctuations in high-TC superconductors.** Phys. Rev. B, 36, 7, 3930–3932, (1987).
- [51] – COSTA, R. M.; PUREUR, P.; GUSMÃO, M.; SENOUSI, S.; BEHNIA, K. **Fluctuation magnetoconductivity in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: Gaussian, three-dimensional XY, beyond three-dimensional XY, and lowest-Landau-level scaling.** Phys. Rev. B, 64, 21, 214513, (2001).
- [52] – HNEDA, M. L. **Estudo de Propriedades Elétricas do Sistema Supercondutor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>2,985</sub>Fe<sub>0,015</sub>O<sub>7-δ</sub>.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, (2012).

- [53] – EBNER, C.; STROUD, D. **Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: Spin-glass behavior.** Phys. Rev. B, 31, 1, 165–171, (1985).
- [54] – KAWAMURA, H.; LI, M. S. **Chiral Glass: A New Equilibrium Phase of Ceramic High-TC Superconductors.** Journal of the Physical Society of Japan, 66, 7, 2110–2122, (1997).
- [55] – ROJAS, J. R. **Flutuações nas Propriedades de Magnetotransporte de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica.** Tese de Doutorado, IF/UFRGS (1999).
- [56] – ROA-ROJAS, J.; MENEGOTTO COSTA, R.; PUREUR, P.; PRIETO, P. **Pairing transition, coherence transition, and the irreversibility line in granular  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .** Phys. Rev. B. 61, 12457, (2000).
- [57] – SMIT, J. **The spontaneous Hall Effect in Ferromagnetics II.** Physica, 21, 877, (1955).
- [58] – MATSUDA, Y.; FUJIYAMA, A.; KOMIYAMA, S.; HIKAMI, S.; ARONOV, A. G.; TERASHIMA, T.; BANDO, Y. **Superconducting fluctuation in the Hall conductivity: An estimation of skew-scattering lifetime in  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .** Phys. Rev. B. 45, 4901, (1992).
- [59] – YIE, Y. **Transport properties of high-Tc cuprates.** Phys. Prop. of High Temp. Supercond. 3, 285-362, (1992).
- [60] – MOSHCHALKOV, V. V. **Transport phenomena and magnetic susceptibility of highly correlated charge carriers in heavy fermion and high-Tc compound.** Physica B, 163, 59-62, (1990).
- [61] – WUYTS, B.; MOSHCHALKOV, V. V.; BRUYNSERAEDE, Y. **Resistivity and Hall Effect of metallic oxygen-deficient  $YBa_2Cu_3O_x$  films in the normal state.** Phys. Rev. B, 53, 9418- 9432, (1996).

- [62] – KAPLAN, S. G.; WU, S.; LIHN, H.-T. S.; DREW, H. D.; LI, Q.; FENNER, D. B.; PHILLIPS, J. M.; HOU, S. Y. **Normal State ac Hall Effect in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Thin Films.** Phys. Rev. Letters, 76, 696-699, (1996).
- [63] – ANDERSON, P. W. **Hall effect in the two-dimensional Luttinger liquid.** Phys. Rev. Letters, 67, 2092-2094, (1991).
- [64] – RICE, J. P.; GIAPINTZAKIS, J.; GINSBERG, D. M.; MOCHEL, J. M. **Hall effect above T<sub>c</sub>, in untwinned single-crystal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>: Normal-state behavior and superconducting fluctuations.** Phys. Rev. B, 44, 18, 10158, (1991).
- [65] – LANG, W.; HEINE, G.; SCHWAB, P.; WANG, X. Z.; BÄUERLE, D. **Paraconductivity and excess Hall effect in epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Films induced by superconducting fluctuations.** Phys. Rev. B, 49, 4209-4217, (1994).
- [66] – SEGAWA, K.; ANDO, Y. **Intrinsic Hall response of the CuO<sub>2</sub> planes in a Chain-plane composite system of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>.** Phys. Rev. B, 69, 104521, (2004).
- [67] – HARRIS, J. M.; YAN, Y. F.; ONG, N. P. **Experimental test of T<sup>2</sup> law for the Hall angle from T<sub>c</sub> to 500 K in oxygen-reduced YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub> Crystals.** Phys. Rev. B, 46, 14293-14296, (1992).
- [68] – PENNEY, T.; VON MOLNÁR, S.; KAISER, D.; HOLTZBERG, F.; KLEINSASSER, A. W. **Strongly anisotropic electrical properties of single-crystal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>.** Phys. Rev. B, 38, 2918-2921, (1988).
- [69] – ANDO, Y.; MURAYAMA, T. **Non universal power law of the Hall scattering rate in a single-layer cuprate Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>CuO<sub>6</sub>.** Phys. Rev. B, 60, 6991, (1999).
- [70] – STORMER, H. L.; LEVI, A.F.; BALDWIN, K. W.; ANZLOWAR, M.; BOEBINGER, G. S. **Normal-state transport parameters of epitaxial thin films of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>** Phys. Rev. B, 38, 2472-2476, (1988).

- [71] – CARRINGTON, A.; WALKER, D. J.; MACKENZIE, A. P.; COOPER, J. R. **Hall effect and resistivity of oxygen-deficient  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films.** Phys. Rev. B, 48, 13051-13059, (1993).
- [72] – SAMOILOV, A.; LEGRIS, A.; RULLIER-ALBENQUE, F.; LEJA, Y. P.; BOUFFARD, S.; IVANOV, Z. G.; JOHANSSON, L. **Mixed-State Hall conductivity in High  $T_C$  Superconductors: Direct Evidence of Its Independence on Disorder.** Phys. Rev. B, 74, 2351-2354, (1995).
- [73] – WAN, Z.; ZHANG, Y. Z.; LU, X.F.; GAO, H.; SHAN, L.; WEN, H.H. **Hall anomaly in the mixed state of overdoped  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin film.** Physica C, 422, 41-45, (2005).
- [74] - OTTERLO, A. V.; FEIGELMAN, M.; GESHKENBEIN, V.; BLATTER, G. **Vortex Dynamics and the Hall Anomaly: a Microscopic Analysis.** Phys. Rev. Letters, 75, 3736-3740, (1995).
- [75] – CASACA, A.; BONFAIT, G.; DUBOURDIEU, C.; WEISS, F.; SÉNATEUR, J. P. **Magnetoresistance and Hall Effect in unidirectionally twinned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  thin films.** Phys. Rev. B, 59, 1538-1545, (1999).
- [76] – BLATT, F. J. **Physics of electronic conduction in solids.** Mc Graw-Hill Book Company (1968).
- [77] – ZIMAN, J. M. **Principles of the Theory of Solids.** Cambridge University Press (1965).
- [78] – ANDO, Y.; SEGAWA, K. **Magnetoresistance untwined  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Single crystals in a wide Range of Doping: Anomalous-Hole Doping Dependence of the Coherence Length.** Phys. Rev. Letters, 88, 167005, (2002).

- [79] – LAVROV, A. N.; ANDO, Y.; SEGAWA, K.; TAKEYA, J. **Magnetoresistance in Heavily Underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : Antiferromagnetic Correlations and Normal-State transport.** Phys. Rev. Letters, 83, 1419-1422, (1999).
- [80] – ANDO, Y.; LAVROV, A. N.; SEGAWA, K. **Magnetoresistance Anomalies in Antiferromagnetic  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ : Fingerprints of Charged Stripes.** Phys. Rev. Letters, 83, 2813-2816, (1999).
- [81] – OBRADORS, X.; PUIG, T.; POMAR, A.; SANDIUMENGE, F.; MESTRES, N.; COLL, M.; CAVALLARO, A.; ROMÀ, N.; GÁZQUEZ, J.; GONZÁALEZ, J. C.; CASTAÑO, O.; GUTIERREZ, J.; PALAU, A.; ZALAMOVA, K.; MORLENS, S.; HASSINI, A.; GIBERT, M.; RICART, S.; MORETÓ, J. M.; PIÑOL, S.; ISFORT, D.; BOCK, J. **Progress towards all-chemical superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  coated conductors.** Supercond. Sci. Technol., 19, S13-S26, (2006).
- [82] – ROUCO GOMEZ, V. **Ancoratge de Vòrtex en Capes Fines de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  Nanocomposades Crescudes Pel Mètode de Deposició de Solucions Químiques.** Dissertação de Mestrado. Institut de Ciència de Materials de Barcelona, Espanha. (2010).
- [83] – KUHN, M.; SCHEY, B.; KLARMANN, R.; BIEGEL, W.; STRITZKER, B.; EISENMENGER, J.; LEIDERER, P. **Patterning of YBCO thin films by ion implantation and magneto-optical investigations.** Phys. C, 294, 1-6, (1998).
- [84] – ZIEGLER, J. F. (Ed.) **The Stopping and Range of Ions in Matter.** Vol 2–6, Pergamon, New York, (1977).
- [85] – BARKOW, U.; MENZEL, D.; TINCHEV, S. S. **Creating homogeneous depth profiles in  $\text{YBaCuO}$  films by ion beam implantation for uniform suppression of  $T_c$ .** Phys. C, 370, 246–252, (2002).
- [86] – ROBLER, S.; HOEKSTRA, A. F. T.; HESSELBERTH, M. B. S.; HENDRIKX, R. W. A.; AARTS, J.; MYDOSH, J. A. **Persistent Photoconductivity and magnetoresistance in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.34}$  thin film.** Journal of Physics: Conference Series. 150 (2009).

- [87] – BENZI, P., BOTTIZZO, E.; RIZZI, N. **Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors**. *Journal of Crystal Growth*, 269, 625–629, (2004).
- [88] – CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. Addison-Wesley, Impresso nos Estados Unidos da América, (1978).
- [89] – CHEN, Y.; WU, C.; ZHAO, G.; YOU, C. **An advanced low-fluorine solution route for fabrication of high-performance YBCO superconducting films**. *Supercond. Sci. Technol.* 25, 069501, (2012).
- [90] – PUIG, T.; GONZÁLEZ, J. C.; POMAR, A.; MESTRES, N.; CASTAÑO, O.; COLL, M.; GÁZQUEZ, J.; SANDIUMENGE, F.; PIÑOL, S.; OBRADORS, X. **The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of TFA-MOD  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films**. *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 1141.
- [91] – PIMENTEL JR, J. L. **Estudo da interação entre supercondutividade e magnetismo nos compostos  $\text{RuSr}_2\text{GdCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  e  $\text{Ba}_{0.4}\text{K}_{0.16}\text{Fe}_2\text{As}_2$** . Tese de Doutorado, IF/UFRGS, (2013).
- [92] – BARTOLOMÉ, E.; GOMORY, F.; GRANADOS, X.; PUIG, T.; OBRADORS, X. **Universal correlation between critical current density and normal-state resistivity in porous  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films**. *Supercond. Sci. Technol.*, 20, 895-899, (2007).
- [93] – OGALE, S. B.; RAJESWARI, M.; SHARMA, R.; VENKATESAN, T. **Incorporation of Zn during epitaxial growth of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films by pulsed laser deposition**. *Appl. Phys. Lett.* 68, 421, (1996).
- [94] – LEE, P. A.; NAGAOSA, N.; WEN, X. G. **Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity**. *Rev. Mod. Phys.*, 78, 17, (2006).
- [95] – ONG, N. P. **Physical Properties of High-Temperature Superconductors**. 2, World Scientific, Singapore, 459, (1990).

- [96] – KOPELEVICH, Y.; LEMANOV, V. V.; SONIN, E. B.; KHOLKIN, A. **Even Hall effect in superconducting phase of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . JETP Lett. 50, 213, (1989).
- [97] – FRANCAVILLA, T. L.; CUKAUSKAS, E. J.; ALLEN, L. H.; BROUSSARD, P.R. **Observation of a transverse voltage in the mixed state of YBCO thin films**. IEEE Trans. Appl Supercond. 5, 1717, (1995).
- [98] – VAGLIO, R.; ATTANASIO, C.; MARITATO, L.; RUOSI, A. **Explanation of the resistance-peak anomaly in nonhomogeneous superconductors**. Phys. Rev. B. 47, 15302, (1993).
- [99] – VASEK, P.; SHIMAKAGE, H.; WANG, Z. **Transverse voltage in zero external magnetic fields, its scaling and violation of the time-reversal symmetry in  $\text{MgB}_2$** . Physica C. 411, 164, (2004).
- [100] – GLAZMAN, L. I. **Vortex-induced transverse voltage in a film**. Sov. J. Low Temp. Phys. 12, 389, (1986).
- [101] – FRANCAVILLA, T. L.; HEIN, R. A. **The observation of a transverse voltage at the superconducting transition of thin films**. IEEE Trans. Magn. 27, 1039, (1991).
- [102] – VASEK, P. **Transverse voltage in high- $T_c$  superconductors in zero magnetic fields** Physica C. 194, 364–365, (2001).
- [103] – BEREZINSKII, V. L. **Destruction of long-range order in one-dimensional and two-dimensional systems possessing a continuous symmetry group**. Sov. Phys. JETP 34, 610, (1972).
- [104] – KOSTERLITZ, J. M.; THOULESS, D. J. **Ordering, metastability and phase transitions in two-dimensional systems**. J. Phys. C. 6, 1181, (1973).
- [105] – MROWKA, F.; MANZOOR, S.; PONGPIYAPAIBOON, P.; MAKSIMOV, I. L.; ESQUINAZI, P.; ZIMMER, K.; LORENZ, M. **Excess voltage in the vicinity of the**

- superconducting transition in inhomogeneous  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films.** *Physica C.* 399, 22, (2003).
- [106] – SEGAL, A.; KARPOVSKI, M.; GERBER, A. **Inhomogeneity and transverse voltage in superconductors.** *Phys. Rev. B.* 83, 094531, (2011).
- [107] – DOORNBOS, G.; WIJNGAARDEN, R. J.; GRIESSEN, R. **Model for anomalous transverse voltages in inhomogeneous high- $T_C$  superconductors.** *Physica C.* 235–240, 1371-1372, (1994).
- [108] – KAWAMURA, H. **Nature of Orbital-Glass Transition in  $d$ -Wave Ceramic Superconductors.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 64 (1995) 711.
- [109] – HAGEN, S. J.; LOBB, C. J.; GREENE, R. L.; FORRESTER, M. G.; KANG, J. H. **Anomalous Hall effect in superconductors near their critical temperatures.** *Phys. Rev. B.* 41, 11630, (1990).
- [110] – KUSMARTSEV, F. V. **Destruction of the Meissner effect in granular high-temperature superconductors.** *Phys. Rev. Lett.* 69, 2268, (1992).
- [111] – KAWAMURA, H. **Anomalous Hall Effect as a Probe of the Chiral Order in Spin Glasses.** *Phys. Rev. Lett.* 90, 047202, (2003).
- [112] – TATARA, G.; KAWAMURA, H. **Chirality-Driven Anomalous Hall Effect in Weak Coupling Regime.** *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 2613, (2002).
- [113] – TAGUCHI, K.; TATARA, G. **The anomalous Hall conductivity due to the vector spin chirality.** Retirado da Web: <http://arxiv.org/pdf/0811.0890.pdf> em 16/11/2014.
- [114] – GRANATO, E. **Current-voltage scaling of chiral and gauge-glass models of two-dimensional superconductors.** *Phys. Rev. B.* 58, 11161, (1998).
- [115] – GRANATO, E. **Numerical study of resistivity scaling in p junction granular superconductors.** *Braz. J. Phys.* 33, (2003).

- [116] – SOBOCINSKI, P. A.; GRANDE, P. L.; PEREUR, P. **Transverse voltage and chiral glass transition in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+d}$  thin films**. *Physica C*. 506, 87–93, (2014).
- [117] – MATSUURA, M.; KAWACHI, M.; MIYOSHI, K.; HAGIWARA, M.; KOYAMA, K. **Negative Divergence of Nonlinear Susceptibility at the Intergrain Phase Ordering Transition in a Superconductive Ceramic of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$** . *J. Phys. Soc. Jpn.* 64, 4540, (1995).
- [118] – ISHIDA, T.; MIKAYAMA, T.; OKUDA, K. **Search for a d-Wave Chiral-Glass Transition in Granular High- $T_c$  Superconductor  $(\text{Sr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})_{0.95}\text{CuO}_{2-x}$** . *J. Phys. Soc. Jpn.* 66, 2256, (1997).
- [119] – PINHEIRO, L. B. L. G. **Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos do sistema supercondutor  $(\text{Y-Er})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, (2010).
- [120] – SCHMID, A. **The resistivity of a superconductor in its normal state**. *Z. Phys.* 215, 210, (1968).
- [121] – FREITAS, P. P.; TSUEI, C. C.; PLASKETT, T. S. **Thermodynamic fluctuations in the superconductor  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$ : Evidence for three-dimensional superconductivity**. *Phys. Rev. B* 36, 833, (1987).
- [122] – AUSLOOS, M.; LAURENT, C. **Thermodynamic fluctuations in the superconductor  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ : Evidence for two-dimensional superconductivity**. *Phys. Rev. B* 37, 611, (1988).
- [123] – SIGRIST, M.; RICE, T. M. **Unusual Paramagnetic Phenomena in Granular High Temperature Superconductors – A Consequence of d-wave Pairing?** *Rev. Mod. Phys.* 67, 503, (1995).
- [124] – WENGEL, C.; YOUNG, A. D. **Common universality class for the three-dimensional vortex glass and chiral glass**. *Phys. Rev. B* 56, 5918, (1997).

- [125] – JURELO, A. R.; KUNXLER, J. V.; SCHAF, J.; PUREUR, P. **Fluctuation conductivity and microscopic granularity in Bi-based high-temperature superconductors.** Phys. Rev. B. 56, 14815, (1997).
- [126] – ROA-ROJAS, J.; PUREUR, P.; MENDONÇA-FERREIRA, L.; ORLANDO, M. T. D.; BAGGIO-SAITOVITCH, E. **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.** Supercond. Sci Technol. 14, 898, (2001).
- [127] – JURELO, A. R.; CASTILLO, A.; ROA-ROJAS, J.; MENDONÇA-FERREIRA, L.; GHIVELDER, L.; PUREUR, P.; RODRIGUES JR., P. **Coherence transition in granular high temperature superconductors.** Physica C. 311, 133, (1999).
- [128] – MENEGOTTO COSTA, R.; FERREIRA, L. M.; VIEIRA, V. N.; PUREUR, P.; SCHAF, J. **Coherence transition in granular  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$ , and  $\text{YBa}_{1.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors.** Eur. Phys. J. B, 58, 107–113, (2007).
- [129] – ITO, T.; TAKENAKA, K.; UCHIDA, S. **Systematic Deviation from T-Linear Behavior in the In-Plane Resistivity of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ : Evidence for Dominant Spin Scattering.** Phys. Rev. Lett. 70, 25, 3995, (1993).
- [130] – YIE, Y. **Transport Properties of High-Tc Cuprates. Physical Properties of High Temperature Superconductor.** World Scientific, GINSBERG, D.M. (Ed.), 3, 285, (1992).
- [131] – LEBOEUF, D.; DOIRON-LEYRAUD, N.; VIGNOLLE, B.; SUTHERLAND, M.; RAMSHAW, B. J.; LEVALLOIS, J.; DAOU, R.; LALIBERTÉ, F.; CYR-CHOINIÈRE, O.; CHANG, J.; JO, Y. J.; BALICAS, L.; LIANG, R.; BONN, D. A.; HARDY, W. N.; PROUST, C.; TAILLEFER, L. **Lifshitz critical point in the cuprate superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  from high-field Hall effect measurements.** Phys. Rev. B. 83, 054506 (2011).
- [132] – XIONG, G. P.; XIAO, G. **Hall angle in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  epitaxial films: Comparison between oxygen reduction and Pr doping.** Phys. Rev. B, 47, 5516 – 5519, (1993).

- [133] – LANG, W.; GÖB, W.; PEDARNIG, J. D.; RÖSSLER, R.; BÄUERLE, D. **Anomalous Hall effect and vortex pinning in high- $T_C$  superconductors**. Physica C. 364-364, 518-521, (2001).
- [134] – FREIMUTH, A.; HOHN, C.; GALFFY, M. **Sign change of the flux-flow Hall resistance in high- $T_C$  superconductors**. Phys. Rev. B. 44, 18, 10398, (1991).
- [135] – RICE, J. P.; RIGAKIS, N.; GINSBERG, D. M.; MOCHEL, J. M. **Sign reversal of the Hall effect below  $T_C$  in untwinned single-crystal  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$** . Phys. Rev. B. 46, 17, 11050, (1992).
- [136] – ONG, N. P. **Physical Properties of High Temperature Superconductors**. Vol II, Ed. D. M. Ginsberg (World Scientific), 459, (1990).
- [137] – CHARPENTIER, S.; ROBERGE, G.; GODIN-PROULX, S.; BÉCHAMP-LAGANIÈRE, X.; TRUONG, K. D.; FOURNIER, P.; RAUWEL, P. **Antiferromagnetic fluctuations and the Hall effect of electron-doped cuprates: Possibility of a quantum phase transition at underdoping**. Phys. Rev. B. 81, 104509, (2010).
- [138] – FAUQUÉ, B.; SIDIS, Y.; HINKOV, V.; PAILHÈS, S.; LIN, C. T.; CHAUD, X.; BOURGES, P. **Magnetic Order in the Pseudogap Phase of High- $T_C$  Superconductors**. Phys. Rev. Lett. 96, 197001 (2006).
- [139] – MATTHEY, D.; GARIGLIO, S.; GIOVANNINI, B.; TRISCONI, J. M. **Hall effect in underdoped  $GdBa_2Cu_3O_{7.8}$  thin films: Evidence for a crossover line in the pseudogap regime**. Phys. Rev. B. 64, 024513, (2001).
- [140] – FREITAS, O. J. **Propriedades Magnéticas e de magneto-transporte em função da concentração de portadores no  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$** . Exame de Doutorado. IF/ UFRGS. (2009).
- [141] – LORAM, J. W.; LUO, J.; COOPER, J. R., LIANG, W. Y.; TALLON, J. L.; **Evidence on the pseudogap and condensate from the electronic specific heat**. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 62, 59-64, (2001).

- [142] – XIA, J.; SCHEMM, E.; DEUTSCHER, G.; KIVELSON, S. A.; BONN, D. A.; HARDY, W. N.; LIANG, R.; SIEMONS, W.; KOSTER, G.; FEJER, M. M.; KAPITULNIK, A. **Polar Kerr-Effect Measurements of the High-Temperature  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  superconductor: Evidence for Broken Symmetry near the Pseudogap Temperature.** Phys. Rev. Lett. 100, 127002, (2008).
- [143] – KAPITULNIK, A.; XIA, J.; SCHEMM, E.; PALEVSKI, A. **Polar Kerr effect as probe for time-reversal symmetry breaking in unconventional superconductors.** New Journal of Physics. 11, 055060, (2009).
- [144] – FRIDEL, J. **On the Electronic Structure of Primary Solid Solutions in Metals.** Advances in Physics. 3, 446, (1954).
- [145] – FANFARRILLO, L.; CAPPELLUTI, E.; CASTELLANI, C.; BENFATTO, L. **Unconventional Hall Effect in Pnictides from Interband Interactions.** Phys. Rev. Lett. 109, 096402, (2012).
- [146] – VARGAS-PAREDES, A. A.; CARIGLIA, M.; DORIA, M. M.; RODRIGUES, E. I. B.; ROMAGUERA, A. R. C. **Evidence for Skyrmions in the High-Temperature Superconductors.** Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 27, 349-352, (2014).