

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física**

**Estudo Experimental do Pseudogap no Supercondutor
de Alta Temperatura Crítica $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ***

**“Experimental Study of the Pseudogap in the High Temperature
Superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ”**

Lutiene Fernandes Lopes

Tese realizada sob a orientação do Dr. Paulo Pureur Neto e co-orientação do Dr. Valdemar das Neves Vieira apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento parcial dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Porto Alegre
Dezembro/2018

*Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Dedico esta Tese aos meus pais, Walter e Mariana, ao meu namorado Julian e ao meu irmão Rován.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer aqui, as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização dessa Tese. Em especial, gostaria de agradecer:

A Deus pela vida e por todas as oportunidades que me foram concebidas;

Ao professor Dr. Paulo Pureur, pela seriedade como sempre conduziu este trabalho, pela paciência e por todos os ensinamentos oferecidos tão generosamente.

Ao professor Dr. Valdemar Vieira pela co-orientação, por todos os ensinamentos, pela amizade e por todo o apoio durante todos esses anos.

A professora Dra. Letícia Mendonça Ferreira, por ter despertado em mim o interesse pela Física Experimental no período da iniciação científica. Pela hospedagem e hospitalidade durante as medidas na UFABC.

Ao professor Dr. Jacob Schaf, por toda a experiência, apoio, amizade e ensinamentos que comigo compartilhou.

Ao professor Dr Milton A. Tumelero, pela amizade, apoio e inúmeras contribuições ao meu trabalho.

Aos pesquisadores Dr. Eduardo Bittar e Dra. Elisa B. Saitovitch pela disponibilidade e apoio durante a realização das medidas no DynaCool, logo no início do doutorado.

Ao Dr André A. Pasa e a Dra. Cristiani Campos Plá Cid, por terem gentilmente disponibilizado o DynaCool para as medidas de transporte elétrico. Em especial, a Dra. Cristiani Campos Plá Cid que sempre se mostrou preocupada comigo e com o meu trabalho.

A Dra. Deise Schafer, por todo o apoio e hospitalidade durante as medidas na UFSC.

Ao professor Dr. Helio Salim de Amorim pelas medidas de difração de Laue.

Aos professores, Dr. Luis Ghivelder, Dr. Eleonir João Calegari, Dr. Fabiano Bernardi e Dr. Antônio M. H. de Andrade por terem participado como banca da minha defesa de Tese e por todas as contribuições ao meu trabalho.

Aos professores, Dr. Luis Ghivelder, Dr. Sérgio Magalhães e Dr. Antônio M. H. de Andrade por terem participado como banca do meu Exame de qualificação e por todas as contribuições ao meu trabalho.

Ao técnico da Criogenia Luis Antônio, pelo hélio produzido durante o doutorado que mesmo sendo pouco, possibilitou iniciar minha pesquisa.

Aos professores Dr. Valdemar N. Vieira e Dr. Fabio T. Dias por todos os ensinamentos e incentivos durante o mestrado.

Aos professores Dr. Gilberto L. F. Fraga, Dr. Mario N. Baibich e Dr. Miguel A. C. Gusmão por todos os ensinamentos e incentivos durante o doutorado.

Aos colegas e amigos do laboratório: Rován, Fabiano, Ramon, Paola, Jean, Sabrina, Eduardo (Dudu), Jorge, Águeda, Sandra, Pedro, Saulo e Grazielle.

Em especial, gostaria de agradecer aos amigos de longa data Sabrina e Dudu, por todos esses longos anos de bom convívio, amizade e boas risadas.

Aos meus pais Walter e Mariana por terem me dado a oportunidade de viver, por todos os ensinamentos e pelo apoio incondicional.

Ao meu namorado, Julian por todo o amor e carinho e por sempre acreditar na minha capacidade.

Aos meus irmãos, Leirson, Tanaira e Rován e aos meus sobrinhos Gabriely e Cassiel, pelo apoio e por compreenderem minha ausência.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Esta Tese apresenta um estudo experimental dos efeitos do pseudogap nas propriedades magnéticas e de magnetotransporte de monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) preparados através da técnica de auto-fluxo. Amostras com diferentes concentrações de oxigênio foram obtidas através de tratamentos térmicos em vácuo ou sob pressão de oxigênio. Desta maneira, foi possível explorar os dois lados do domo supercondutor, com densidade de portadores variando entre $p = 0,092$ e $p = 0,194$, onde p refere-se ao número de lacunas por plano atômico de Cu-O₂.

Medidas de susceptibilidade magnética na fase normal foram realizadas em diversas amostras com diferentes concentrações de portadores. A susceptibilidade apresenta uma forte dependência com a temperatura. A temperatura na qual o pseudogap se abre, $T^*(p)$, foi estimada a partir da análise dos dados experimentais com um modelo fenomenológico que simula o efeito do pseudogap através de uma depressão do tipo triangular na densidade de estados no nível de Fermi.

Um estudo sistemático do coeficiente Hall, R_H , na fase normal em função da temperatura foi realizado em monocristais com $0,112 \leq p \leq 0,173$. Os resultados experimentais foram ajustados em função de T para diferentes dopagens supondo que o coeficiente Hall total é composto por um termo ordinário somado a uma contribuição anômala. O termo anômalo é bem descrito por uma lei de “cut-off”, na qual, o parâmetro característico reproduz a temperatura de pseudogap, $T^*(p)$. Tais resultados evidenciam a correlação entre $R_H(T, p)$ e o fenômeno do pseudogap.

Medidas de densidade de energia cinética, E_k , na fase supercondutora foram realizadas em diversos monocristais com diferentes concentrações de portadores. A magnitude de E_k em temperaturas próximas a T_c exibe um máximo em $p \approx 0,18$. Este mesmo comportamento foi observado na densidade de superfluido, ρ_s . A variação de E_k e ρ_s com p é dominada pela escala de energias do pseudogap.

De modo geral, os resultados obtidos apontam para um cenário em que a linha $T^*(p)$ representa um “crossover” e que o fenômeno do pseudogap é originado por excitações magnéticas.

Abstract

This Thesis presents an experimental study of the pseudogap effects on the magnetic and magneto-transport properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) single crystals grown by the self-flux method. Single crystals with different oxygen concentrations were obtained by appropriated heat treatment in vacuum or under oxygen pressure. It was possible to explore both sides of the superconducting dome, with the carrier density varying between $p = 0,092$ and $p = 0,194$, where p is the number of holes per Cu-O₂ atomic plane.

Magnetic susceptibility measurements in the normal phase were made for samples with different carrier concentration. The susceptibility shows a strong temperature dependence. The temperature at which the pseudogap opens, $T^*(p)$, was estimated through experimental data analyses using a phenomenological model that simulates the pseudogap effects through a triangular-like density of states at the Fermi level.

A systematic study of the Hall coefficient, R_H , in the normal phase as a function of the temperature was carried out in single crystals with $0,112 \leq p \leq 0,173$. The experimental results were adjusted as a function of T for different dopings assuming that the total Hall coefficient is composed by an ordinary term plus an anomalous contribution. The anomalous term is well described by a cut-off law, in which the characteristic parameter reproduces the pseudogap temperature, $T^*(p)$. Such results are an evidence of the correlation between $R_H(T,p)$ and the pseudogap phenomenon.

Measurements of the kinetic density energy, E_k , in the superconducting phase were made in several single crystals with different carrier concentrations. The magnitude of E_k for temperatures close to T_c shows a maximum at $p \approx 0,18$. This same behavior was observed in the superfluid density, ρ_s . The change of the E_k and ρ_s as a function of the hole concentration is ruled by the pseudogap energy scale.

In general, our results are in accordance with a scenario in which the $T^*(p)$ line represents a crossover and the pseudogap phenomenon is originated by magnetic excitations.

Sumário

<i>Introdução</i>	11
<i>Capítulo 1 – Conceitos Básicos e o Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$</i>	14
1.1 – Aspectos Gerais dos Supercondutores	14
1.1.1 - Supercondutores do Tipo I e II	14
1.2 - Estrutura cristalina do sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	17
1.3 – Anisotropia Planar	19
1.4 – Propriedades Elétricas.....	20
1.4.1 – Efeito Hall	20
1.4.2 – Magnetorresistência	22
1.5 – Propriedades Magnéticas	23
1.5.1 – Susceptibilidade Magnética em Sistemas Magnéticos Não-Interagentes ...	23
1.5.1.1 – Diamagnetismo de Langevin.....	24
1.5.1.2 – Paramagnetismo de Pauli	25
1.5.2 – Energia Cinética na Condensação ao Estado Supercondutor.....	28
1.5.2.1 - Teoria de Ginzburg-Landau (G-L).....	29
1.5.2.2 – Energia Cinética Induzida por Campo Magnético em Supercondutores do tipo II.....	30
<i>Capítulo 2 – O Pseudogap e suas Manifestações em Diferentes Propriedades</i>	31
2.1 – Gap Supercondutor	31
2.2 – O Pseudogap	33
2.2.1 – Gap versus Pseudogap.....	33
2.2.2 – Diagrama de Fases Genérico dos Cupratos Supercondutores	35
2.2.3 – Evidências Experimentais do Pseudogap.....	37
2.2.3.1 – Medidas de Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)	37
2.2.3.2 – Resistividade Elétrica em Função da Dopagem.....	39
2.2.3.3 – Efeito Hall na Fase Normal dos HTSC em Função da Dopagem.....	41
2.2.3.3.1 – O Ângulo de Hall	44

2.2.3.4 – Magnetorresistência em Função da Dopagem	47
2.2.3.5 – Ressonância Nuclear Magnética (NMR).....	48
2.2.3.6 – Susceptibilidade Magnética na Fase Normal em Função da Dopagem ...	50
2.2.3.7 – Espalhamento de Nêutrons Polarizados	53
2.2.3.8 – Calor Específico	54
2.2.3.9 – Energia de Condensação	56
2.2.4 – Ondas de Densidade de Carga e Ondas de Densidade de Spin	58
2.2.5 – Evidências do CDW no Bi-2212 e sua Relação com o Pseudogap.....	61
2.2.6 – Teorias do Pseudogap.....	61
Capítulo 3 – Procedimentos Experimentais.....	63
3.1 - Técnicas de crescimento.....	63
3.1.1 – Crescimento dos monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	64
3.2 – Caracterização Estrutural	74
3.2.1 - Difratogramas de Raios X.....	74
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura	79
3.3 – Medidas de Magnetização DC	81
3.3.1 - Magnetômetro de SQUID	81
3.3.2 – Instalação das Amostras	82
3.3.3 – Procedimentos de Medida	83
3.4 – Medidas de Transporte Elétrico	84
3.4.1- PPMS	84
3.4.1.1- Preparação das Amostras	85
3.5 – Processo de Oxigenação e Desoxigenação	88
3.5.1 – Tratamentos Térmicos nas Amostras Estudadas nas Medidas de Magnetização	89
3.5.2 – Tratamentos Térmicos nas Amostras Estudadas nas Medidas de Transporte Elétrico	91
Capítulo 4 – Susceptibilidade Magnética na Fase Normal dos Monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ em Função da Concentração de Portadores de Carga.....	92
4.1 – Concentração de Portadores de Carga	92

4.2 – Propriedades Magnéticas dos Monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$	94
4.2.1 – Magnetização em Função do Campo Aplicado na Fase Normal	94
4.2.2 – Susceptibilidade Magnética em Função da Temperatura.....	97
4.2.3 – Dependência da Susceptibilidade Magnética com a Concentração de Portadores.....	99
4.2.4 – Modelo de Naqib e Cooper para a Susceptibilidade Magnética dos HTSC	102
4.2.5 – Discussão dos Resultados	104
4.2.6 – Diagrama T versus p e a Linha do Pseudogap	106

Capítulo 5 – Efeito Hall e Magnetorresistência Planar na Fase Normal dos Monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 109

5.1 – Concentração de Portadores de Carga	109
5.2 - Resistividade Elétrica	111
5.3 – Resistividade Hall	114
5.3.1 – Coeficiente Hall.....	116
5.3.2 – Ajuste Fenomenológico do Coeficiente Hall no Bi-2212	118
5.3.3 – O Parâmetro Δ em Função da Concentração de Portadores no Bi-2212... ..	120
5.3.4 – Comparação das Linhas de Pseudogap Obtidas com Resultados de Susceptibilidade Magnética e Efeito Hall	121
5.3.5 – Comparação dos Resultados de Efeito Hall Obtidos no Bi-2212 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	122
5.3.6 – O Parâmetro A em Função da Concentração de Portadores no Bi-2212... ..	124
5.3.7 – O Coeficiente R_0 e a Densidade de Portadores de Carga no Bi-2212	125
5.3.8 – Análise do Coeficiente Hall no Bi-2212	128
5.4 – Magnetorresistência nos Monocristais de Bi-2212 Com Diferentes Concentrações de Portadores de Carga.....	132
5.4.1 – Magnetorresistência em Função do Campo Magnético Aplicado	133
5.4.2 – Magnetorresistência em Função da Temperatura.....	135
5.4.3 – Magnetorresistência em Função da Concentração de Portadores de Carga	137
5.5 – Comentários Finais	138

Capítulo 6 – Densidade de Energia Cinética Supercondutora dos Monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$	141
6.1 – Densidade de Energia Cinética Supercondutora.....	141
6.1.1 – Regime de Magnetização Reversível	141
6.1.2 – Densidade de Energia Cinética	143
6.1.3 – Densidade de Superfluido	147
6.1.4 – Energia do Pseudogap	151
6.2 – Discussão Final	154
Conclusões	156
Referências Bibliográficas	162

Introdução

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), inúmeras foram as pesquisas desenvolvidas na busca da compreensão sobre a origem e natureza do mecanismo responsável pela supercondutividade nesses materiais [1]. Além do elevado valor da temperatura crítica de transição ao estado supercondutor, T_c , outras características intrigantes ocorrem na fase normal dos cupratos supercondutores. Dentre estas propriedades incomuns destaca-se o pseudogap, que se manifesta como uma depressão da densidade de estados em torno da energia de Fermi que ocorre abaixo de uma temperatura característica, T^* , que é bem superior a T_c no regime de subdopagem.

As primeiras evidências do pseudogap foram obtidas de experimentos de ressonância nuclear magnética, susceptibilidade magnética e tunelamento de partícula única (curvas *I versus V*) realizadas em função da temperatura [2]. Desde então, inúmeras são as manifestações do fenômeno de pseudogap observadas em variados experimentos nos HTSC [3]. De modo geral, acredita-se que sua existência está intimamente relacionada com a ocorrência da supercondutividade em altas temperaturas [2].

Embora o fenômeno do pseudogap tenha sido bem estabelecido e aceito do ponto de vista experimental, a discussão sobre sua origem, bem como a extensão da região em que se manifesta no diagrama de fases “temperatura *versus* concentração de portadores de carga” ainda permanece em debate. Alguns experimentos de condutância por tunelamento [4] apontam para um cenário em que o pseudogap seria originado pela pré-formação de pares de Cooper acima de T_c , enquanto que experimentos de transporte eletrônico [3] ARPES, [5] espalhamento de nêutrons e outros [6] indicam que este fenômeno coexiste e até compete com a fase supercondutora. Dentre as possibilidades propostas, algumas apontam que o pseudogap seria originado por correlações do tipo antiferromagnéticas [7]. Entre as evidências favoráveis a esta hipótese estão experiências de espalhamento de nêutrons polarizados [8], as quais mostram a ocorrência de excitações magnéticas em temperaturas bem próximas a T^* .

Embora o composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) tenha sido amplamente estudado através de medidas de condutância por tunelamento [9] devido a sua estabilidade estrutural e elevado valor de sua temperatura crítica ($T_c = 90$ K) no regime ótimo de dopagem, pouco se investiu em experimentos envolvendo medidas de transporte elétrico e medidas magnéticas neste sistema.

Esta Tese tem por objetivo a realização de um estudo experimental sistemático sobre os efeitos do pseudogap nas propriedades magnéticas e de magneto-transporte em monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212) com diferentes concentrações de oxigênio.

Uma das técnicas para se obter informações a respeito da densidade de estados no nível de Fermi e da possível manifestação do fenômeno do pseudogap consiste de medidas de susceptibilidade magnética na fase normal das amostras. Por outro lado, medidas de efeito Hall na fase normal são também de grande importância, uma vez que o comportamento não usual do coeficiente Hall com a temperatura e sua relação com o fenômeno do pseudogap ainda permanece em aberto.

Além disso, medidas da densidade de energia cinética na fase supercondutora são muito úteis para a descrição detalhada das propriedades do estado supercondutor dos HTSC, pois permite a obtenção de informações a respeito do pareamento e da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor. Sua possível correlação com a concentração de portadores e o fenômeno de pseudogap amplia a perspectiva dos estudos existentes nesta área.

O texto referente a esta Tese está organizada da forma como segue:

No Capítulo 1 são apresentados conceitos básicos sobre supercondutividade e sobre as propriedades estudadas experimentalmente nesta Tese, tais como susceptibilidade magnética, efeito Hall, magnetorresistência e densidade de energia cinética. A estrutura cristalina do composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ também é apresentada neste capítulo.

O Capítulo 2 trata do fenômeno do pseudogap e de suas várias manifestações experimentais, principalmente no sistema Bi-2212. Apresenta-se o diagrama de fases “temperatura *versus* dopagem (p)” genérico aos HTSC, com ênfase na localização da linha de pseudogap $T^*(p)$. Discute-se também resultados recentes relacionados à observações no diagrama $T \times p$ de regiões dominadas por ordenamento do tipo onda de densidade de carga (CDW).

No Capítulo 3 são descritos em detalhe os diferentes procedimentos utilizados para o crescimento dos monocristais de Bi-2212 estudados nesta Tese. Este capítulo

também contém uma sucinta descrição das técnicas experimentais empregadas. Os procedimentos de oxigenação e desoxigenação dos monocristais e as estimativas da concentração de portadores de carga também estão descritos neste capítulo.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos para a susceptibilidade magnética na fase normal dos monocristais de Bi-2212. A metodologia e a fundamentação teórica para obtenção da temperatura de pseudogap a partir destes resultados também está presente neste capítulo.

No capítulo 5 são apresentados os resultados de efeito Hall e magnetorresistência na fase normal dos monocristais de Bi-2212. Enfatiza-se a análise da dependência com a temperatura do coeficiente Hall e da magnetorresistência e sua relação com o pseudogap.

No Capítulo 6 são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a densidade de energia cinética medida na fase supercondutora em monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga.

Por fim, são apresentadas as conclusões finais desta Tese com base nos resultados apresentados nos capítulos 4, 5 e 6.

Capítulo 1 – Conceitos Básicos e o Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução às propriedades de magneto-transporte, como efeito Hall e magnetorresistência, e magnéticas, como susceptibilidade magnética e energia cinética, investigadas experimentalmente nesta Tese. O composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ também é apresentado. Esses conceitos, somados aos apresentados no capítulo 2, são importantes para a análise e interpretação dos resultados obtidos neste trabalho.

1.1 – Aspectos Gerais dos Supercondutores

A supercondutividade foi descoberta por H. Kamerlingh Onnes em 1911 quando media a resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura e observou que esta caía abruptamente a zero em uma temperatura crítica, $T_c \cong 4.2$ K. Tal fenômeno caracteriza uma transição de fase na qual o mercúrio, que apresenta um comportamento metálico normal em temperaturas superiores a T_c , passa a ter resistividade elétrica nula na fase supercondutora de baixas temperaturas.

A ausência de resistência elétrica em temperaturas inferiores a T_c não é a única propriedade característica do estado supercondutor. O efeito Meissner, que é caracterizado pela expulsão de fluxo magnético do interior do sistema na fase supercondutora e a anomalia do tipo λ no calor específico que ocorre em $T = T_c$ também são propriedades marcantes dos supercondutores.

1.1.1 - Supercondutores do Tipo I e II

Na presença de campo magnético os supercondutores podem exibir comportamentos diferentes, podendo assim ser classificados como do tipo I ou II. Os supercondutores do tipo I, na presença de campos magnéticos inferiores a um valor

crítico H_c , são caracterizados pela exclusão total de fluxo magnético do seu interior. Porém, para campos aplicados superiores a este, a supercondutividade é suprimida e o material passa a apresentar comportamento resistivo.

Os supercondutores do Tipo II são mais robustos frente à aplicação de campo magnético e apresentam dois campos críticos. Na presença de campos magnéticos de intensidade menor que o campo crítico inferior, H_{c1} , verifica-se o estado Meissner com expulsão total de fluxo magnético. Entre H_{c1} e o campo crítico superior, H_{c2} , ($H_{c1} < H < H_{c2}$) estabelece-se o estado misto, no qual ocorre penetração parcial de fluxo magnético na amostra. Para campos aplicados superiores a H_{c2} , a supercondutividade é destruída e o material retorna ao estado metálico normal. A Figura 1.1 ilustra o diagrama $H-T$ para supercondutores dos tipos I (a) e II (b).

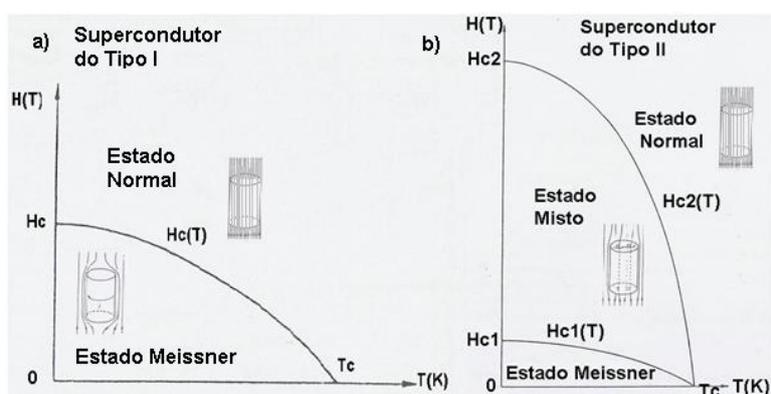


Figura 1.1 – Diagrama $H-T$ para supercondutores do tipo I e II [10].

A penetração de fluxo magnético no estado misto ocorre devido à formação de vórtices. Um vórtice é uma estrutura filamentar, que atravessa a amostra de um lado a outro paralelamente à orientação do campo externo. O filamento consiste de um caroço cilíndrico, de raio aproximadamente igual ao comprimento de coerência, o qual é atravessado por um quantum de fluxo magnético, $\Phi_0 = h/2e$ [11]. No interior deste caroço a supercondutividade é suprimida. Em torno deste filamento, cujo comprimento é igual a espessura da amostra, circulam supercorrentes de blindagem. O sistema formado pelo caroço filamentar normal e as correntes de blindagem compõe a estrutura denominada de vórtice, que tem geometria cilíndrica e raio aproximadamente igual ao comprimento de penetração de London, λ . O número de vórtices aumenta à medida em que é intensificado o campo magnético aplicado até o limite de $H \approx H_{c2}$, no qual o material passa para o estado normal.

A supercondutividade em metais convencionais é bem descrita pela teoria BCS [10]. Tais materiais são sistemas do tipo I e são caracterizados pelo baixo valor de temperatura crítica, em geral com $T_c < 10$ K. As ligas e compostos intermetálicos são supercondutores do tipo II, nos quais também se admite a validade da teoria BCS, ainda que a descrição detalhada do estado supercondutor nestes casos seja efetivamente feita com a teoria de Ginzburg-Landau [10].

A descoberta dos cupratos supercondutores, como o composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ [12,13] com $T_c = 40$ K, foi surpreendente, uma vez que nestes materiais é superado o limite de temperatura convencionalmente admitido pela teoria BCS para a estabilidade de pares de Cooper. Em 1986, com a descoberta do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ por Paul Chu e colaboradores, os cupratos passaram a receber grande atenção devido ao fato de se tornarem supercondutores em temperaturas superiores à temperatura de liquefação do nitrogênio, 77 K [12,13].

Novas famílias de cupratos a base de bismuto e sem a presença de elementos terras raras foram descobertos em 1987 [14,15]. Estes sistemas são genericamente descritos pela fórmula estequiométrica $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ onde $n = 1, 2$ e 3 . A primeira evidência de transição supercondutora nesta família foi observada no composto sem a presença de Ca (ou seja, $n = 1$ na fórmula genérica). A temperatura de transição supercondutora do sistema não ultrapassava 10 K [14]. Entretanto, com a adição de Ca na estrutura, a temperatura de transição supercondutora nessa família de compostos se elevou consideravelmente, alcançando $T_c \cong 110$ K no caso em que $n = 3$ [15].

O fato é que os supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) apresentam várias características que diferem das apresentadas pelos supercondutores convencionais nas quais são bem descritos pela teoria BCS [9].

Dentre as maneiras de se investigar as propriedades eletrônicas dos cupratos supercondutores, destacam-se as substituições químicas ou a variação da concentração de oxigênio no material. O sistema $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ tem suas propriedades eletrônicas fortemente afetadas pela variação de Sr na estrutura. O material apresenta fase supercondutora em baixas temperaturas para dopagens com Sr entre $x \approx 0,05$ e $x \approx 0,30$, com o valor máximo de $T_c = 40$ K para $x = 0,15$. Entretanto, uma transição de fase estrutural, de ortorrômbica para tetragonal, é observada neste composto, quando $x > 0,2$. No composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a fase supercondutora é obtida pela mudança estrutural do sistema, que passa de tetragonal para ortorrômbico mediante aumento da concentração de oxigênio [16].

A mudança estrutural observada nestes dois sistemas torna mais difícil o estudo de suas propriedades eletrônicas e magnéticas. Entretanto, o sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ apresenta uma estrutura estável, de simetria tetragonal, em função da temperatura e da concentração de portadores. Devido a isso, este sistema torna-se bom candidato para o estudo das propriedades eletrônicas dos HTSC tanto na fase normal quanto na fase supercondutora.

1.2 - Estrutura cristalina do sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

O estudo dos HTSC a base de Bi [17] tem proporcionado importantes avanços nos estudos teóricos e experimentais dos cupratos supercondutores. O sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ (BSCCO), pode se apresentar em três fases distintas, com $n = 1$ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$), $n = 2$ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$) e $n = 3$ ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$), sendo popularmente conhecidas como Bi-2201, Bi-2212 e Bi-2223, respectivamente [18,19]. A temperatura crítica de transição ao estado supercondutor desses compostos depende fortemente do número (n) de planos de Cu-O₂ existentes na cela unitária, podendo variar de 9 K para a fase Bi-2201 até 110 K para a Bi-2223 [18]. Apesar do maior valor de T_c corresponder à fase Bi-2223 esta é muito instável, geralmente, apresentando a fase Bi-2212 indexada em sua estrutura cristalina. A fase Bi-2201 é difícil de ser estudada experimentalmente devido ao seu baixo valor de T_c . Logo, a fase na qual estamos interessados neste trabalho é a Bi-2212 por ser uma fase estável e apresentar considerável valor de $T_c \approx 89$ K [20]. Sua estrutura cristalina pode ser vista na Figura 1.2.

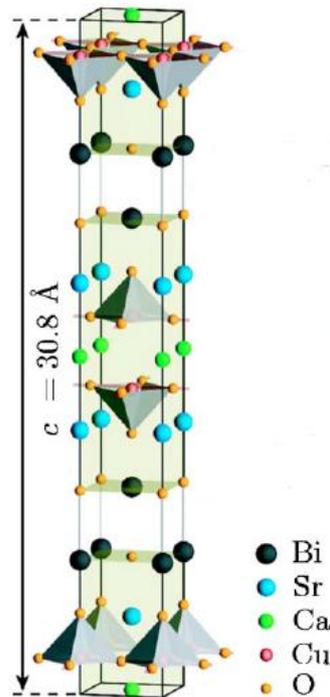
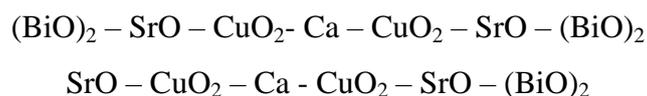


Figura 1.2 – Estrutura cristalina do composto Bi-2212 com parâmetros de rede $a = b \approx 5,4 \text{ \AA}$ e $c \approx 30,8 \text{ \AA}$. Na região central da cela unitária destaca-se a estrutura formada por dois planos de Cu-O₂ (bases da estrutura piramidal) que são separados por uma camada atômica de Ca. Estas estruturas de duplos planos de Cu-O₂ são separados por planos atômicos formados por Bi, Sr, e O que atuam como reservatórios de cargas [9].

A estrutura cristalina da família BSCCO é tetragonal, com os parâmetros de rede $a = b \approx 5,4 \text{ \AA}$ e $c \approx 24, 31 \text{ e } 36 \text{ \AA}$ para os compostos Bi-2201, Bi-2212 e Bi-2223, respectivamente [20,21,22]. Como pode ser visualizado na Figura 1.2, a característica central da estrutura é a sequência de duplos planos de Cu-O₂ que são separados por camadas de Ca. A fase Bi-2212 mostra, de forma esquemática, a seguinte sequência de planos atômicos ao longo do eixo c [19]:



De maneira geral, os HTSC apresentam estrutura cristalina com característica lamelar, na qual planos atômicos de Cu-O₂ dominam as propriedades eletrônicas e asseguram a circulação de supercorrentes. No Bi-2212, tais planos se apresentam em

duplas, as quais são fracamente acopladas por camadas de BiO que desempenham a função de reservatório de carga, de onde provém as quase-partículas que dopam os planos condutores de Cu-O₂ e formam os pares de Cooper em baixas temperaturas [10,19].

1.3 – Anisotropia Planar

Uma característica importante dos HTSC é a forte anisotropia planar de suas propriedades físicas. Tal anisotropia é consequência da estrutura cristalina e se manifesta, por exemplo, em medidas de resistividade elétrica realizadas em orientação paralela aos planos de Cu-O₂ (planos *ab*) ou paralela ao eixo cristalográfico *c*, como ilustra a Figura 1.3 para o Bi-2212 [23].

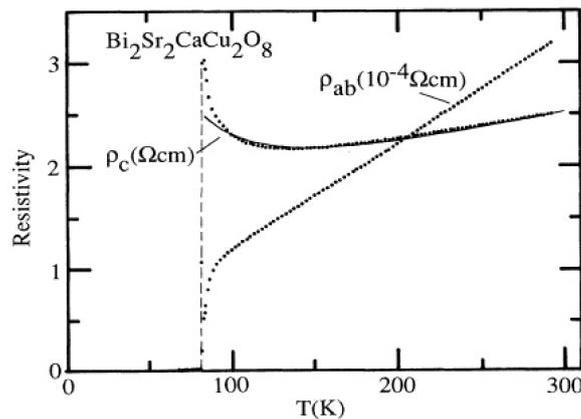


Figura 1.3 – Resistividade elétrica do Bi-2212 em função da temperatura em orientação paralela aos planos de Cu-O₂ (*ab*) e ao longo do eixo (*c*), perpendicular a estes planos [23].

Pode-se observar na Figura 1.3 que a resistividade ao longo do eixo *c*, ρ_c , é cerca de 10⁴ vezes maior que a resistividade no plano *ab*, ρ_{ab} , em temperatura ambiente. Os planos Cu-O₂ tem boa condutividade, ao passo que as camadas intercaladas possuem baixa condutividade ao longo do eixo cristalográfico *c*. Normalmente, se supõe que a condução elétrica na orientação paralela aos planos de Cu-O₂ é um processo coerente, que pode ser descrito com a teoria de transporte baseada na equação de Boltzmann. Em contraste, a condução na orientação perpendicular aos planos atômicos é em geral tratado através de processos de “hopping”, ou de tunelamento de partícula única.

1.4 – Propriedades Eléctricas

1.4.1 – Efeito Hall

Quando um campo magnético é aplicado perpendicularmente à corrente eléctrica que percorre uma amostra de material condutor, se observa um acúmulo de cargas de sinais opostos nas extremidades laterais da mesma devido à deflexão dos portadores de carga pela força de Lorentz. Como consequência, um campo eléctrico transversal, E_H , é gerado. Tal efeito foi descoberto em 1879 por Edwin H. Hall e ficou conhecido como efeito Hall. A Figura 1.4 ilustra o efeito Hall. A diferença de potencial V_H está associada ao campo eléctrico transversal, E_H [24].

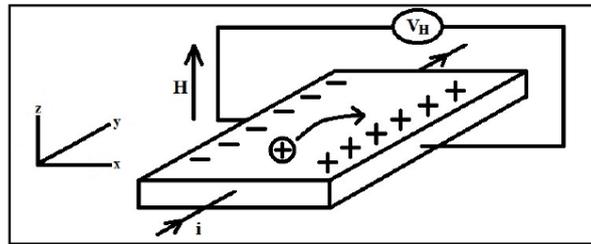


Figura 1.4 – Representação do efeito Hall em um condutor percorrido por uma corrente i e submetida a um campo magnético, H , aplicado perpendicularmente a esta.

O campo transversal de Hall é dado pela seguinte expressão [25]:

$$E_H = \rho_H j = R_0 j B , \quad (1.1)$$

sendo ρ_H a resistividade Hall, j a densidade de corrente, $B = \mu_0 H$ a indução magnética aplicada e R_0 o coeficiente Hall ordinário. No caso de um condutor não magnético, onde o transporte é feito por banda única, o coeficiente de Hall é dado por

$$R_0 = \frac{1}{nq} , \quad (1.2)$$

onde n é a densidade de portadores de carga e $q = \pm e$ (e é quantum de carga). A partir da determinação experimental de R_0 é possível se obter a densidade de portadores de

carga, bem como o tipo de portadores. Logo, $R_0 < 0$ no caso em que a condução é feita por elétrons e $R_0 > 0$ para a condução por lacunas. O coeficiente Hall ordinário é praticamente independente da temperatura.

Contudo, em sistemas magnéticos, uma contribuição adicional à resistividade Hall, denominada de resistividade Hall anômala, ou extraordinária, deve ser levada em conta. Assim, em uma amostra com magnetização M a resistividade Hall total é dada por:

$$\rho_H = R_0 B + R_S \mu_0 M, \quad (1.3)$$

sendo R_S o coeficiente Hall anômalo.

A Figura 1.5 mostra o comportamento do coeficiente Hall, R_H , normalizado, N é o número de átomos de Cu por cela unitária do volume V e e a carga eletrônica em função da temperatura para dois filmes finos com fases distintas, um de Bi-2212 com $T_c \approx 85$ K e o outro de $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.6}\text{La}_{0.4}\text{CuO}_Y$ (Bi(La)-2201) a substituição parcial de La na estrutura foi realizada para elevar o T_c da amostra de 18 K para 30 K [26].

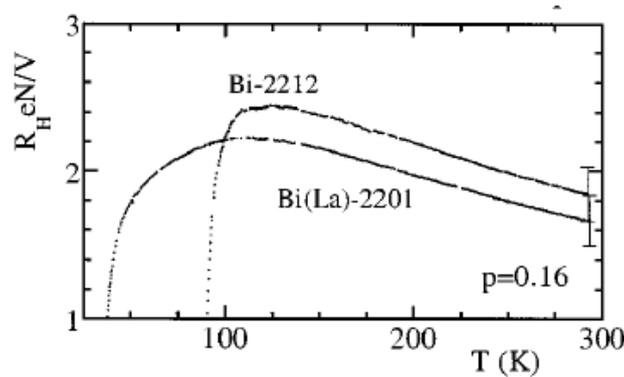


Figura 1.5 – Curvas de $R_H e N/V$ em função da temperatura para filmes finos de Bi-2212 e Bi(La)-2201 [26].

A Figura 1.5, mostra o comportamento típico do coeficiente Hall em função da temperatura para os cupratos supercondutores. A forte dependência de R_H com a temperatura fica evidente na figura e caracteriza um dos comportamentos não usuais que estes compostos apresentam na fase normal.

1.4.2 – Magnetorresistência

A magnetorresistência (MR) é definida como a variação da resistência elétrica em função do campo magnético aplicado em uma temperatura fixa e pode ser expressa na forma percentual como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(0)} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}, \quad (1.4)$$

onde $\rho(H)$ é a resistividade elétrica na presença do campo magnético H e $\rho(0)$ é a resistividade elétrica em campo nulo.

A magnetorresistência varia de acordo com a geometria adotada na realização das medidas experimentais. A Figura 1.6 representa as três configurações mais comumente usadas. Em todos os casos a corrente é aplicada no plano da amostra. No painel (a) está representada a magnetorresistencia longitudinal, ρ_{\parallel} , na qual o campo é aplicado paralelamente à densidade de corrente ($H \parallel J$). Se o campo magnético for aplicado perpendicularmente à corrente elétrica, a magnetorresistência é dita transversal. Neste caso duas configurações são possíveis: $H \perp J$ e paralelo ao plano da amostra (ρ_T) e $H \perp J$ e perpendicular ao plano da amostra (ρ_{\perp}), como mostram os painéis (b) e (c), respectivamente [27].

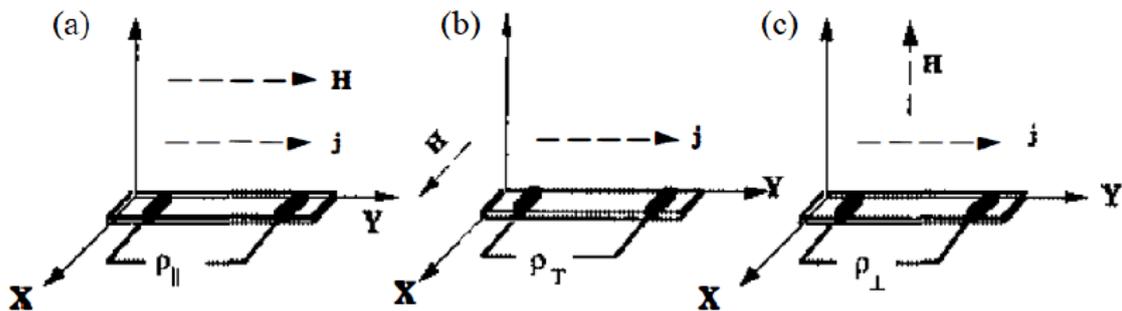


Figura 1.6 – Configuração utilizada para medidas de magnetorresistência quando o campo magnético é aplicado em orientação (a) paralela, (b) e (c) perpendicular à corrente elétrica [27].

A magnetorresistência em sistemas não magnéticos é provocada pela curvatura das trajetórias eletrônicas causadas pela força de Lorentz. No limite de baixos campos magnéticos esta contribuição à MR apresenta uma dependência quadrática com o campo [28]. Em geral, a MR causada pela força de Lorentz apresenta um aumento à medida que a temperatura é diminuída, como ilustra a Figura 1.7 para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [29].

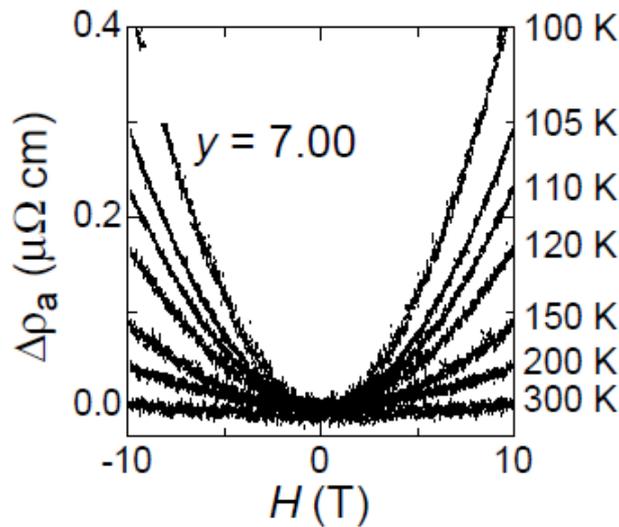


Figura 1.7 – Magnetorresistência transversal em diferentes valores de temperatura para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [29].

1.5 – Propriedades Magnéticas

1.5.1 – Susceptibilidade Magnética em Sistemas Magnéticos Não-Interagentes

O momento magnético de um átomo livre têm três origens principais: o spin total de seus elétrons, o momento angular orbital dos elétrons em torno do núcleo e a variação deste momento induzido pela variação de fluxo magnético através do material. Os dois primeiros casos levam a uma resposta do tipo paramagnética, enquanto que o último fornece uma resposta diamagnética [25,30].

O vetor magnetização, \vec{M} , é dado pelo momento magnético total por unidade de volume no material. Além disso, em muitas situações, a magnetização \vec{M} expressa a resposta do sistema frente à aplicação de um campo magnético \vec{H} . Logo, a função resposta é expressa pela susceptibilidade magnética da seguinte forma [25,30]:

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B_a} \quad (1.5)$$

No sistema de unidades SI, μ_0 é a permeabilidade do vácuo e χ é um tensor adimensional, sendo $\vec{B}_a = \mu_0 \vec{H}$ o vetor indução magnética que corresponde ao campo magnético aplicado externamente. Em sistemas isotópicos a susceptibilidade reduz-se a um escalar.

Para substâncias diamagnéticas $\chi < 0$, enquanto que para substâncias paramagnéticas $\chi > 0$ [25,30].

1.5.1.1 – Diamagnetismo de Langevin

O diamagnetismo está associado com a tendência que toda matéria possui de excluir um campo magnético que sobre ela seja aplicado. Pela lei de Faraday-Lenz, a variação do fluxo magnético no interior de um circuito gera uma corrente induzida com sentido tal que o novo fluxo induzido tende a se opor à variação do fluxo original. Logo, o campo magnético produzido pela corrente induzida possui sentido contrário ao campo aplicado e o campo associado com a corrente cria um momento diamagnético [30,31,32].

Portanto, um elétron que possui momento angular orbital naturalmente apresentará uma resposta diamagnética ao campo magnético aplicado. Este é o diamagnetismo de Larmor, para o qual a susceptibilidade é dada por [30]:

$$\chi = -\frac{\mu_0 N Z e^2}{6m} \langle \rho^2 \rangle, \quad (1.6)$$

onde N é o número de átomos por unidade de volume, Z é o número atômico, m é a massa do elétron e $\langle \rho^2 \rangle$ é o raio quadrático médio de órbita eletrônica [30, 31].

A susceptibilidade magnética de Langevin é quantitativamente muito fraca e independente da temperatura. O material só apresentará um comportamento diamagnético, ou seja, terá susceptibilidade negativa, para o caso em que não existirem

momentos magnéticos atômicos devidos a camadas eletrônicas parcialmente preenchidas [30].

1.5.1.2 – Paramagnetismo de Pauli

O gás de elétrons livres é o modelo mais simples para se descrever o comportamento de elétrons itinerantes em metais. Define-se como gás de elétrons livres um conjunto de elétrons que por hipótese não interagem entre si, obedecem ao princípio de exclusão de Pauli e são descritos por funções de onda de Bloch [25,30,32].

A densidade de estados, ou seja, o número de estados orbitais por unidade de volume, e por unidade de energia e por direção de spin, $N(E)$, associada ao gás de elétrons livres é dada por:

$$N(E) = \frac{(2m^*)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} E^{1/2}. \quad (1.7)$$

Na Equação (1.7) m^* é a massa efetiva do elétron de banda e E é sua energia.

Na presença de campo magnético externo, o momento magnético de spin de um elétron de banda tende a se alinhar paralelamente ao campo em razão do efeito Zeeman. Porém, tratando-se de um gás de férmions, apenas os elétrons mais próximos do nível de Fermi podem inverter seus spins para se alinhar com o campo externo, conforme ilustra o deslocamento das densidades de estado representado na Figura 1.8. Em consequência, na presença de campo ocorre um desbalanceamento entre o número de elétrons com spins antiparalelos e paralelos ao campo [25,30,32].

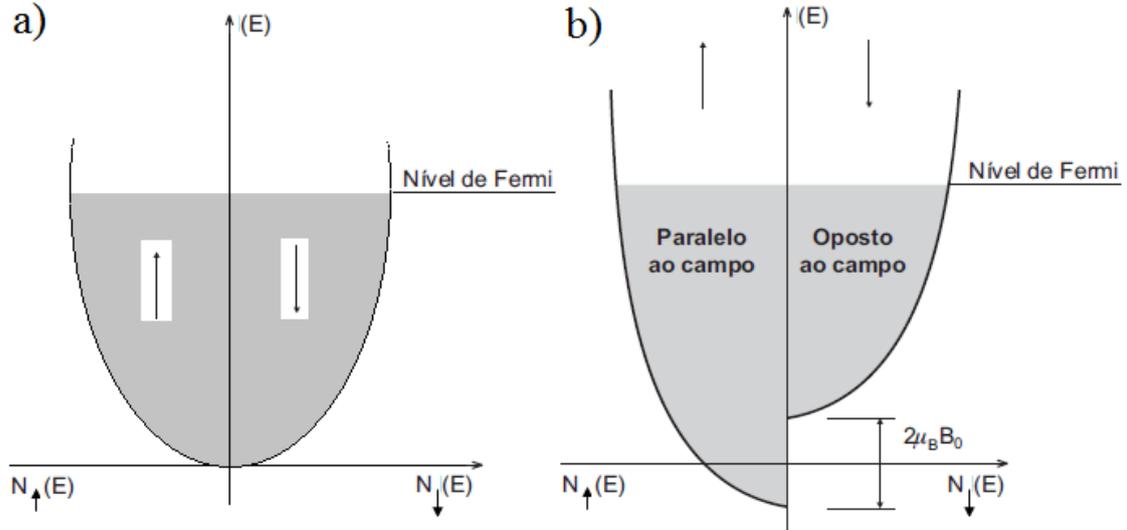


Figura 1.8 – Densidade de estados por direção de spin de um gás de elétrons a) na ausência de campo magnético e b) na presença de campo magnético aplicado [32].

A magnetização adquirida pelo gás de elétrons é dada por

$$M = \mu_B [n(\uparrow) - n(\downarrow)], \quad (1.8)$$

onde $n(\sigma)$, $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow , é o número de elétrons por unidade de volume com spins paralelos ou antiparalelos ao campo, respectivamente. É fácil mostrar que esta magnetização é linear com o campo aplicado e a susceptibilidade magnética para o gás de elétrons livres será positiva e dada por

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = 2\mu_0 \mu_B^2 N(E_F). \quad (1.9)$$

A Equação 1.9 caracteriza a susceptibilidade de Pauli e é uma medida direta da densidade de estados no nível de Fermi [30,32]. Em primeira ordem, a susceptibilidade de Pauli não depende da temperatura como mostra a Equação 1.9. Porém, para temperaturas finitas o potencial químico apresenta uma correção da ordem de $(k_B T / E_F)^2$. Como consequência, deve ser feita uma pequena correção na susceptibilidade de Pauli que passa a depender quadraticamente com a temperatura, como mostra a Equação 1.10 [30,32],

$$\chi = \frac{3n\mu_0\mu_B^2}{2k_B T_F} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right]. \quad (1.10)$$

A correção dependente da temperatura pode ser relevante em sistemas com pequenas energias de Fermi.

Em geral, admite-se, que a susceptibilidade na fase normal dos HTSC é dominada por uma contribuição paramagnética do tipo Pauli. Porém, a descrição quantitativa das susceptibilidades medidas em diferentes cupratos exige uma contribuição significativa do termo de Langevin [33].

A Figura 1.9 mostra a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura para uma amostra de Bi-2212 com diferentes concentrações de oxigênio. Como pode ser visto na figura, a magnitude da susceptibilidade magnética tende a aumentar com a temperatura e com a incorporação de oxigênio na estrutura. As amostras como crescidas e tratadas em atmosfera de argônio apresentam uma mudança mais acentuada com a temperatura do que as amostras submetidas ao tratamento com oxigênio.

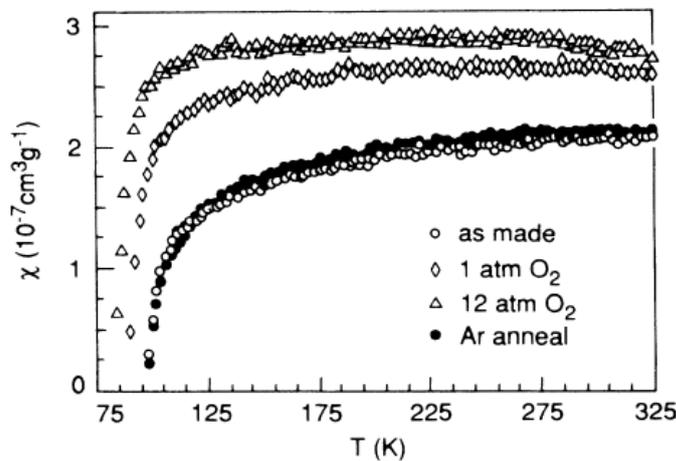


Figura 1.9 – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para amostras de Bi-2212: como crescida e quando submetida a diferentes tratamentos térmicos: 1 e 12 atmosferas de oxigênio e em atmosfera de argônio [33].

1.5.2 – Energia Cinética na Condensação ao Estado Supercondutor

O estudo da energia cinética (E_k) do condensado supercondutor nos HTSC é de grande importância, uma vez que E_k fornece informações sobre o processo de pareamento e sobre a amplitude do parâmetro de ordem supercondutor nas imediações de T_c [34].

A formação de um par de Cooper torna a distribuição de Fermi-Dirac instável quando existe uma interação atrativa entre dois elétrons com energias próximas à energia de Fermi. Assim, os elétrons próximos ao nível de Fermi se atraem mutuamente organizando-se em pares ligados até atingirem um ponto de equilíbrio que ocorre quando a diminuição da energia potencial, resultante da formação de pares, for compensada por um aumento na energia cinética dos elétrons do par.

A energia cinética adquirida no estado supercondutor, segundo a teoria BCS, é da ordem de $(\Delta/E_F)^2$ sendo Δ o gap de energia e E_F a energia de Fermi [35]. A variação da energia cinética entre o estado normal e supercondutor é dada por:

$$E_{ks} - E_{kn} = \frac{\Delta^2}{V} - \frac{1}{2} N(E_F) \Delta^2 \quad . \quad (1.11)$$

Na Equação (1.11), V é a amplitude do potencial atrativo entre os elétrons que formam os pares de Cooper e $N(E_F)$ é a densidade de estados no nível de Fermi [35]. No limite de acoplamento fraco da teoria BCS $N(E_F)V \ll 1$. Assim, a Equação (1.11) implica que $E_{ks} > E_{kn}$.

Uma maneira de se determinar experimentalmente a diferença entre a energia cinética do estado normal e do estado supercondutor é através de medidas de refletividade ótica [36]. Tais medidas, realizadas em amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ no regime de subdopagem e em dopagem ótima, apontam para um cenário em que ocorre uma diminuição na energia cinética na fase supercondutora. Por outro lado, no regime sobredopado, a energia cinética da fase supercondutora torna-se maior que E_k na fase normal, em acordo com as previsões da teoria BCS [36,37,38].

Contudo, as medidas de refletividade ótica exigem do material uma superfície limpa e homogênea, tornando difícil a interpretação dos resultados no caso dos HTSC, cujas amostras apresentam diversos defeitos superficiais [36].

1.5.2.1 - Teoria de Ginzburg-Landau (G-L)

Uma teoria fenomenológica para supercondutores baseada na teoria de transição de fase de segunda ordem, foi proposta em 1950 por V. Ginzburg e L. Landau [39,40]. A teoria de Ginzburg-Landau ou simplesmente teoria G-L, descreve o estado supercondutor através de um parâmetro de ordem supercondutor, $\psi(\vec{r})$. O parâmetro de ordem supercondutor tende a zero quando a temperatura cresce e atinge T_c . A teoria G-L é importante para a descrição de várias propriedades, sobretudo as magnéticas, dos sistemas HTSC.

De acordo com a teoria G-L, a energia livre do sistema, $f(|\psi|, T)$, pode ser expressa em termos de uma série de potências em termos do parâmetro de ordem supercondutor. Para o caso homogêneo, estacionário, e na presença de campo magnético aplicado, a densidade de energia livre assume a seguinte forma:

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

Na Equação (1.12), $|\psi|^2$ está associado à densidade de superpartículas (pares de Cooper), n_s . Os termos f_S e f_N referem-se às energias livres no estado supercondutor e normal, respectivamente. Além disso, $m^* = 2m$ e $e^* = 2e$ representam, respectivamente, a massa e a carga dos pares de Cooper, sendo \vec{A} o potencial vetor e $\hbar^2/8\pi$ a densidade de energia associada à presença do campo magnético ($\vec{h} = \frac{\vec{B}_{mic}}{\mu_0}$ representa o campo microscópico em um dado ponto no interior do supercondutor).

A minimização da densidade de energia livre em relação à variação do parâmetro de ordem supercondutor, ou do potencial vetor implica na obtenção das duas equações fundamentais da teoria G-L, dadas por:

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

e

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

Na Equação (1.14), \vec{j} representa a densidade de corrente associada aos pares de Cooper.

1.5.2.2 – Energia Cinética Induzida por Campo Magnético em Supercondutores do tipo II

Na busca de alternativas para a determinação da E_k do condensado supercondutor, Mauro Doria e colaboradores [41] propuseram um teorema do virial, baseado na teoria de Ginzburg-Landau, para a supercondutividade. Este teorema permite obter a densidade de energia cinética diretamente de medidas de magnetização para supercondutores do tipo II que tenham grande parâmetro de Ginzburg-Landau, $k = \frac{\lambda}{\xi}$, e que estejam no regime reversível de magnetização [36,41]. A teoria de Doria e colaboradores, entretanto, relaciona-se ao aumento da energia cinética induzida pela aplicação de campo magnético na fase supercondutora. Basicamente, ela permite a determinação da variação de E_k produzida pela formação de vórtices.

Segundo a teoria de Doria e colaboradores, o aumento da energia cinética induzida pela aplicação de campo magnético pode ser expressa simplesmente como

$$E_k = -\vec{M} \cdot \vec{B} . \quad (1.15)$$

A Equação (1.15) prevê algumas características interessantes. Em campos aplicados inferiores a B_{c1} , a indução magnética é nula no interior do supercondutor, enquanto que para $B > B_{c2}$ a magnetização \vec{M} desaparece. Então, a quantidade $-\vec{M} \cdot \vec{B}$ se anula para os dois campos críticos do estado misto. Com isso, E_k deve passar por um máximo absoluto entre B_{c1} e B_{c2} e, possivelmente, deve mostrar vários máximos locais [36]. Esses pontos são interpretados como máximos de energia cinética devido à atividade dos vórtices.

Capítulo 2 – O Pseudogap e suas Manifestações em Diferentes Propriedades

Neste capítulo será apresentada uma breve introdução sobre o fenômeno do pseudogap. O diagrama de fases generalizado para os supercondutores de alta temperatura crítica é também apresentado e discutido. As manifestações do pseudogap em diferentes propriedades serão brevemente revisadas.

2.1 – Gap Supercondutor

Nos supercondutores convencionais, a supercondutividade é acompanhada pela abertura de um gap no espectro de energias no entorno do nível de Fermi. Tal gap deve-se aos efeitos de correlação eletrônica que estabilizam os pares de Cooper. O gap supercondutor, $\Delta(T)$, desempenha o papel de um parâmetro de ordem e torna-se nulo em $T = T_c$.

Observa-se experimentalmente o gap supercondutor em medidas de tunelamento de partícula única [42]. Neste tipo de medida, utiliza-se junções formadas por tricamadas constituídas de um material supercondutor recoberto por uma camada fina isolante e esta, por sua vez, recoberta por um metal normal, como mostra o painel (a) da Figura 2.1. Esta figura ilustra a obtenção do gap supercondutor para uma amostra de Nb. Neste caso, a junção é composta pela heteroestrutura Nb-I-Ag.

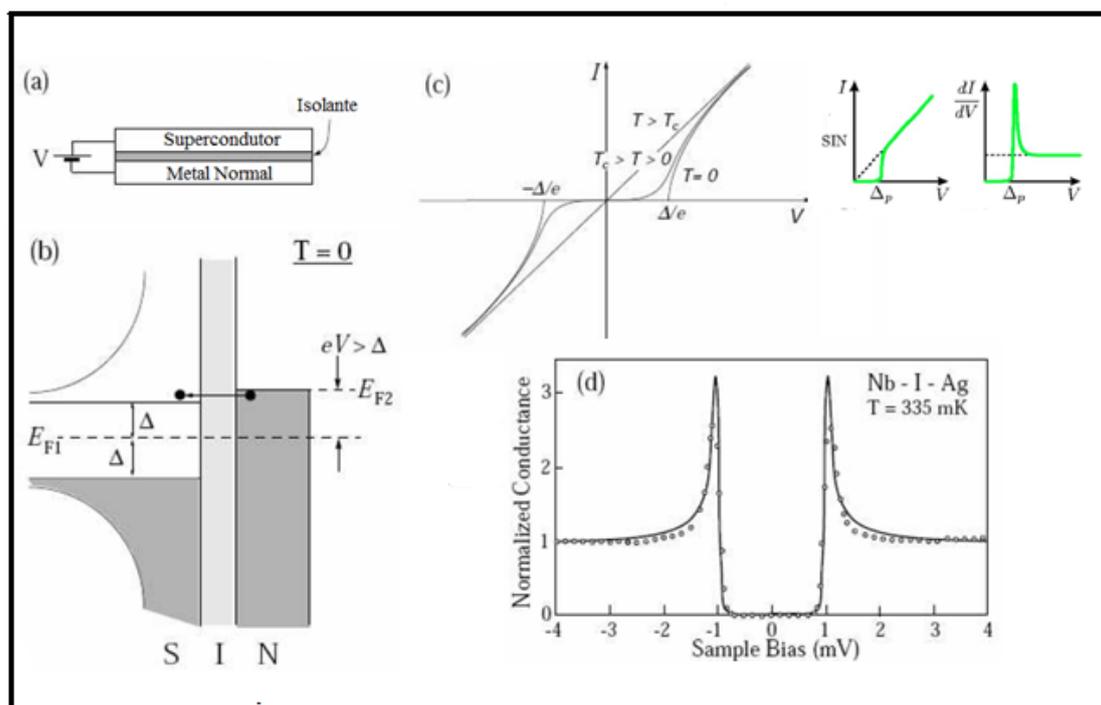


Figura 2.1 – (a) Montagem utilizada para as medidas de condutância por tunelamento com uma junção do tipo SIM (supercondutor-isolante-metal). (b) Densidade de estados eletrônicos dos materiais da junção em $T = 0$. Observa-se o gap de largura 2Δ no caso do supercondutor. (c) Curvas $I \times V$ esquemáticas para três temperaturas distintas, na fase normal $T > T_c$, na fase supercondutora, $T_c > T > 0$ e para $T = 0$; curva dI/dV na fase supercondutora. (d) Curva de condutância por tunelamento, dI/dV , em função da tensão aplicada V para uma junção Nb - I - Ag em $T = 0,335$ K [13].

Nas medidas de condutância por tunelamento, uma tensão é aplicada entre a amostra supercondutora e o metal separados pela camada fina isolante como mostra a Figura 2.1 (a). Em temperaturas suficientemente baixas, os elétrons do material supercondutor se agrupam em pares abaixo do nível de Fermi, E_{F1} . Para que o elétron possa tunelar do material supercondutor para o metal com nível de Fermi $E_{F2} > E_{F1} + \Delta$ é necessário que uma tensão da ordem do gap supercondutor, $V = \pm\Delta(T)/e$, seja aplicada, como está esquematizado na Figura 2.1 (b). Para tensões aplicadas inferiores a $V = \pm\Delta(T)/e$ nenhuma passagem de corrente é detectada, conforme mostra a curva $I \times V$ da Figura 2.1 (c). Na medida em que a tensão aumenta, atingindo valores acima de $\Delta(T)/e$, a corrente começa a fluir e a curva $I \times V$ se aproxima a uma relação ôhmica, como mostra a Figura 2.1 (c). Com o aumento da temperatura, a energia de ligação que une os pares de Cooper começa a diminuir até que, para temperaturas iguais ou

superiores a T_c , o material supercondutor passa para o estado normal e a curva $I \times V$ apresenta um comportamento ôhmico para qualquer valor de tensão aplicada. A curva dI/dV em função de V , presente na Figura 2.1 (c), ilustra de forma mais clara a determinação do gap supercondutor, para a amostra supercondutora de Nb como mostra o painel (d) da Figura 2.1 [9,13]. Esta medida reproduz a densidade de estados no material supercondutor.

Medidas de tunelamento em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 2.2, as quais ilustram as observações feitas no Nb, que é um supercondutor do tipo II, com $T_c \approx 9,2$ K [9].

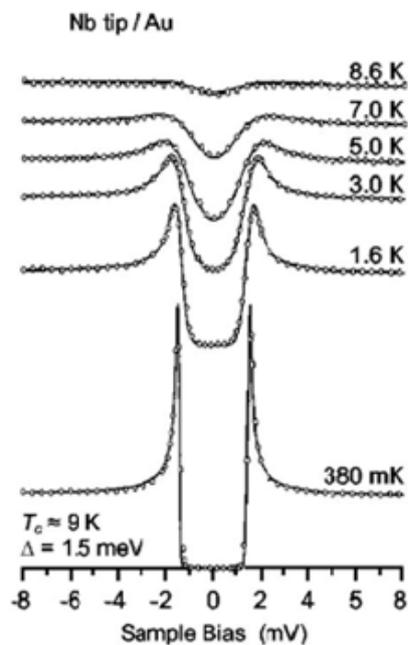


Figura 2.2 – Condutância de tunelamento, dI/dV para o Nb, medida em várias temperaturas [9].

2.2 – O Pseudogap

2.2.1 – Gap versus Pseudogap

É possível observar na Figura 2.2 algumas características do gap dos supercondutores de baixo T_c , que são bem descritos pela teoria BCS. A abertura completa do gap centrado na energia de Fermi, E_F ($\Delta = 1,5$ meV) é visível em

$T = 0,38$ K. Porém, mesmo em $T = 8,6$ K temperatura muito próxima de T_c , uma pequena depressão é observada em torno do zero bias nas curvas de $dI/dV \times V$.

Nos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), as medidas de espectroscopia de tunelamento mostram diferenças em relação ao espectro apresentado na Figura 2.2. Uma das características é o formato em V apresentado pelas curvas dI/dV além da assimetria das extremidades do gap supercondutor, como mostra a Figura 2.3 [43].

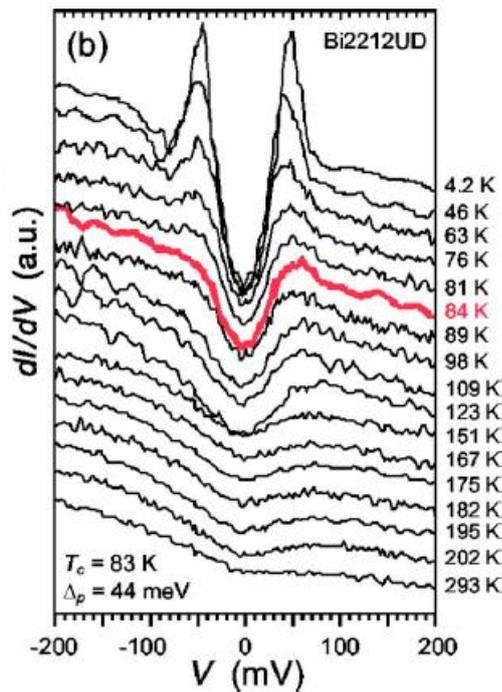


Figura 2.3 – Condutância de tunelamento em várias temperaturas para o cuprato Bi-2212 no estado subdopado [43].

A Figura 2.3 ilustra o espectro de condutância de tunelamento para diversas temperaturas para uma amostra do cuprato Bi-2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) no estado subdopado (concentração de portadores de carga inferior ao valor ótimo), com $T_c = 83$ K. A figura mostra que a condutância diferencial de tunelamento apresenta uma fraca anomalia em $E = E_F$ em temperaturas próximas à ambiente e se torna mais e mais marcante à medida que a temperatura diminui até que, em $T = T_c$, um gap supercondutor é estabelecido. A anomalia observada acima de T_c ficou conhecida como pseudogap. O fenômeno do pseudogap será discutido com mais detalhes nas próximas seções.

2.2.2 – Diagrama de Fases Genérico dos Cupratos Supercondutores

O estabelecimento da supercondutividade nos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica está intimamente relacionada com o processo de dopagem dos planos de Cu-O₂ que são os principais responsáveis pelas propriedades eletrônicas desses sistemas. Em geral, se admite que no limite não-dopado, os cupratos são isolantes de Mott com estado fundamental anti-ferromagnético. Em certos sistemas, o processo de dopagem é feito mediante substituição de um elemento do composto. Por exemplo, no caso do La_{2-x}Sr_xCuO₄, a dopagem com portadores de carga do tipo lacuna é feita mediante a substituição de La trivalente por Sr divalente [16]. No composto Nd_{2-x}Ce_xCuO₄, a dopagem por elétrons é feita mediante a substituição do Nd³⁺ por Ce⁴⁺ [16].

Em vários outros cupratos, a variação da densidade de portadores é feita mediante o controle da quantidade de oxigênio no sistema. Tal é o caso do YBa₂Cu₃O_{7-δ} e do Bi-2212, que é objeto de estudo neste trabalho.

Além de modificar as propriedades supercondutoras, a variação de oxigênio também produz mudanças no parâmetro de rede *c* e alterações na anisotropia das propriedades eletrônicas [44, 45]. Em certos sistemas, a variação da concentração de oxigênio produz transições estruturais [46].

A variação na densidade de portadores de carga no caso da dopagem intrínseca pode ser feita através de tratamentos térmicos em vácuo ou pressão de oxigênio.

Uma maneira eficaz de sistematizar informações a respeito das diferentes propriedades dos HTSC em função da concentração de portadores de carga e da temperatura é dada pelo diagrama de fases do tipo temperatura *versus* dopagem, tal como mostra o exemplo esquemático da Figura 2.4 para sistemas dopados com lacunas. Apesar da existência de inúmeras famílias de cupratos supercondutores, o diagrama de fases qualitativo para esses compostos é praticamente universal [9].

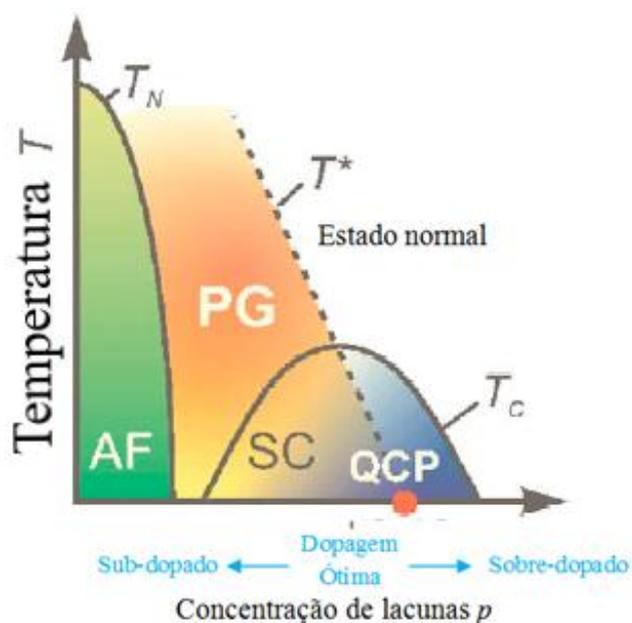


Figura 2.4 – Diagrama de fases esquemático para os cupratos supercondutores. A linha T^* é denominada linha de pseudogap [Adaptado da referência 9].

Na Figura 2.4 p expressa a densidade de lacunas. Esta, em geral, é expressa através do número de lacunas por átomo de cobre nos planos de Cu-O₂. Para níveis baixos de dopagem os compostos apresentam um caráter antiferromagnético isolante (AFI), com temperatura de Néel, T_N , que diminui rapidamente à medida que a dopagem com lacunas aumenta. Com o aumento da dopagem, e no regime de baixas temperaturas, o material se torna supercondutor. A temperatura crítica apresenta um comportamento tipo parabólico em função da dopagem. Essa região do diagrama é denominada de “domo supercondutor”. No Bi-2212, a supercondutividade começa para $p \approx 0,05$, apresentando um máximo de temperatura crítica ($T_c \cong 90$ K) para $p = 0,16$. A supercondutividade é suprimida para dopagens acima de 0,27 [4].

O máximo valor de T_c corresponde à dopagem ótima do sistema e divide o domo supercondutor em dois regimes: o regime de subdopagem, o qual exibe menor concentração de lacunas do que na dopagem ótima e o regime de sobredopagem que ocorre quando o número de lacunas é maior do que na dopagem ótima [4].

A região acima do domo supercondutor e à direita do diagrama de fases é caracterizada por uma alta densidade de portadores de carga. Nesta região os cupratos se comportam como metais normais [47].

Na região acima da fase supercondutora e à esquerda no diagrama $T \times p$ se encontra a fase de pseudogap, a qual ocupa uma extensa região no regime de

subdopagem. Tal regime é caracterizado pela ocorrência de uma depressão na densidade de estados eletrônicos nas vizinhanças do nível de Fermi. Outras propriedades são fortemente anômalas no regime de pseudogap quando comparadas àquelas de um líquido de Fermi usual. A linha pontilhada no diagrama da Figura 2.4, que separa a região de pseudogap da região de comportamento tipo metal normal, é designada por T^* . Esta é a temperatura na qual supostamente o pseudogap se abre. A fase de pseudogap evolui à medida que a densidade de portadores diminui, refletindo-se em um aumento de T^* . Com isso, as evidências do fenômeno de pseudogap são mais intensas no regime subdopado.

2.2.3 – Evidências Experimentais do Pseudogap

2.2.3.1 – Medidas de Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy (ARPES)

A Figura 2.5 mostra medidas de ARPES realizadas em amostras de Bi-2212 no regime subdopado, $T_c = 85$ K, para três regiões distintas na superfície de Fermi, a, b e c, em função da temperatura [5]. Na Figura 2.5, as curvas mais claras representam o espectro de referência da platina enquanto que a curva mais escura é o espectro medido para a amostra de Bi-2212. A largura do gap supercondutor está representada pelas setas no painel (a) da figura e parece diminuir na proximidade da posição c e da direção diagonal $\Gamma - Y$ da superfície de Fermi consistente com uma onda de simetria $d_{x^2-y^2}$ [5].

Na Figura 2.5, painel (a), é possível observar a existência de um gap parcial, ou seja, um pseudogap, mesmo em temperaturas acima de T_c , que persiste até aproximadamente 150 K. No painel (b), referente a posição b da superfície de Fermi, o pseudogap persiste até $T \approx 120$ K e não existe na posição c [5]. Neste caso, somente se observa o gap em $T < T_c \approx 95$ K.

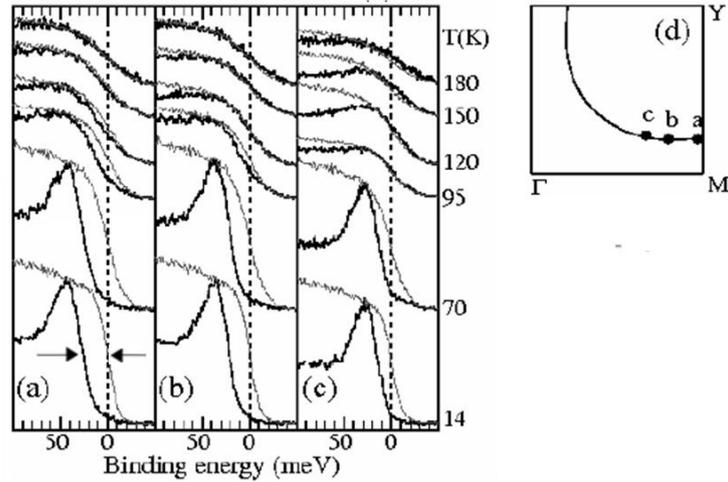


Figura 2.5 – Painel (a), espectros de energia obtidos para três pontos diferentes da Zona de Brillouin representados no painel (d) para uma amostra de Bi-2212 no regime subdopado. As setas no painel (a) indicam a largura do gap [Adaptado da referência 5].

Outra evidência marcante da presença do pseudogap está na construção da superfície de Fermi através de medidas de ARPES, mostradas na Figura 2.6 para três intervalos de temperatura: $T < T_c$, $T_c < T < T^*$ e para $T > T^*$, indicados na figura.

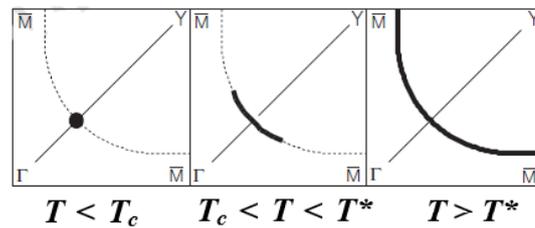


Figura 2.6 – Evolução da superfície de Fermi em função da temperatura [Adaptado da referência 5].

Na Figura 2.6, para $T < T_c$, se observa um ponto na superfície de Fermi na região nodal da zona de Brillouin ($\Gamma - Y$), característico da abertura do gap supercondutor. Na fase normal, para $T > T_c$, era de se esperar que a superfície de Fermi, ocupasse toda sua extensão na zona de Brillouin devido ao desaparecimento do gap supercondutor. Entretanto, o que se observa é que para, $T_c < T < T^*$, o ponto se expande formando um arco na superfície de Fermi (Fermi arc). Somente para $T > T^*$ a superfície de Fermi ocupa toda sua extensão na zona de Brillouin, marcando o fechamento do pseudogap [5].

Medidas mais recentes de ARPES em função da concentração de portadores de carga para amostras de Bi-2212 mostraram que o gap apresenta dependências distintas de acordo com a região do espectro que está sendo medido. Na figura 2.7, o estado de oxigenação das amostras está indicado na figura, UD para as amostras que se encontram no regime subdopado e OD para o regime sobredopado. Como pode ser visto na Figura 2.7 (a), na região nodal ($\theta \approx 38^\circ$), a largura do gap se mantém aproximadamente constante entre o regime mais subdopado, UD40, até o regime sobredopado, OD86. Entretanto, na região de antinodo (direção $\Gamma - \bar{M}$, na zona de Brillouin), painel (b), a largura do gap é fortemente afetada pela concentração de portadores de carga, apresentando um aumento gradativo à medida que a concentração de portadores diminui. Neste contexto, o gap medido na região de antinodo segue o comportamento do pseudogap, T^* [4].

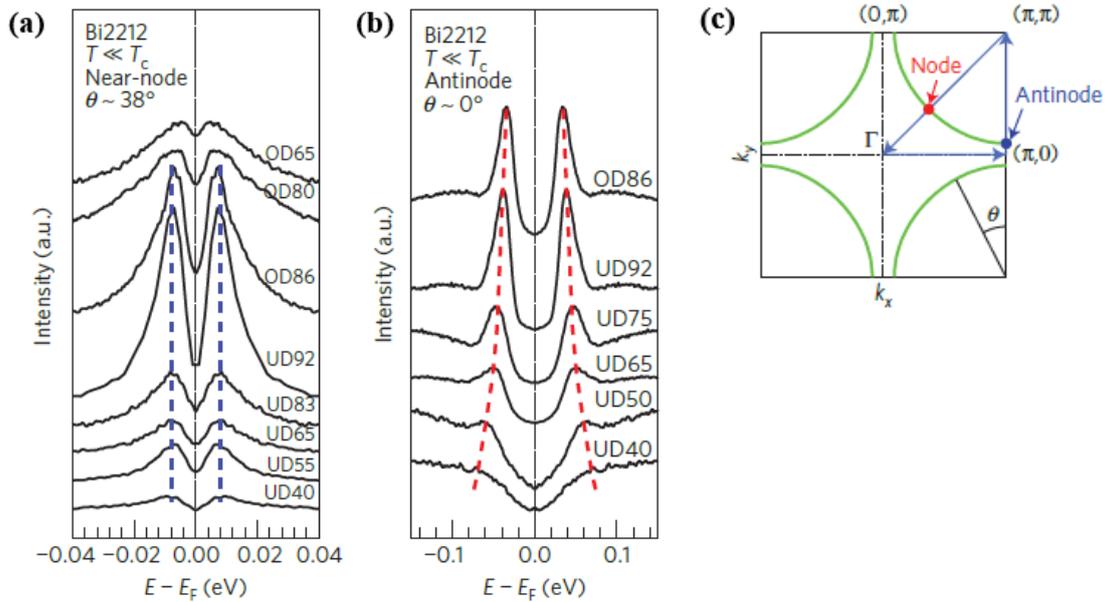


Figura 2.7 – Dependência do gap com a concentração de portadores de carga para amostras de Bi-2212. (a) na região nodal, $\theta \approx 38^\circ$, e (b) na região antinodal, $\theta \approx 0$. O painel (c) indica o ângulo θ e as posições de nodo e antinodo na superfície de Fermi [4].

2.2.3.2 – Resistividade Elétrica em Função da Dopagem

A resistividade elétrica nos HTSC é fortemente afetada pela variação da densidade de portadores nos planos de Cu-O₂ [44]. Uma das maneiras de se variar a

concentração de portadores é através de tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio, ou vácuo, levando o sistema ao regime de subdopagem para sobredopagem de acordo com o domo supercondutor apresentado no capítulo anterior. A Figura 2.8 ilustra o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura para diferentes concentrações de portadores de carga para a orientação paralela aos planos de Cu-O₂ de um monocristal de Bi-2212 [44].

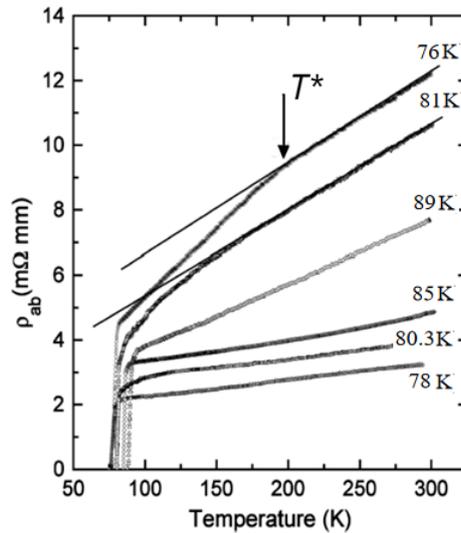


Figura 2.8 – Resistividade elétrica planar em função da temperatura para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de oxigênio representado pelo T_c de cada amostra indicado na figura. A magnitude das curvas de $\rho_{ab}(T)$ diminui à medida que concentração de portadores aumenta. O máximo valor de $T_c = 89$ K corresponde à amostra no regime aproximadamente ótimo de dopagem. As amostras com $T_c = 81$ K e 76 K correspondem ao regime subdopado. [Adaptado da referência 44].

Como pode ser visto na Figura 2.8, a magnitude da resistividade elétrica diminui à medida que a concentração de portadores aumenta. Um desvio do comportamento linear da resistividade elétrica em alta temperatura é observado e está representado pela seta na figura. A temperatura na qual as curvas de $\rho_{ab}(T)$ desviam do comportamento linear tem sido atribuída à abertura do pseudogap. Neste caso, para a amostra mais desoxigenada, com $p \approx 0,115$, $T^* = 190$ K e $T^* = 160$ K para $p \approx 0,123$. Este comportamento tem sido observado em curvas de $\rho_{ab}(T)$ de outros cupratos supercondutores [44,48,49]. Porém, a determinação de T^* com este método se torna difícil à medida que a dopagem com oxigênio aumenta. Nestes casos, as curvas ρ_{ab}

mostram comportamento linear com a temperatura até nas proximidades de T_c , onde os desvios observados se devem a efeitos de flutuações termodinâmicas.

2.2.3.3 – Efeito Hall na Fase Normal dos HTSC em Função da Dopagem

O coeficiente Hall, definido como $R_H = \frac{\rho_H}{\mu_0 H}$, apresenta uma forte dependência com a temperatura nos cupratos supercondutores, diferenciando-se das observações nos supercondutores metálicos, nos quais o efeito Hall é praticamente independente da temperatura. A Figura 2.9 ilustra o comportamento do coeficiente Hall com a temperatura para três amostras monocristalinas de Bi-2212. Este resultado exemplifica a dependência do coeficiente Hall com a temperatura nestes materiais e nos cupratos em geral [50,51].

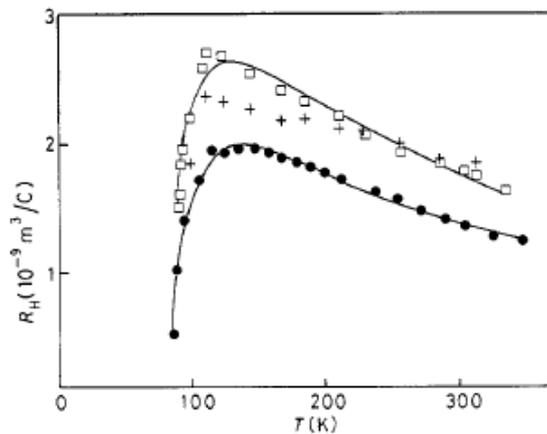


Figura 2.9 – Coeficiente Hall em função da temperatura para três monocristais de Bi-2212, com $T_c \approx 85$ K. As amostras com símbolos (\times) e (\square) foram produzidas em Grenoble enquanto que a amostra (\bullet) foi preparada em Budapest [50].

O coeficiente Hall, R_H , decresce acentuadamente com o aumento da temperatura como ilustrado na Figura 2.9. A dependência de R_H com a temperatura no estado normal é uma das propriedades não usuais dos HTSC. Como estes sistemas não tem magnetização apreciável, poderia-se supor que o termo ordinário, devido à força de Lorentz, seria o único responsável pelo efeito Hall. Num modelo simples, o coeficiente de Hall é dado pelo termo ordinário, $R_H \approx R_0$, que é independente da temperatura,

contrastando com as observações experimentais. Logo, a evolução das propriedades eletrônicas dos cupratos dopados com buracos e o fenômeno do pseudogap observado na região subdopada tem sido associadas à dependência de R_H com a temperatura [26].

Assim como as demais propriedades citadas anteriormente, o coeficiente Hall é sensível à variação da concentração de portadores de carga nos HTSC. A Figura 2.10 mostra a evolução do coeficiente Hall em função do conteúdo de oxigênio em filmes finos de Bi-2212 [26].

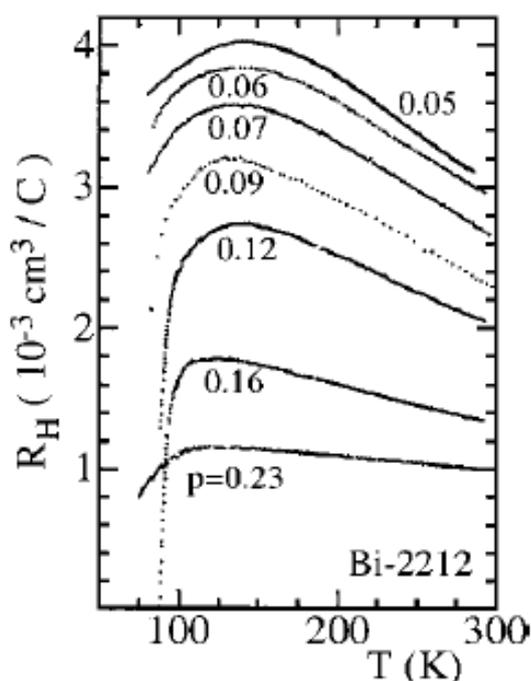


Figura 2.10 – Coeficiente Hall R_H para filmes finos de Bi-2212 em função da temperatura para diferentes densidades de portadores de carga, p [26].

O coeficiente Hall, bem como sua dependência com a temperatura, aumenta à medida que a densidade de portadores (concentração de oxigênio) diminui como demonstrado na Figura 2.10. Contudo, no nível sobredopado, com $p = 0,23$, R_H praticamente não varia com a temperatura quando comparado aos resultados nos regimes de dopagem ótima, $p = 0,16$, e subdopado, com $p < 0,16$. Portanto, no regime sobredopado, R_H comporta-se aproximadamente como esperado num metal normal, enquanto que no estado subdopado, o coeficiente Hall mostra forte variação com a temperatura.

Algumas teorias têm sido propostas para descrever o comportamento não usual do coeficiente Hall com a temperatura na fase normal dos cupratos supercondutores. As mais importantes estão listadas abaixo.

- Para o caso em que a banda de condução é muito estreita, com largura comparável a $k_B T$, é possível que variações térmicas provoquem mudanças na densidade de portadores, ocasionando forte dependência do coeficiente Hall com a temperatura. Supostamente, a variação na densidade de portadores induzida termicamente tornaria possível a descrição das propriedades no estado normal dos HTSC via processos de ativação térmica [52];

- O modelo de duas correntes é proposto para o caso em que mais de uma banda contribui à condução. Neste contexto, a dependência de R_H com a temperatura estaria associada à existência de portadores distintos, com diferentes mobilidades, na amostra. Sendo a condução por portadores do tipo elétrons (e) e lacunas (h) o coeficiente Hall no modelo de condução por duas bandas é dado por [53]:

$$R_H = \frac{n_h \mu_h - n_e \mu_e}{e(n_h \mu_h + n_e \mu_e)^2}, \quad (2.1)$$

onde $n_{h(e)}$ é o número de portadores do tipo lacuna (elétron) por unidade de volume, e é o quantum de carga e $\mu_{h(e)}$ é a mobilidade dos portadores tipo lacuna (elétron), respectivamente. Num tal modelo, dependendo da variação das mobilidades com a temperatura, a constante de Hall pode se mostrar como uma função de T .

- A característica dependência com a temperatura de R_H nos HTSC foi discutida por Fiory e Gardner [54] em termos do mecanismo “skew scattering”. Este mecanismo de efeito Hall anômalo tem origem no espalhamento assimétrico dos portadores de carga em razão da interação do elétron de condução com o momento angular orbital de um átomo magnético. Tal processo ocorre em adição à força de Lorentz que é responsável pelo efeito Hall ordinário [55,56]. A Figura 2.11 esquematiza o mecanismo “skew scattering”.

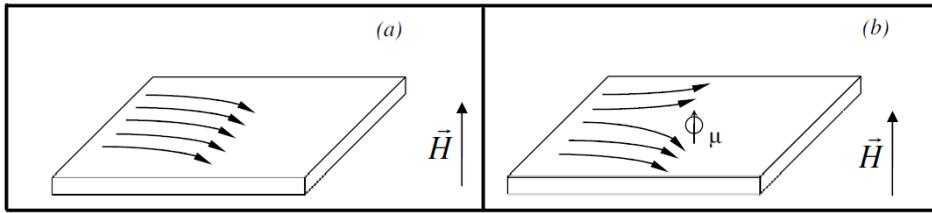


Figura 2.11 – Painel (a), contribuição ordinária ao efeito Hall. Painel (b) Contribuição anômala ao efeito Hall devido a presença de um átomo magnético ocasionando o espalhamento assimétrico dos portadores de carga [Adaptado da referência 57].

2.2.3.3.1 – O Ângulo de Hall

O coeficiente Hall apresenta uma forte dependência com a temperatura na fase normal dos HTSC. Porém, uma maneira alternativa de descrever a dependência de R_H com a temperatura é através da cotangente do ângulo Hall, definida como [58]:

$$\cot\theta_H = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xy}}, \quad (2.2)$$

onde ρ_{xx} e ρ_{xy} são, respectivamente, a resistividade longitudinal e a resistividade Hall. Nos HTSC, foi verificado experimentalmente que a cotangente do ângulo Hall apresenta uma dependência quadrática com a temperatura, expressa em termos da fórmula empírica de Anderson, como [59].

$$\cot\theta_H = AT^2 + B. \quad (2.3)$$

Na Equação (2.3), A é uma constante associada à concentração de portadores de carga enquanto B estaria associado à concentração de impurezas magnéticas no sistema.

A expressão (2.3) é fundamentada num modelo de transporte elétrico proposto por P. W. Anderson [59] segundo o qual as propriedades de transporte eletrônico são governadas por dois tipos de espalhamento distintos, caracterizados pelos tempos de relaxação τ_r e τ_H . A razão de espalhamento τ_r^{-1} é linear com a temperatura e está

associada à resistividade longitudinal ρ_{xx} , enquanto τ_H^{-1} é associada a ρ_{xy} com uma característica dependência em $1/T$.

Estudos experimentais detalhados, realizados em amostras com diferentes concentrações de portadores, mostraram que a $\cot\theta_H$, em muitos casos, apresenta um comportamento mais complicado do que o descrito pela Equação (2.3) [26,58]. A Figura 2.12 mostra a evolução da $\cot\theta_H$ em filmes finos de Bi-2201 e Bi-2212 com três concentrações de oxigênio distintas.

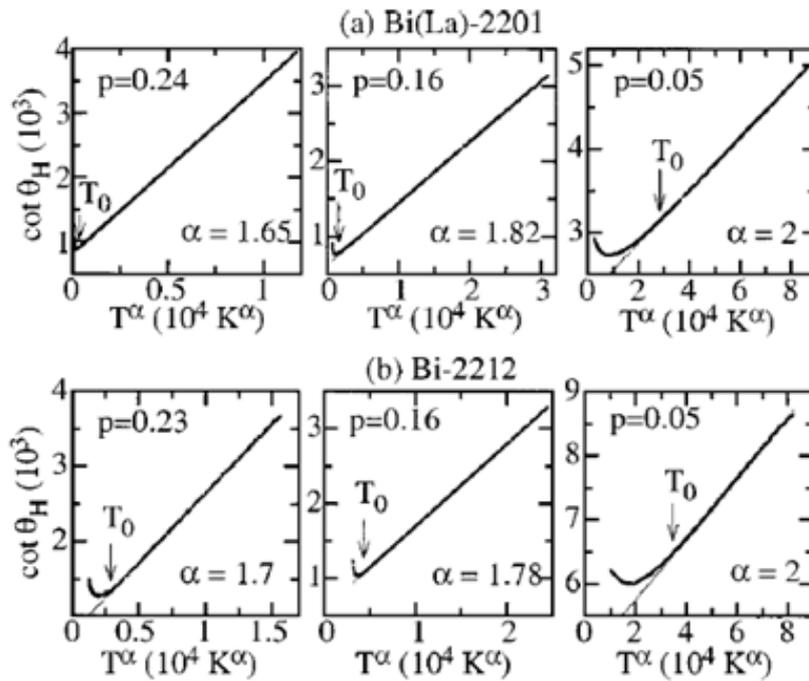


Figura 2.12 – Evolução da $\cot\theta_H$ com T^α para concentrações diferentes de oxigênio em filmes finos de Bi-2201 (a) e Bi-2212 (b). A linha contínua representa o ajuste realizado através da Equação (2.4). As setas, denominadas por T_0 , indicam o ponto de desvio das curvas experimentais ao ajuste [26].

Na Figura 2.12, os dados experimentais da $\cot\theta_H$ em função da temperatura, foram ajustados de acordo com a Equação (2.4) [26].

$$\cot\theta_H = AT^\alpha + B. \quad (2.4)$$

Como pode ser visto na Figura 2.12, a dependência quadrática da $\cot\theta_H$ com a temperatura só é obtida para a amostra mais subdopada com $p = 0,05$, enquanto que para concentrações maiores de portadores a $\cot\theta_H$ obedece à lei fenomenológica (2.4) para os dois filmes finos estudados. Além disso, o expoente α exibe comportamento semelhante para as duas amostras investigadas e tende a diminuir à medida que a concentração de portadores aumenta, apresentando o menor valor para a amostra no regime sobredopado, com $p = 0,24$ [26].

Outro fator importante nas curvas de $\cot\theta_H$ versus T^α apresentadas na Figura 2.12 é a temperatura T_0 , assinalada por flechas na figura, que é definida como o ponto onde ocorre o desvio dos dados experimentais ao ajuste realizado através da Equação (2.4). Alguns autores tem interpretado T_0 como a temperatura abaixo da qual o pseudogap começa a afetar o ângulo de Hall. Alguns autores propõem que T_0 é idêntico a T^* [26, 60]. Entretanto, o mesmo estudo referente à Figura 2.12, mostrou que as temperaturas $T_0(p)$ são distintas das obtidas para $T^*(p)$ através de outras técnicas experimentais [26]. A Figura 2.13 ilustra o diagrama de fases e os pontos $T_0(p)$ obtidos através das curvas de $\cot\theta_H$ x T^α apresentados na Figura 2.12.

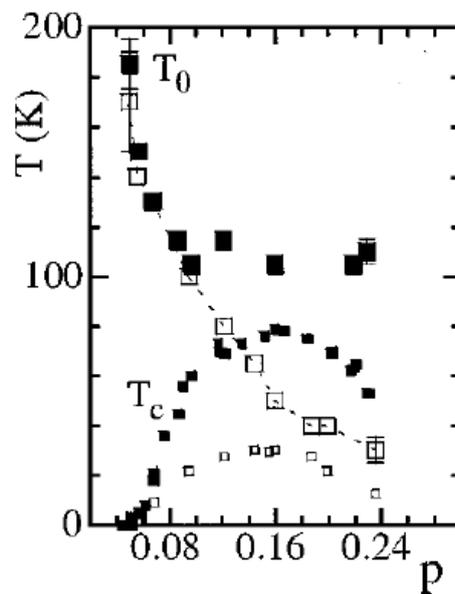


Figura 2.13 – Temperatura característica T_0 em função da concentração de portadores de carga para filmes finos de Bi-2212 (símbolo cheio) e Bi-2201 (símbolo vazio). Os domos supercondutores T_c x p para os dois sistemas estudados, representados pelas parábolas, também estão graficados [26].

2.2.3.4 – Magnetorresistência em Função da Dopagem

A magnetorresistência dos HTSC é pouco estudada em função da dopagem com oxigênio. No composto Bi-2212, por exemplo, foi desenvolvido apenas um trabalho envolvendo filmes finos nos regimes subdopado e sobredopado. O objetivo das medidas foi o estudo da possível abertura do pseudogap como ilustra a Figura 2.14.

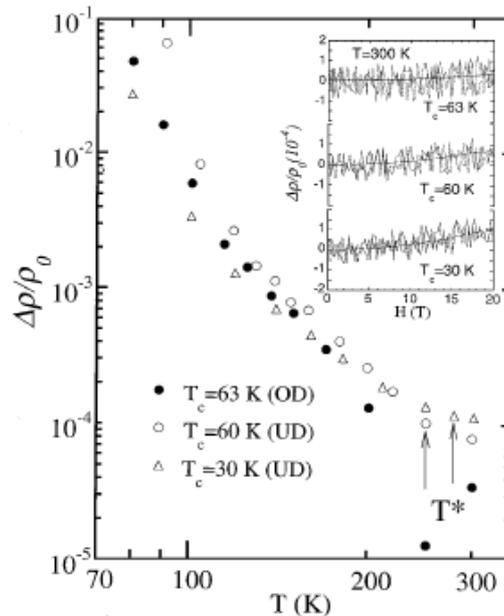


Figura 2.14 – Magnetorresistência transversal de monocristais de Bi-2212 nos regimes subdopado e sobredopado, em função da temperatura para o campo magnético fixo de 20 T. Inseto: Magnetorresistência transversal em função do campo magnético aplicado para a temperatura fixa de 300 K em diferentes dopagens (assinaladas pelos diferentes valores de T_c) [28].

Na Figura 2.14, as siglas UD (*underdoped*) e OD (*overdoped*) representam os regimes de subdopagem e sobredopagem para os filmes finos de Bi-2212. A magnetorresistência apresenta uma dependência quadrática com o campo magnético até uma temperatura próxima de 110 K para os três diferentes níveis de dopagem estudados. Como pode ser visto no inseto da figura, a magnitude da magnetorresistência em função do campo magnético aplicado tende a diminuir com o aumento da concentração de portadores, sendo mais intensa para a amostra no regime de mais forte subdopagem (UD30) e praticamente independente do campo magnético aplicado para a amostra sobredopada (OD63). Além disso, a intensidade da magnetorresistência diminui

acentuadamente com o aumento da temperatura. Contudo, essa diminuição parece saturar em uma temperatura característica T^* , indicado por setas na figura, para as amostras no regime de baixa dopagem. Este comportamento sugere, segundo os autores, a abertura do pseudogap [28].

Entretanto, um estudo realizado utilizando monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ com diferentes densidades de portadores de carga mostrou que a magnetorresistência longitudinal diminui acentuadamente para a concentração de portadores $y \approx 6,8$ correspondendo a $p = 0,14$. Este comportamento foi observado para temperaturas variando entre 150 K e 270 K, como mostra a Figura 2.15, e não parece ter relação com o pseudogap.

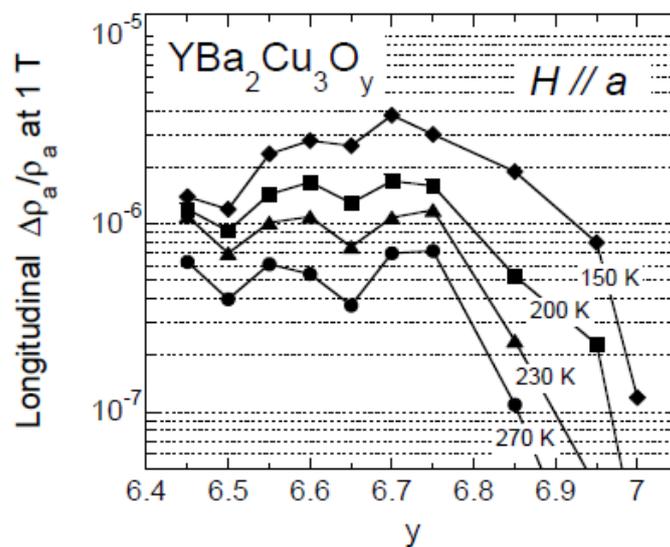


Figura 2.15 – Magnetorresistência longitudinal em função da concentração de portadores de carga para diferentes temperaturas nos monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ [29].

2.2.3.5 – Ressonância Nuclear Magnética (NMR)

Medidas de “Knight shift”, K_S , foram realizadas em monocristais de Bi-2212 nos regimes subdopado, ótimo e sobredopado. A experiência de NMR é uma medida da polarização dos elétrons pelo campo magnético aplicado e é proporcional à susceptibilidade paramagnética de Pauli, que é proporcional a densidade de estados no nível de Fermi e deveria ser independente da temperatura [6]. Entretanto, as curvas de

K_S mostram uma forte dependência com a temperatura, como pode ser visto na Figura 2.16.

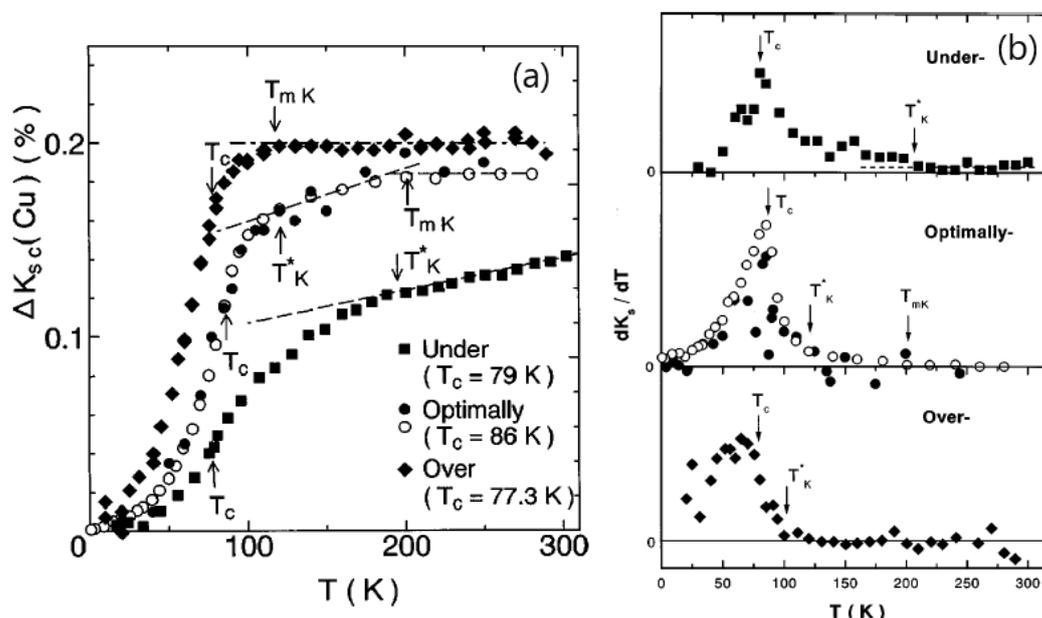


Figura 2.16 – (a) Dependência do “Knight shift” com a temperatura, e (b) sua respectiva derivada para monocristais de Bi-2212 no regime subdopado, otimamente dopado e sobredopado indicados na figura [6,61].

Na Figura 2.16 (a), as curvas de K_S versus T apresentam diferentes dependências com a temperatura para cada regime de dopagem. Para a amostra no regime sobredopado com $T_c = 77.3$ K, K_S é praticamente independente da temperatura até $T \approx 100$ K, quando apresenta um decréscimo com a diminuição da temperatura devido à transição supercondutora, marcada por T_c na figura. Entretanto, para a amostra no regime ótimo de dopagem, $T_c = 86$ K, K_S é praticamente independente da temperatura até $T \approx 200$ K, e apresenta uma diminuição entre $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$. Porém, no regime subdopado, $T_c = 79$ K, K_S decresce linearmente na faixa de temperatura de 300 K até 200K. O limite inferior de temperaturas em que K_S se mantém constante é designado por T_{mK} , enquanto que o ponto que denota o limite inferior do intervalo em que K_S varia linearmente com a temperatura é denominado por T^*_K . Segundo a interpretação proposta na referência [6], este ponto é coincidente com a temperatura de abertura do pseudogap, T^* . Uma maneira alternativa de se caracterizar estas temperaturas características faz uso da derivada de K_S com a temperatura, como mostra o painel (b) da Figura 2.16 [6,61].

2.2.3.6 – Susceptibilidade Magnética na Fase Normal em Função da Dopagem

A forte dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura na fase normal parece ser uma característica dos cupratos supercondutores [62,63]. Estudos mostram que a susceptibilidade magnética é fortemente afetada pela densidade de portadores nos planos de Cu-O₂. Por essa razão, sua dependência com a temperatura tem sido associada à presença do pseudogap [62,63].

Na tentativa de determinar a temperatura na qual o pseudogap se abre, denotada como T^* , alguns autores [64] a definem empiricamente como sendo dada pelo ponto no qual os dados experimentais de susceptibilidade magnética em função da temperatura desviam do comportamento linear. Este método apresenta algumas falhas. Uma delas consiste na inexistência de comportamento verdadeiramente linear em muitos casos. O segundo ponto consiste no fato de que, nas proximidades do regime ótimo de dopagem, a susceptibilidade varia pouco com a temperatura e o ajuste linear se estende até temperaturas próximas a T_c impossibilitando a obtenção de T^* , uma vez que nas proximidades de T_c os efeitos de flutuações supercondutoras são fortes.

Motivados pela possibilidade de se obter informações a respeito do pseudogap a partir de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para diferentes concentrações de oxigênio na fase normal de amostras de YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) e La_{2-x}Sr_xCuO₄ (La214), Naqib e Cooper propuseram um modelo fenomenológico baseado na susceptibilidade de Pauli, dada pela Equação (2.21) [62,65]. Segundo este modelo, a susceptibilidade do tipo Pauli é modificada por uma variação rápida da densidade de estados em função da energia nas proximidades do nível de Fermi. A expressão resultante para a susceptibilidade é dada por

$$\chi(T) = \mu_B^2 N(E_F) \left\{ 1 - \frac{1}{D} \ln[\cosh(D)] \right\}. \quad (2.5)$$

Na Equação (2.5), $D = E_g / 2k_B T$, sendo E_g interpretado como a escala de energia para o pseudogap, k_B é a constante de Boltzmann, μ_B é o magneton de Bohr e $N(E_F)$ é a densidade de estados não perturbada no nível de Fermi.

A proposta do modelo consiste em supor uma densidade de estados perturbada no nível de Fermi por um pseudogap de forma triangular, tal que

$$\begin{aligned}
 N(E) &= N(E_F) \text{ para } |E - E_F| > E_g \\
 N(E) &= N(E_F) |E - E_F| \text{ para } |E - E_F| < E_g .
 \end{aligned}
 \tag{2.6}$$

A Figura 2.17 representa esta densidade de estados modificada

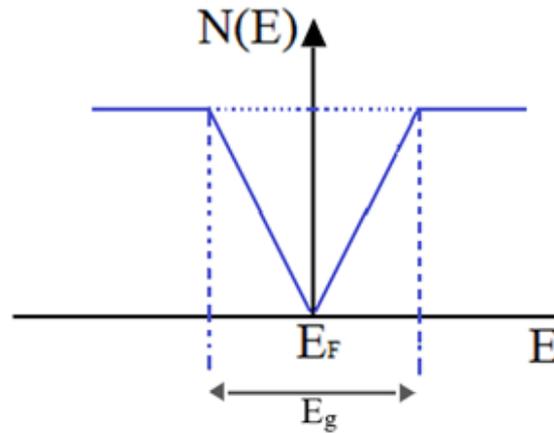


Figura 2.17 – Densidade de estados no nível de Fermi do tipo V segundo o modelo de pseudogap proposto na referência [62].

Segundo a referência [62], as curvas experimentais de susceptibilidade magnética em função da temperatura para amostras dos HTSC puderam ser ajustadas através da Equação (2.5) para diferentes concentrações de portadores de carga. A Figura 2.18, mostra os resultados de susceptibilidade magnética em função de T e os respectivos ajustes para amostras policristalinas de YBCO e La214. A variação na concentração de portadores foi feita através de mudanças na concentração de Sr nas amostras de La214 e por tratamento térmico em vácuo nas amostras de YBCO, procedimento usado para remover oxigênio e assim produzir amostras subdopadas [62].

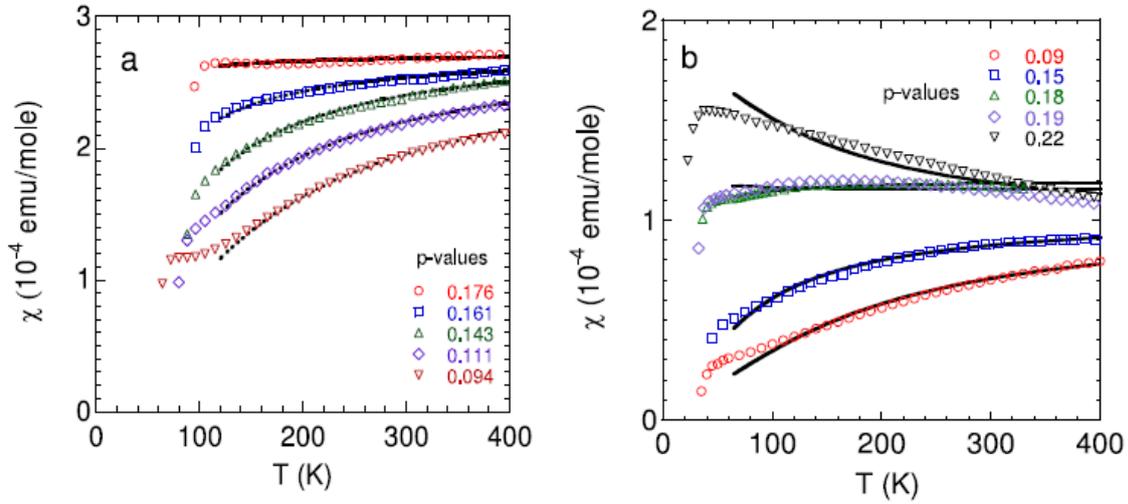


Figura 2.18 – Curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras de (a) YBCO e (b) La214 com diferentes concentrações de carga, p . As linhas correspondem aos ajustes das curvas de $\chi(T)$ com a Equação (2.5) [62].

A dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura diminui à medida que a concentração de portadores aumenta para os dois sistemas investigados, como pode ser visto na Figura 2.18. Para a amostra de YBCO no regime levemente sobredopado, $p = 0,176$, a susceptibilidade magnética é praticamente independente da temperatura. O ajuste dos dados experimentais de $\chi(T)$ através da Equação (2.5) para cada concentração de portadores, p , são mostrados na Figura 2.18. Pode-se perceber uma boa concordância entre a previsão do modelo e os dados experimentais de $\chi(T)$ para as duas amostras estudadas. A partir do ajuste das curvas de $\chi(T)$ é possível obter a temperatura de pseudogap, $T^* = E_g / k_B$. A Figura 2.19, ilustra o diagrama de fases T^* versus p obtido com os dados da Figura 2.19. O domo supercondutor para cada amostra estudada está representado pelas parábolas na figura.

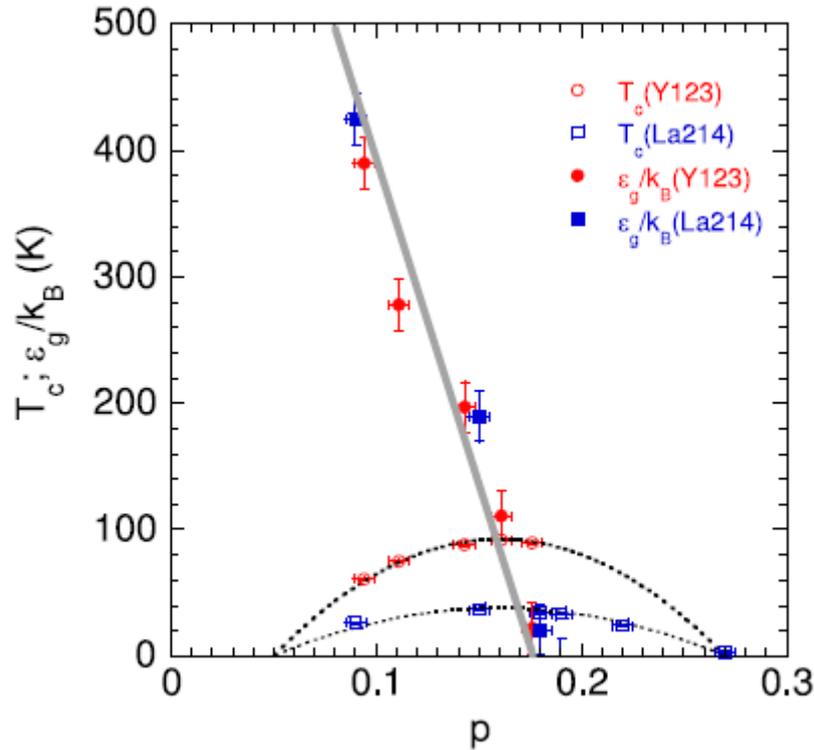


Figura 2.19 – $T_c(p)$ e $E_g(p)/k_B$ para o YBCO (símbolos em vermelho) e para o La214 (símbolos em azul). A linha cinza é apenas um guia para os olhos [62].

A linha cinza na Figura 2.19 representa a temperatura de pseudogap, T^* . As temperaturas de pseudogap estimadas para os dois sistemas estudados são próximas e, dentro da precisão experimental, definem uma única linha de pseudogap, $T^*(p)$. A linha de pseudogap, cruza o domo supercondutor nas proximidades da concentração ótima. Outro fato interessante é que E_g/k_B tende a zero para a mesma concentração de portadores, $p \approx 0,19$, para ambos os sistemas.

2.2.3.7 – Espalhamento de Nêutrons Polarizados

Medidas de espalhamento de nêutrons polarizados em cupratos supercondutores apontaram para a ocorrência de um sinal magnético proveniente de correntes espontâneas intra-cela unitária (IUC) nos planos de Cu-O₂ [8,66]. Entretanto, a observação de uma ordem magnética medida por espalhamento de nêutrons não são corroboradas por outras técnicas experimentais, como NMR ou espectroscopia por ressonância muônica (μ SR), as quais não apresentam nenhuma indicação de transição

magnética. O fato é que a ordem magnética relacionada à IUC é detectável na escala de tempo compatível das medidas de nêutrons (10^{-11} s). Por outro lado, a escala de tempo típica das técnicas de NMR e μ SR (tipicamente 10^{-6} até 10^{-8} s) é muito maior, explicando porque essas técnicas não detectam correlações magnéticas na fase normal dos HTSC [8,66]. A Figura 2.20 mostra as curvas de intensidade da linha de nêutrons espalhadas segundo a orientação [1 0 0] do cristal. Na Figura 2.20 estão representados as intensidades para nêutrons que sofrem “spin-flip” e nêutrons cuja orientação de spin não é alterada nos processos de interação no interior do cristal. A linha “spin-flip” revela as excitações magnéticas e a temperatura T_{mag} que marca seu cruzamento com a linha “non-spin-flip” é interpretada com a temperatura de abertura do pseudogap. Neste cenário, o pseudogap é atribuído a excitações de natureza magnética que ocorrem na fase normal do YBCO [8].

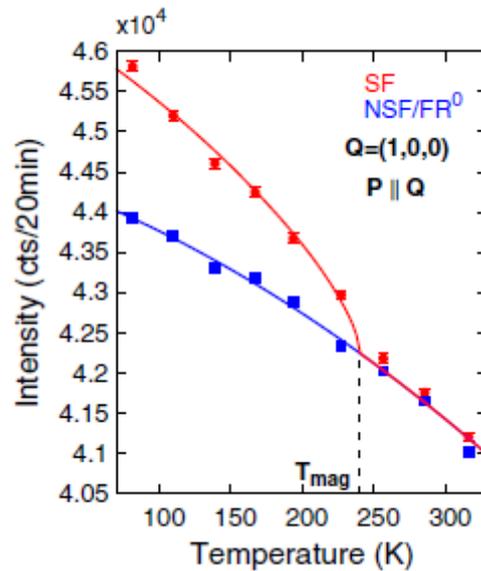


Figura 2.20 – Dependência com a temperatura das intensidades das linhas de espalhamento de nêutrons polarizados, (NSF) corresponde aos spins que não flipam, curva azul, e (FS) representa os spins que flipam a partir da temperatura T_{mag} , curva em vermelho [Adaptado da referência 8].

2.2.3.8 – Calor Específico

Medidas cuidadosas de calor específico nos HTSC apresentam um salto em T_c , devido à abertura do gap supercondutor. Entretanto, nenhuma variação significativa é observada na temperatura em que o pseudogap se abriria, T^* [6]. Porém, os resultados

de calor específico quando plotados em função da temperatura para diferentes concentrações de portadores de carga, apresentam uma diminuição na sua magnitude a partir de uma concentração crítica que é superior à concentração ótima de dopagem. A Figura 2.21 mostra as curvas do coeficiente do calor específico eletrônico, $\gamma(T) \equiv C_p / T$, em função de T para amostras de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores [3].

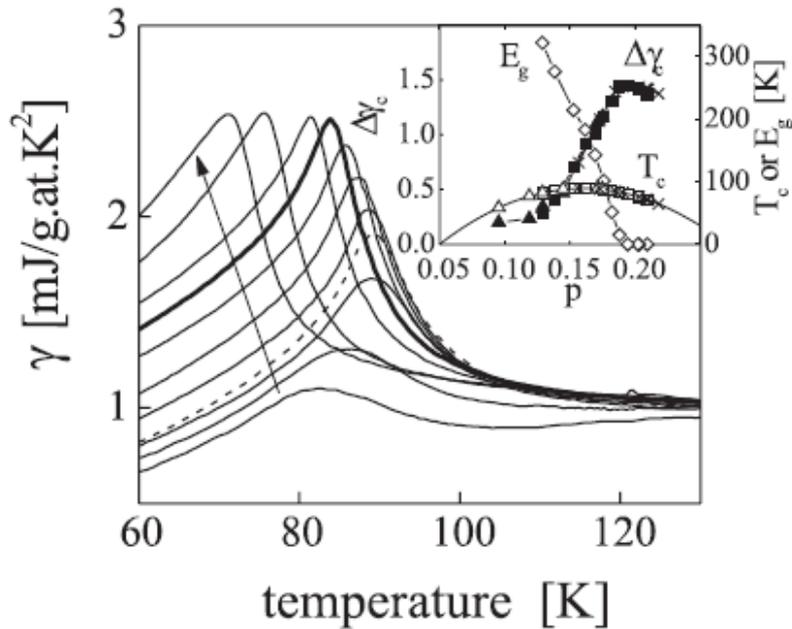


Figura 2.21 – Dependência do calor específico eletrônico em função da temperatura para amostras de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores, do regime subdopado até o sobredopado (a flecha na figura indica o aumento na concentração de oxigênio). No inserto da figura $\Delta\gamma$ representa o incremento em γ em função de p medido para amostras de $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (■), $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (×) e $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (▲). Em cada caso $\Delta\gamma$ diminui abruptamente para concentrações menores que $p = 0,19$. E_g é uma escala de energia que marca a abertura do pseudogap [3].

Como pode ser visto na Figura 2.21, a magnitude do salto nas curvas de calor específico se mantém aproximadamente constante até uma concentração crítica de portadores representada pela curva mais escura. Para concentrações inferiores a esta, a magnitude de γ decresce consideravelmente. A curva pontilhada na Figura 2.21 representa a dopagem ótima. As curvas de $\Delta\gamma$, no inserto da Figura 2.21, representam o

incremento em γ como função da concentração de portadores de carga para amostras de $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, $\text{Bi}_{1,9}\text{Pb}_{0,2}\text{Sr}_{1,9}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ e $\text{Bi}_{2,1}\text{Sr}_{1,9}\text{Ca}_{0,9}\text{Y}_{0,3}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$. Como pode ser visto no inserto da Figura 2.21, $\Delta\gamma$ se mantém praticamente constante até a concentração $p = 0,19$. Para concentrações inferiores a essa $\Delta\gamma$ diminui consideravelmente.

A energia de pseudogap, E_g , presente no inserto da Figura 2.21, foi obtida a partir de resultados de NMR. A energia de pseudogap E_g diminui à medida que a concentração de portadores aumenta e se anula para a concentração $p = 0,19$, que coincide com a concentração em que as curvas de $\Delta\gamma$ apresentam um comportamento constante com a temperatura [3].

2.2.3.9 – Energia de Condensação

Um estudo realizado por Loram e colaboradores [67] em amostras de $\text{Y}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mostrou que a energia de condensação, U_0 , apresenta uma forte dependência com o conteúdo de oxigênio, como mostra a Figura 2.22. A energia de condensação para cada concentração de portador, p , é calculada através da expressão [6,68]

$$U_0 = \int_{T_c}^0 (S_{SC} - S_{NS}) dT, \quad (2.7)$$

sendo S_{SC} a entropia no estado supercondutor e S_{NS} é a entropia no estado normal. A entropia é obtida a partir dos dados experimentais de calor específico, tal como os mostrados na seção anterior.

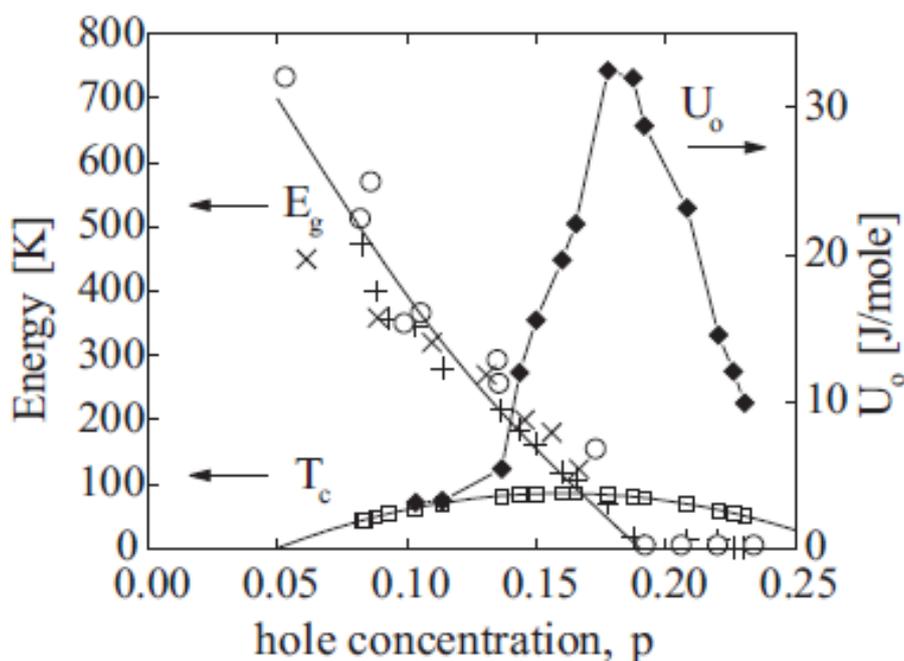


Figura 2.22 – Energia de pseudogap, E_g , e energia de condensação, U_0 , em função da concentração de portadores, p , para amostra de $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ com diferentes valores de p . O domo supercondutor $T_c(p)$ também é mostrado [67]. A linha de pseudogap é com experiência de NMR (símbolo \circ), calor específico (símbolo $+$) e resistividade (símbolo \times).

Na Figura 2.22, a intensidade da energia de condensação aumenta moderadamente com a concentração de portadores de carga até $p \approx 0,14$. Entretanto, para concentrações maiores que essa, a energia de condensação mostra um abrupto aumento, com a ocorrência de um máximo em $p \approx 0,19$. Curiosamente, o aumento abrupto na energia de condensação coincide com o ponto no qual a energia de pseudogap, E_g , cai à zero. A energia de pseudogap representada na figura foi obtida através de medidas de ressonância nuclear magnética, calor específico e resistividade elétrica realizadas na fase normal da amostra. Os valores obtidos para a energia de condensação são extrapolados para $T = 0$, refletindo as mudanças que ocorrem na transição de fase do estado normal para o supercondutor [67].

Portanto, como pode ser visto na Figura 2.22, existe um notável inter-relacionamento entre as propriedades do estado normal e da fase supercondutora, com a existência de um ponto crítico para a concentração de $p \approx 0,19$. Os resultados obtidos para U_0 não condizem com a interpretação de pré-formação de pares na fase normal, uma vez, que na região do diagrama onde o pseudogap é dominante as propriedades

supercondutoras são enfraquecidas. Porém, ao cruzar o domo supercondutor a energia de pseudogap diminui rapidamente enquanto que a energia de condensação apresenta um pico, pois nesta região a fase supercondutora é dominante [67].

2.2.4 – Ondas de Densidade de Carga e Ondas de Densidade de Spin

Evidências de outras fases no diagrama $T \times p$ dos cupratos supercondutores tem sido reportadas. Por exemplo, ondas de densidade de carga (CDW) foram observadas em amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (YBCO), através de medidas de difração de raios X (XRD). Estas experiências detectaram a ocorrência de modulações na rede para temperaturas inferiores a uma temperatura característica T_{XRD} que não coincide com T^* . Além disso, experimentos de ressonância nuclear magnética (NMR) também apontaram a existência de ordenamento de carga. Essas ondas de densidade de carga (CDW) ocorrem para concentrações de portadores de carga entre $p \approx 0,08$ e $p \approx 0,16$, como mostra a Figura 2.23 tanto em experimentos de difração de raios X (painel a) quanto em medidas de NMR (painel b) [69].

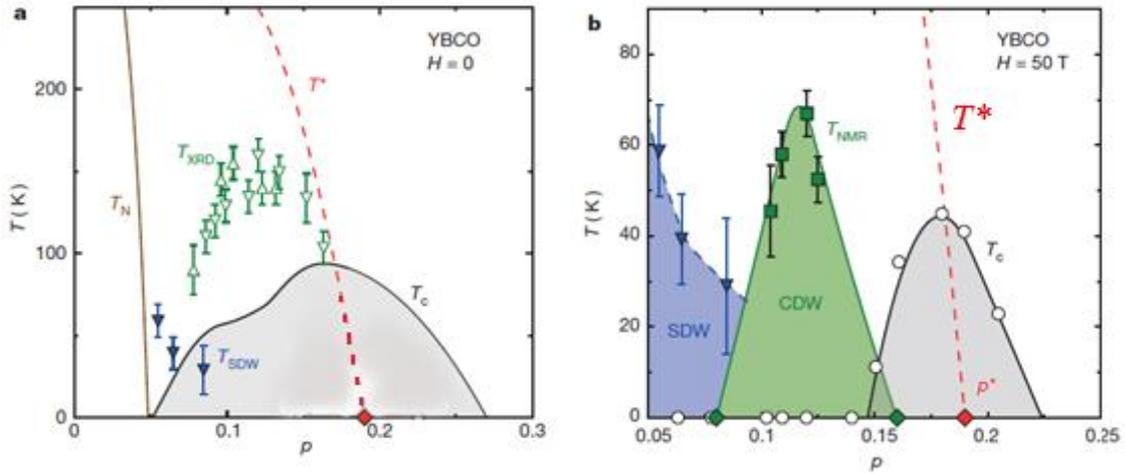


Figura 2.23 – Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Painel (a) Diagrama de fases obtido na ausência de campo magnético aplicado ($H = 0$). A linha T_N delimita a fase antiferromagnética. A fase supercondutora se encontra abaixo da linha T_c representada pelo domo na cor cinza claro. Modulações do tipo onda de densidade de carga (CDW) foram detectadas abaixo da linha T_{XRD} (triângulos verdes) por difração de raios X. Ondas de densidade de spin (SDW) também foram detectadas através de difração de nêutrons abaixo da linha T_{SDW} (triângulos azuis). A linha tracejada vermelha marca aproximadamente a temperatura de pseudogap, T^* , que se fecha para a concentração crítica de portadores $p^* \approx 0.19$. No painel (b), está representado o diagrama de fases obtido quando um campo magnético intenso é aplicado ($H = 50$ T). A CDW obtida através de medidas de NMR abaixo da temperatura T_{NMR} está representada pelos símbolos na cor verde. A região delimitada pela linha verde corresponde a uma inversão de sinal do coeficiente Hall, R_H . A linha T^* presente no painel (b) é a mesma presente no painel (a). O domo supercondutor está representado em ambas às figuras. Na presença de forte campo magnético aplicado [painel (b)] o domo é significativamente reduzido e as fases CDW e SDW tendem a se localizar na região subdopada externa ao domo [Adaptado da referência 69].

As CDW ocorrem em uma região pequena do diagrama de fases, como mostra a região verde na Figura 2.23. Esta região do diagrama de fases, foi também estudada através de medidas de efeito Hall em temperaturas baixas e com altos campos magnéticos aplicados, de modo a suprimir a supercondutividade. Os resultados mostram boa concordância com os resultados de NMR. No estudo envolvendo medidas de efeito Hall [70], foi observado que para concentrações de portadores, $p < 0,08$, o coeficiente

Hall, R_H , na fase normal é positivo para toda faixa de temperaturas estudadas. Porém, para concentrações $p > 0,08$, R_H apresenta uma inversão de sinal em uma temperatura característica T_0 . A Figura 2.24 mostra dados de $R_H(T)$ para altos campos magnéticos aplicados em várias concentrações de portadores de carga.

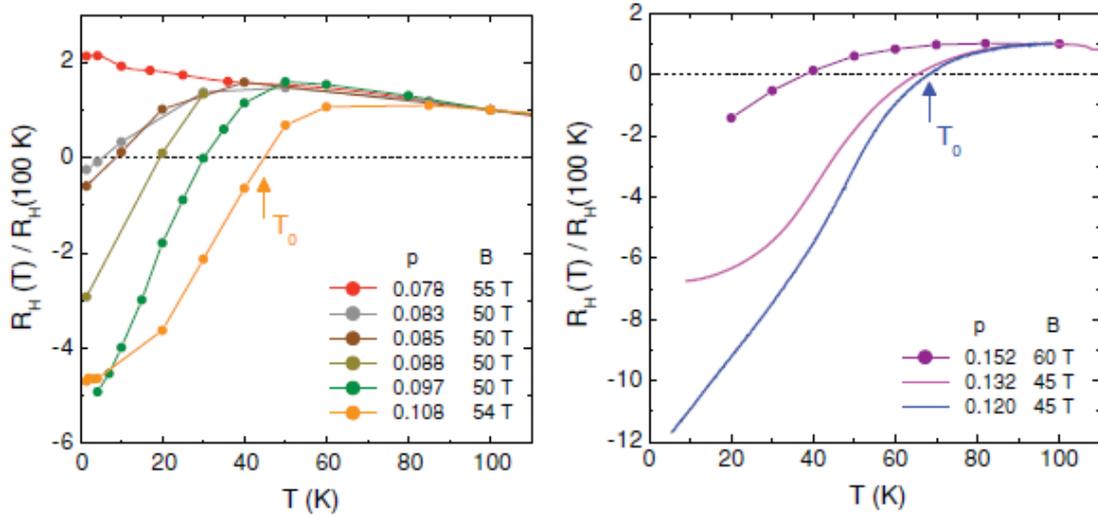


Figura 2.24 – Curvas de R_H em função da temperatura para diferentes concentrações de portadores no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os dados são obtidos para altos campos magnéticos aplicados, indicados na figura [70].

A Figura 2.24 mostra que T_0 tem um valor máximo para $p \approx 0,12$ e menor valor para $p = 0,152$. Um estudo subsequente foi realizado com campos magnéticos aplicados de 88 T. Com isso, concentrações de portadores para $0,152 < p < 0,205$ puderam ser investigadas. Neste estudo, no regime ótimo de dopagem, R_H é positivo para todos os valores de temperatura estudados [69]. Portanto, as CDW surgem para concentrações maiores que $p = 0,08$ e persistem até a concentração de $p \approx 0,16$, como mostra a região verde na Figura 2.23 (b). A mudança de sinal nas curvas de $R_H(T)$ tem sido atribuída à reconstrução da superfície de Fermi (RFS) causada pela ocorrência de bolsões (pockets) de elétrons. A existência dos “pockets” de elétrons na FS causa uma quebra de simetria translacional da rede cristalina, dando origem às CDW observadas no YBCO [69,70].

2.2.5 – Evidências do CDW no Bi-2212 e sua Relação com o Pseudogap

Recentemente, estudos envolvendo medidas de microscopia de tunelamento em varredura (STM) evidenciaram a presença de ordenamento de carga em amostras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) [71].

Segundo este estudo, para a amostra no regime ótimo de dopagem não é observado sinal de ordenamento de carga. Porém, na medida em que a concentração de portadores de carga diminui, no regime subdopado, evidências de ordenamento de carga são observadas em determinada posição da zona de Brillouin [71]. Os resultados obtidos indicam que o ordenamento de carga não persiste até a concentração ótima de dopagem para as amostras de Bi-2212, tal como o que foi observado no diagrama de fases da Figura 2.23 (b) para as amostras de YBCO [69].

Por outro lado, as curvas de STM em função da temperatura para uma amostra de Bi-2212 com $T_c = 75$ K mostram que o ordenamento de carga é enfraquecido à medida em que a temperatura diminui indicando que a supercondutividade e a CDW são fases que competem entre si. Além disso, tais medidas mostraram que o ordenamento de carga é um fenômeno desvinculado do pseudogap. Este fato é consistente com os resultados obtidos para o sistema YBCO apresentados na Figura 2.23 (b), segundo os quais a CDW não interfere no fenômeno do pseudogap pelo fato de ocorrer numa região do diagrama de fases muito abaixo da linha T^* [69,70].

2.2.6 – Teorias do Pseudogap

O fenômeno do pseudogap tem sido observado por várias técnicas experimentais como apresentado na seção 2.2.3. Contudo, ainda não se tem um consenso no que diz respeito à origem microscópica do efeito e a extensão no diagrama de fases do estado de pseudogap que acompanha o domo supercondutor.

O termo pseudogap surgiu em 1968 e foi inicialmente proposto por Nevil Mott com a finalidade de nomear um mínimo na densidade de estados no nível de Fermi observado no mercúrio líquido [6]. O termo tem sido amplamente usado na caracterização das propriedades do estado normal dos HTSC.

Os cupratos supercondutores são compostos que se originam de um isolante de Mott antiferromagnético no limite $p = 0$. O conceito de isolante de Mott foi introduzido

em 1949, e tem sido utilizado para descrever uma situação em que o material deveria ser metálico de acordo com a teoria de bandas, mas é isolante devido à forte repulsão Coulombiana entre elétrons. Quando se considera a repulsão Coulombiana entre os elétrons na estrutura de bandas uma transição do tipo metal-isolante pode ocorrer, provocando a diminuição da densidade de estados no nível de Fermi até a abertura de um gap de Mott no espectro de energias [72].

Uma das linhas teóricas propostas para descrever o fenômeno do pseudogap se baseia na hipótese de que este seria proveniente da fase antiferromagnética do sistema não-dopado [62]. Neste contexto, estudos teóricos mostram que as correlações antiferromagnéticas desempenham um papel relevante na topologia da superfície de Fermi [7].

Por outro lado, algumas experiências de STM apontam para um cenário em que T^* se confunde com $T_c(p)$ na região superdopada. Neste caso, o estado de pseudogap seria uma fase precursora ao estado supercondutor com a estabilização de pares de Cooper sem coerência de fase de longo alcance na região de temperatura logo abaixo de T^* . Porém, a ordem genuinamente supercondutora, com coerência de fase de longo alcance, ocorreria somente em T_c [4].

Entretanto, técnicas experimentais envolvendo transporte elétrico, calor específico, ressonância nuclear magnética e outras, apontam para um cenário em que T^* atravessa o domo supercondutor aproximadamente na posição da concentração ótima ($p = 0,16$) e cai à zero em um ponto crítico quântico (QCP) situado aproximadamente na concentração $p_C \approx 0,19$. De acordo com este cenário, a fase de pseudogap seria um fenômeno eletrônico independente da supercondutividade e com ela competiria [69].

Estudos mais recentes utilizando a técnica de espalhamento de nêutrons polarizados, mostraram a ocorrência de excitações magnéticas provenientes da formação de “loops” de corrente nos planos de Cu-O₂. Estes “loops” de corrente geram um momento magnético perpendicular aos planos de Cu-O₂ em temperaturas muito próximas a T^* nos cupratos supercondutores [8,66].

Capítulo 3 – Procedimentos Experimentais

Neste capítulo são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Os diferentes procedimentos utilizados para o crescimento dos monocristais de Bi-2212 são descritos em detalhes. Os monocristais crescidos em cada etapa foram caracterizados estruturalmente através de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Medidas de magnetização, efeito Hall e magnetorresistência também foram realizadas num grande número de cristais preparados.

3.1 - Técnicas de crescimento

Monocristais de Bi-2212 podem ser produzidos por diferentes técnicas experimentais [73]. A técnica de *travelling solvent floating zone* (TSFZN) é uma das mais empregadas pelo fato de produzir monocristais com tamanho adequado para investigação experimental, alto valor de T_c e estreita largura de transição (ΔT_c). Apesar de ser vantajosa devido ao fato de não utilizar fluxo para o crescimento dos cristais, as amostras monocristalinas produzidas por este método apresentam defeitos estruturais e inclusões de fases espúrias [45,74]. Devido ao fato de que os compostos da família BSCCO mostram a tendência de separar em diferentes fases, como discutido no capítulo 1, e em razão da alta anisotropia que estes materiais apresentam, o crescimento de monocristais de fase única é uma preocupação recorrente, uma vez que a presença de fases correlatas à fase predominante é comum em tais compostos [75, 76, 77, 78].

Por outro lado, a técnica de auto-fluxo é uma alternativa muito utilizada para a fabricação de amostras pelo fato da estequiometria de partida ser muito próxima da que se deseja no final do processo de crescimento [73]. Este foi o método utilizado para o crescimento dos monocristais de Bi-2212 nesta Tese.

A técnica de auto-fluxo consiste na colocação de alguns reagentes com ponto de fusão mais baixo em excesso no composto para atuarem como fluxo. No caso do preparo de amostras monocristalinas de Bi-2212, os reagentes colocados como excesso são os óxidos de cobre, CuO, e/ou bismuto, Bi₂O₃ [73]. A estequiometria deve ser

cuidadosamente calculada para compensar a grande evaporação dos compostos em excesso no meio líquido durante o crescimento dos monocristais.

O processo de fabricação de monocristais é complexo devido a grande variedade de parâmetros que podem ser alterados durante o crescimento. Dentre estes estão o tipo de cadinho, o gradiente de temperatura empregado, a quantidade de reagentes e o tratamento térmico. Assim, diferentes tentativas foram realizadas, variando os parâmetros citados acima, a fim de se obter monocristais de boa qualidade e de fase única.

3.1.1 – Crescimento dos monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

1º Procedimento

A primeira tentativa de crescimento de monocristais de Bi-2212 foi realizada no laboratório de supercondutividade da Universidade Federal de Pelotas, com o auxílio do co-orientador deste trabalho, Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira. Com a finalidade de empregar o processo padrão utilizado para o crescimento destes monocristais [77], o forno foi disposto na posição em que as suas resistências ficassem na parte superior, enquanto placas de tijolo refratário foram colocadas na parte inferior. A temperatura do forno foi monitorada previamente com um termopar do tipo chromel-alumel. Essa disposição do forno permitiu que se obtivesse um gradiente de temperatura de aproximadamente 8 °C/cm em seu interior. A presença de um gradiente de temperatura é fundamental para o crescimento dos monocristais de Bi-2212.

Os pós precursores utilizados no crescimento dos monocristais são: (i) os carbonatos CaCO_3 e SrCO_3 , com pureza de 99,999%, e (ii) os óxidos CuO e Bi_2O_3 , com pureza de 99,999% e 99,995%, respectivamente. A proporcionalidade empregada entre as concentrações dos elementos no crescimento dos monocristais foi 2,4 – 2 – 1 – 2, para Bi – Sr – Ca – Cu, respectivamente. O óxido de bismuto é colocado em excesso por evaporar em demasia em razão de seu relativamente baixo ponto de fusão. Este composto, portanto, age como fluxo.

Primeiramente é feita a secagem dos pós precursores SrCO_3 , CaCO_3 e CuO a uma temperatura de 150 °C, pelo período de 1 h, com o intuito de eliminar qualquer vestígio de umidade. Em seguida, é feita a pesagem desses reagentes em uma balança de precisão, seguindo a estequiometria 2-1-2. Após a pesagem, os pós são macerados,

utilizando-se um almofariz de ágata, até que se obtenha uma mistura homogênea. A mistura é colocada, sem compactação, em um cadinho circular de alumina, Al_2O_3 , para então passar pelo processo de calcinação. Este processo é realizado através da elevação da temperatura do forno desde a temperatura ambiente até $1000\text{ }^\circ\text{C}$. O forno é mantido nesta temperatura por 30 h. Por fim, a temperatura é reduzida em uma taxa de $250\text{ }^\circ\text{C/h}$ para temperatura ambiente.

Neste processo, não ocorre a fusão dos reagentes, mas uma reação em estado sólido. O resultado é um agregado granular que adere muito pouco ao cadinho. Este agregado é quebrado cuidadosamente e macerado. Então, é adicionado o óxido de bismuto Bi_2O_3 na estequiometria 2,4. A mistura, com massa total de aproximadamente 6 g, é macerada novamente até que esteja homogênea. Então, a mistura é colocada na parte superior de um cadinho do tipo barca, de Al_2O_3 . Observa-se que foi realizado o processo de secagem no Bi_2O_3 antes da sua pesagem. A Figura 3.1, mostra o esquema da montagem no forno.



Figura 3.1 – Arranjo experimental do cadinho no interior do forno para crescimento de cristais de Bi-2212.

Vale à pena ressaltar que todos os cadinhos passam por um processo de limpeza antes de sua utilização. Esta limpeza consiste na instalação do cadinho no forno, cuja temperatura é elevada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 1 h, a fim de que todos os resíduos orgânicos do cadinho sejam evaporados. O tratamento térmico para secagem dos pós precursores é sempre realizado logo antes da pesagem dos mesmos.

Logo após, o cadinho contendo todo o composto é colocado no forno fazendo um ângulo de aproximadamente 20° com relação à horizontal, com o intuito de fazer o

fluxo escorrer, de modo que os cristais cresçam sobrenadando o fluxo. No processo de crescimento é empregada a rampa de temperatura mostrada na Figura 3.2 (a).

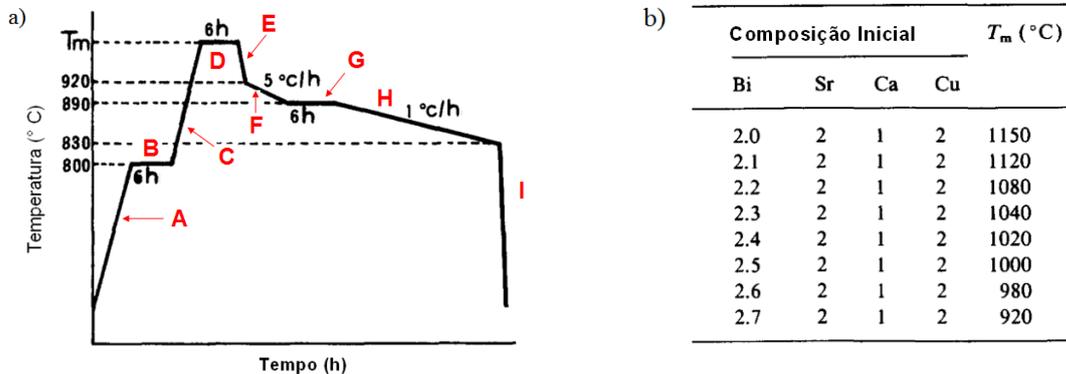


Figura 3.2 – a) Rampa de tratamento térmico empregada no crescimento dos monocristais de Bi-2212 e b) Tabela relacionando o excesso de bismuto com a temperatura máxima de crescimento [77].

A tabela presente na Figura 3.2 b) relaciona o excesso de óxido de bismuto com a temperatura máxima utilizada para o crescimento dos cristais. Segundo os autores deste trabalho, existe um limite, $x \leq 0,7$, que deve ser respeitado como excesso na concentração de Bi, que é expresso como $2+x$. Concentrações de Bi acima deste limite produzem cristais de Bi-2212 e Bi-2201 coexistindo com óxido de Cu.

O tratamento térmico para o crescimento dos monocristais, mostrado na Figura 3.2 a), consiste em primeiramente elevar a temperatura do forno de ambiente até 800 °C com uma taxa de 100 °C/h (A), na qual permanece por 6 h (B) com a finalidade de eliminar possíveis excessos de CO₂. Logo após, eleva-se a temperatura do forno até 1020 °C em uma taxa de 300 °C/h (C). Nesta temperatura o material se encontra na fase líquida, totalmente fundido, e nela permanece por 6 h (D). Nesta etapa ocorre uma forte evaporação de Bi₂O₃, o qual, por esta razão, é colocado em excesso. A temperatura é reduzida rapidamente em uma taxa de 300 °C/h para 920 °C (E). Em seguida, em uma taxa mais lenta, de 5 °C/h, a temperatura é reduzida de 920 °C para 890 °C (F) onde permanece por 6 h (G).

A próxima etapa de crescimento é a mais crítica pelo fato de nela ocorrer o crescimento e a nucleação dos cristais. O bom funcionamento do forno, nesta etapa, é crucial para o sucesso no crescimento dos cristais. Esta etapa consiste numa lenta diminuição da temperatura do forno de 890 °C para 830 °C em uma taxa de 1 °C/h (H).

O processo finaliza quando a temperatura é reduzida para ambiente em uma taxa de 100 °C/h (I).

O resultado obtido nesta etapa está ilustrado na Figura 3.3.

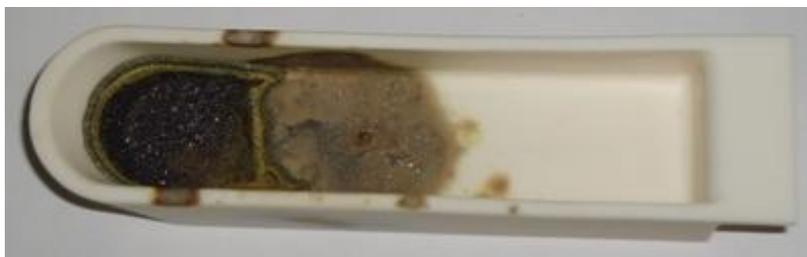


Figura 3.3 – Resultado obtido após a finalização do primeiro procedimento de crescimento dos monocristais de Bi-2212.

Na Figura 3.3 percebe-se a cor amarela-esverdeada do fluxo devido à segregação de Bi nas paredes do cadinho. Esse efeito é frequentemente relatado na literatura [77].

O processo de crescimento descrito na Figura 3.2 a) teve uma duração de aproximadamente 5 dias. Como pode ser visualizado na Figura 3.3, praticamente todo o material presente no cadinho evaporou e, devido a isso, não houve o crescimento de nenhum monocristal. Portanto, tornou-se necessário a repetição do processo. Entretanto, os processos descritos a seguir foram realizados no laboratório de Supercondutividade e Magnetismo da UFRGS.

2º Procedimento

Nesta etapa foi utilizado um forno da marca Lindberg. Diferentemente da etapa anterior, a posição do forno não foi alterada e as resistências, neste caso, estão dispostas nas laterais do forno. Com a finalidade de se produzir um gradiente térmico no forno, uma das laterais foi coberta por um tijolo refratário. A temperatura do forno foi monitorada utilizando-se um termopar do tipo chromel-alumel e obteve-se um gradiente térmico de aproximadamente 5 °C/cm.

O procedimento adotado para o crescimento dos cristais foi o mesmo descrito anteriormente, exceto pela etapa de nucleação que antes durava 60 h e passou a durar aproximadamente 45 h. O resultado obtido nesta etapa foi o mesmo descrito no primeiro procedimento. Como mencionado no começo deste capítulo, inúmeros são os fatores que influenciam no processo de fabricação de amostras. A grande evaporação de

material no final do processo de crescimento é um forte indicativo de que o tratamento térmico utilizado não foi adequado para a quantidade de reagentes utilizados, 6 g.

Os tratamentos térmicos descritos na literatura para o crescimento de amostras monocristalinas de Bi-2212 são extremamente longos [78], a começar pelo que foi utilizado no primeiro procedimento. Alguns tratamentos térmicos relatados chegam a durar mais de duas semanas [73]. Isso se deve a grande quantidade de material utilizado, a qual pode ser de 60 g, 100 g e até mesmo 500 g [79, 77, 78, 73, 80] o que é inviável em nossas condições, devido ao alto custo dos reagentes.

3º Procedimento

Nesta tentativa não se realizou o processo de calcinação por se observar uma perda de material nesta etapa. Além disso, o cadinho utilizado neste procedimento é do tipo cone e os reagentes são acomodados todos juntos e levados para o tratamento térmico. A estequiometria, bem como o montante de 6 g para o total de material precursor, permaneceram inalterados.

A montagem no interior do forno também foi alterada, com o intuito de diminuir a quantidade de material evaporado durante o tratamento térmico. Com isso, um disco de Al_2O_3 foi colocado de modo a cobrir todo o cadinho. O cadinho mais o disco foram colocados dentro de um orifício aberto em um tijolo refratário de forma a cobrir as laterais do cadinho. A parte inferior do cadinho ficou exposta à radiação do forno. Uma tampa feita de tijolo refratário, na qual foi desbastada uma parte na forma do disco de alumina, foi colocada na parte superior da montagem, impedindo que a parte superior do cadinho recebesse diretamente as radiações do forno. A Figura 3.4 representa o esquema da montagem.

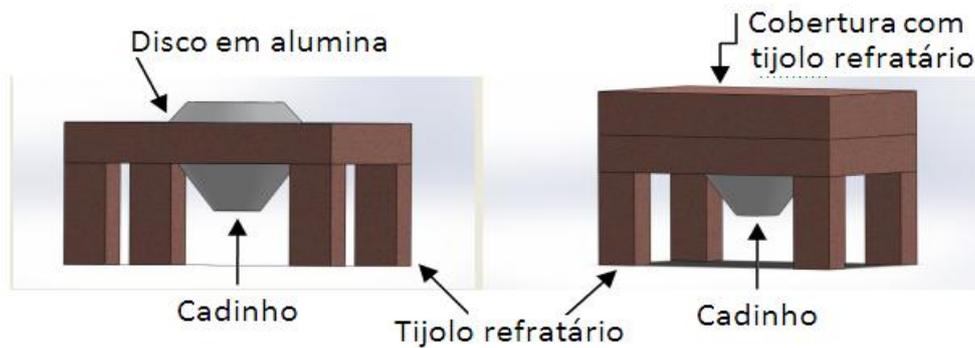


Figura 3.4 – Representação esquemática da montagem para crescimento dos cristais de Bi-2212 utilizada na 3º procedimento (ver texto).

Além das modificações descritas anteriormente, as etapas C, D, F, G e H (ver Figura 3.2(a)) do tratamento térmico também sofreram alterações. Em especial, a etapa D, na qual ocorre à maior taxa de evaporação dos compostos, principalmente de Bi_2O_3 , foi reduzida de 6 h para 1 h. Na etapa G o tempo de permanência na temperatura de 895 °C foi reduzido de 6 h para 3 h. O tempo total de duração da etapa G foi reduzido de 45 h, utilizado no 2º procedimento, para aproximadamente 36 h. Esta redução é de extrema importância devido ao fato de nela ocorrer o processo de nucleação.

A rampa de tratamento térmico utilizado no 3º procedimento está ilustrada na Figura 3.5.

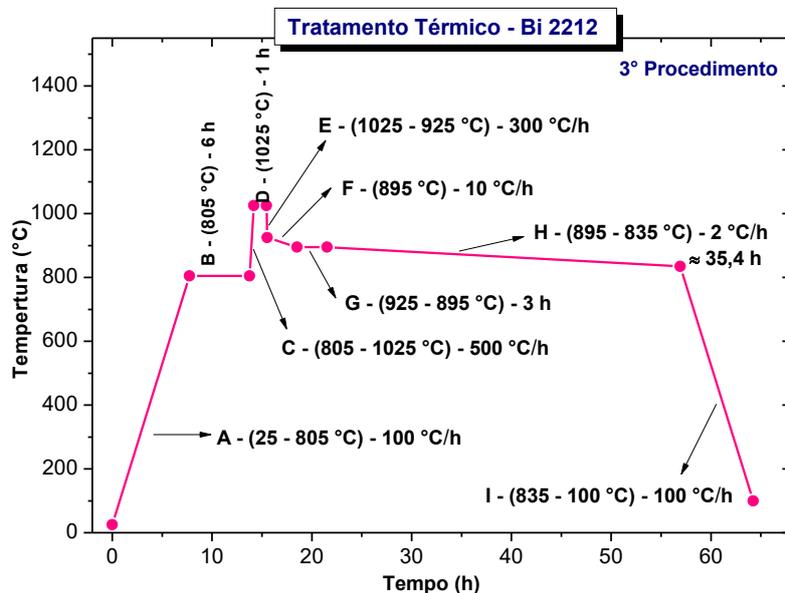


Figura 3.5 – Tratamento térmico utilizado no 3º procedimento de crescimento de monocristais de Bi-2212. As temperaturas e tempos de recozimento, bem como as rampas estão indicados na figura.

Como pode ser observado através da comparação entre as Figuras 3.2(a) e 3.5, a redução no tempo total do ciclo de tratamento térmico foi significativa. Nesta tentativa, monocristais de Bi-2212 foram crescidos. A cor amarela-esverdeada nas bordas do cadinho foi observada novamente. Entretanto, na parte superior do cadinho observou-se a formação de tiras lisas entrelaçadas, extremamente brilhantes quando submetidas à luminosidade, como pode ser visto na Figura 3.6.



Figura 3.6 – Vista de cima do cadinho ao final do 3º procedimento de crescimento dos cristais de Bi-2212. Ao fundo vê-se o fluxo solidificado, com vários cristais sobrepostos.

Como os cristais estavam mecanicamente presos ao fluxo solidificado, o cadinho teve que ser quebrado cuidadosamente e os cristais foram removidos por clivagem. A seleção dos monocristais a partir da quebra do cadinho é um processo lento. A cada processo de fabricação segundo o 3º procedimento se perde um cadinho. Com o intuito de que os cristais crescessem acima e desconectados do fluxo, facilitando sua remoção, outras tentativas de crescimento foram feitas.

4º Procedimento

O processo de calcinação também não foi realizado nesta tentativa. Com o objetivo de fazer o fluxo escorrer foi colocado dentro do cadinho cônico outro cadinho perfurado. A mistura de 6 g foi compactada na forma de uma pastilha com uma prensa hidráulica a fim de que a mistura de pós não escorresse pelo orifício antes do processo de fusão. A montagem com os tijolos no interior do forno foi a mesma utilizada no procedimento anterior. A Figura 3.7 mostra o esquema de montagem dos cadinhos.



Figura 3.7 – Esquema de montagem dos cadinhos adotada no quarto procedimento.

O ciclo de tratamento térmico utilizado neste procedimento foi semelhante ao da tentativa anterior, sendo modificadas apenas as etapas D e H. Na etapa D o tempo de fusão, que antes era de 1 h, passou a ser de 3 h. Essa alteração foi feita para que se garantisse que os pós compactados em uma pastilha tivessem tempo suficiente para fundir e escorrer para parte inferior do cadinho. Como os cristais crescidos na etapa anterior eram pequenos, a duração do processo de nucleação foi aumentado para aproximadamente 46 h.

Nesta tentativa, monocristais cresceram nas proximidades do orifício no cadinho superior e no cadinho inferior acima do fluxo. Contudo, quando analisados no microscópio de luz polarizada, tais cristais eram irregulares e não eram únicos. Além disso, eram opacos quando comparados com aqueles obtidos com o 3º procedimento. Novamente, uma grande evaporação de material ocorreu, embora menos significativa que nas duas primeiras tentativas. Logo, as modificações realizadas na rampa de tratamento térmico foram equivocadas, causando grande evaporação de material. Esta tentativa, no entanto, produziu amostras que puderam ser caracterizadas estruturalmente.

5º Procedimento

Devido à evaporação demasiada de material ocorrida durante o 4º procedimento, nesta tentativa optou-se por selar em um tubo de quartzo um cadinho do tipo barca contendo o composto submetido ao processo de fusão. O processo de calcinação foi realizado previamente com o objetivo de eliminar CO_2 e assim evitar que a pressão dentro do tubo de quartzo aumentasse excessivamente. Após o processo de calcinação, o Bi_2O_3 foi adicionado à mistura e então realizado o processo de maceração. Logo em

seguida, o composto resultante foi compactado na forma de uma pastilha para evitar a perda de material durante o processo de selagem. O tubo de quartzo contendo a pastilha completa de Bi-Sr-Ca-Cu (2,4:2:1:2) colocada no cadinho de Al_2O_3 foi então selado com uma pressão de 0,25 atm de oxigênio.

Uma placa de tijolo refratário foi colocada diante de um lado das resistências do forno para induzir gradiente térmico. O tubo de quartzo foi colocado no interior do forno com uma inclinação de aproximadamente 20° para possibilitar o escoamento do fluxo. O tratamento térmico utilizado nesta tentativa foi o mesmo do 3º procedimento. Depois de realizado o tratamento térmico, o tubo de quartzo foi quebrado e o cadinho removido.

Como resultado obteve-se vários monocristais crescidos na parte superior do fluxo, os quais puderam ser removidos facilmente com o auxílio de um bisturi. Porém, em análise com microscopia óptica, observou-se a presença de resquícios de fluxo de Bi_2O_3 na superfície destes cristais.

6º Procedimento

Tendo em vista que o terceiro processo de crescimento foi o mais bem sucedido, como ficará mais claro quando forem visualizados os difratogramas de raios X, optou-se por repetir este procedimento, com algumas modificações. A quantidade de material utilizada nesta 6ª tentativa foi de 10 g. A etapa D foi alterada de 1 h para 12 minutos e a taxa de $300\text{ }^\circ\text{C/h}$ foi aumentada para $400\text{ }^\circ\text{C/h}$ na etapa E, como ilustra a rampa de tratamento térmico mostrada na Figura 3.8. Vários cristais com bom aspecto foram obtidos ao final deste procedimento.

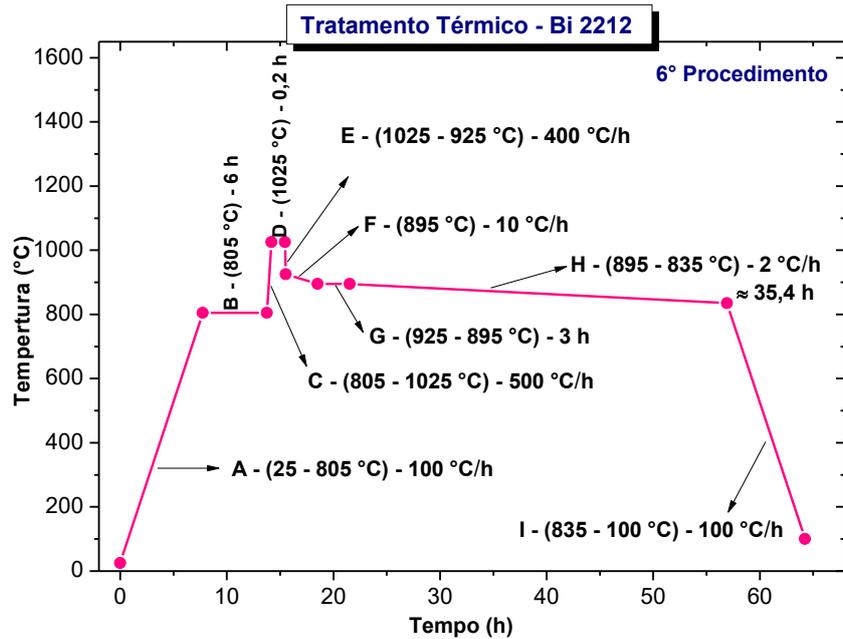


Figura 3.8 – Rampa de tratamento térmico usada no 6º procedimento de crescimento de cristais de Bi-2212.

A Figura 3.9 mostra as imagens obtidas através de um microscópio ótico de luz polarizada de alguns dos monocristais de Bi-2212 produzidos no 6º procedimento, um número significativamente maior de amostras foram crescidas neste procedimento. Na parte inferior de cada imagem está indicado o comprimento dos monocristais, as dimensões das amostras são de aproximadamente 1 mm × 0,5 mm × 0,02 mm.

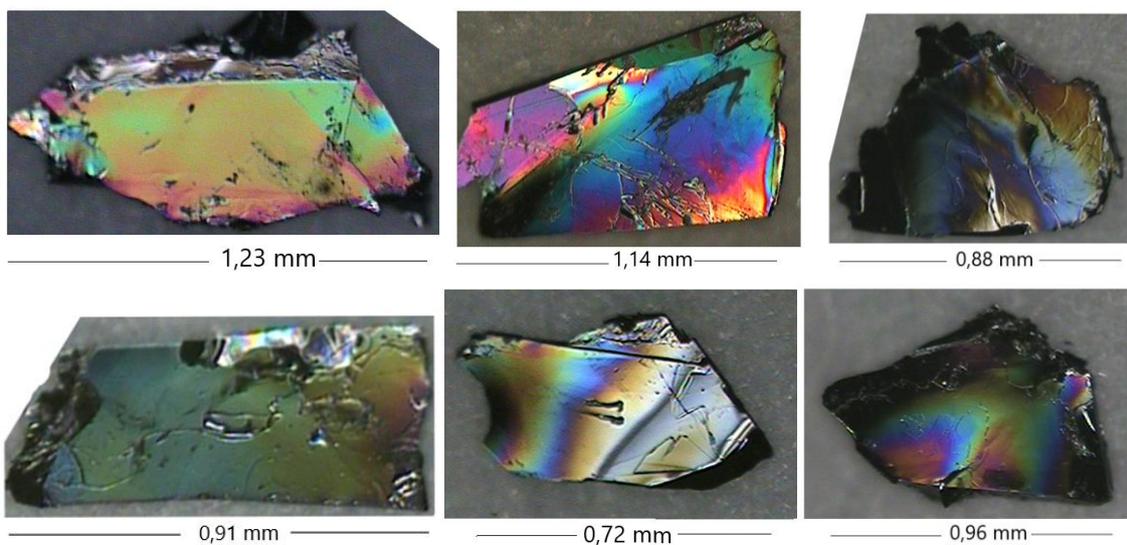


Figura 3.9 – Imagens dos monocristais de Bi-2212 produzidos no 6º procedimento.

3.2 – Caracterização Estrutural

Com o objetivo de caracterizar estruturalmente os monocristais obtidos segundo os procedimentos descritos na seção anterior, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta seção faz um apanhado geral dos resultados obtidos.

3.2.1 - Difratomogramas de Raios X

A técnica de difração de raios X é de grande importância para a caracterização inicial dos monocristais. Foi utilizado um difratômetro da marca Siemens com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54178 \text{ \AA}$), localizado no Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. A determinação do parâmetro de rede c é possível realizando-se o difratograma com incidência de radiação no plano ab . A análise do espectro difratado é feita a partir da lei de Bragg,

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

onde n é um número inteiro ($n = 1$, no caso prático), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre os planos de difração de uma dada família e θ é o ângulo de difração. Os parâmetros de rede podem ser obtidos com o auxílio da expressão

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

onde h , k e l são os índices de Miller [81] e a , b e c são os parâmetros de uma rede ortorrômbica. No caso de incidência sobre o plano ab , a Equação (3.2) fica reduzida à

$$\frac{1}{d^2} = \frac{l^2}{c^2}.$$

A Figura 3.10, ilustra o difratograma de raios X obtido para uma das amostras monocristalinas de Bi-2212 produzidas no 3º procedimento.

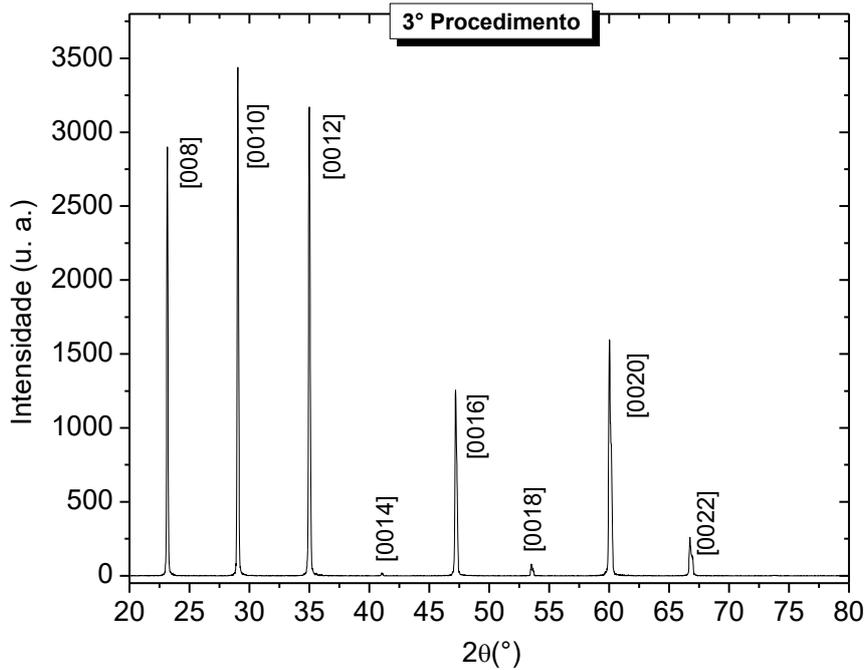


Figura 3.10 – Difratoograma de raios X de um monocristal de Bi-2212 obtido no 3º procedimento. As linhas presentes estão indexadas segundo a convenção $[00l]$.

No difratograma apresentado na Figura 3.10, nota-se um resultado típico para um monocristal de boa qualidade devido à estreita largura dos picos difratados. Além disso, observa-se a ocorrência apenas das linhas $00l$, o que indica que a superfície do monocristal, onde incide o feixe de raios X está orientada paralelamente ao plano ab . A presença de linhas $[00l]$ para l par com igual periodicidade é um indício de que o cristal não apresenta fases secundárias. Portanto, o difratograma mostra que os monocristais obtidos do 3º procedimento tem a estrutura da fase Bi-2212, sem presença de fases adicionais. Este resultado está de acordo com outros difratogramas relatados na literatura para esta fase [45,82].

Para uma maior precisão na determinação do parâmetro de rede c dos monocristais caracterizados foi utilizado o método de extrapolação para $\theta = 90^\circ$ através da equação de Nelson e Riley [83], dada pela expressão

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right). \quad (3.3)$$

Os picos de maior intensidade obtidos no difratograma são selecionados e com os valores das distâncias interplanares calcula-se o parâmetro de rede c utilizando-se as Equações 3.1 e 3.2. A partir disso, um gráfico do parâmetro de rede c para cada pico selecionado em função da equação de Nelson e Riley (N-R) é traçado. Fazendo-se um ajuste linear dos pontos, a intersecção da reta obtida com a ordenada em $\theta = 90^\circ$ determina o valor do parâmetro de rede c , como mostra a Figura 3.11 para o difratograma de raios X da Figura 3.10.

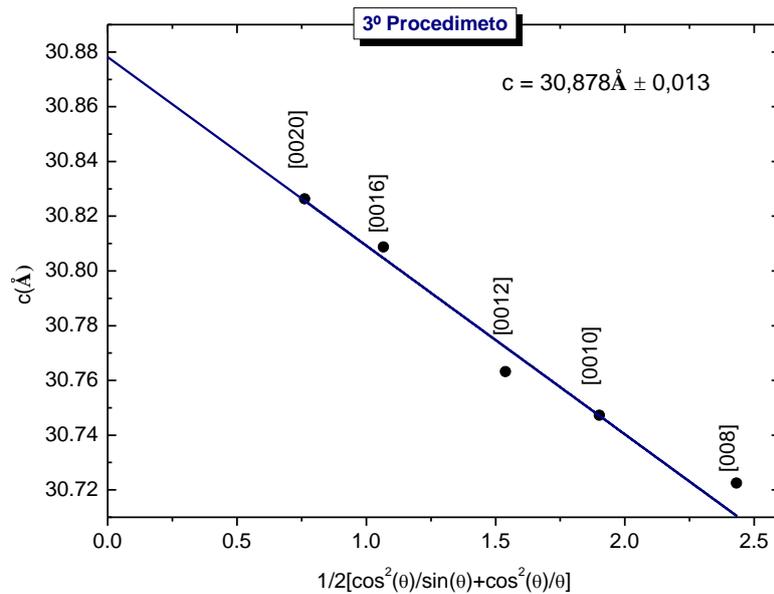


Figura 3.11 – Parâmetro de rede c para um cristal típico de Bi-2212 obtido com o método baseado na função de Nelson e Riley, Equação (3.3). O parâmetro de rede c é dado pela intersecção da reta com o eixo vertical na posição correspondente a $\theta = 90^\circ$.

Os parâmetros de rede c , obtidos utilizando-se a função de N-R nas amostras estudadas, estão de acordo com valores relatados na literatura para monocristais de Bi-2212 [45,82].

A seguir, serão apresentados, nas Figuras 3.12 (a) e (b) exemplos de difratogramas para monocristais obtidos nos procedimentos 4 e 5, respectivamente.

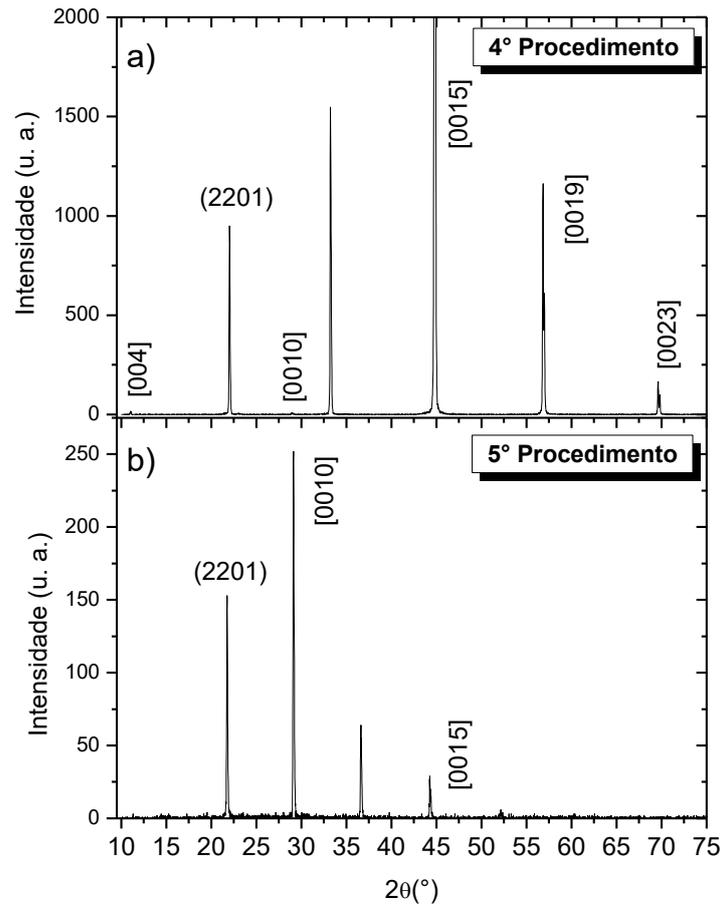


Figura 3.12 – Difratogramas de raios X para amostras representativas obtidas nos procedimentos 4 (painel (a)) e 5 (painel (b)).

Como pode ser visto nos difratogramas da Figura 3.12, os procedimentos 4 e 5 não foram bem sucedidas. Observa-se picos com fraca intensidade e para l ímpar. Além disso, os difratogramas apresentam picos identificados como sendo da fase 2201 e outros que não apresentam correspondência quando comparados com os resultados existentes na literatura.

Várias amostras obtidas do 6º procedimento tiveram sua estrutura cristalográfica examinada por raios X. Como o resultado obtido foi praticamente o mesmo para todas, apenas um difratograma representativo, é mostrado na Figura 3.13.

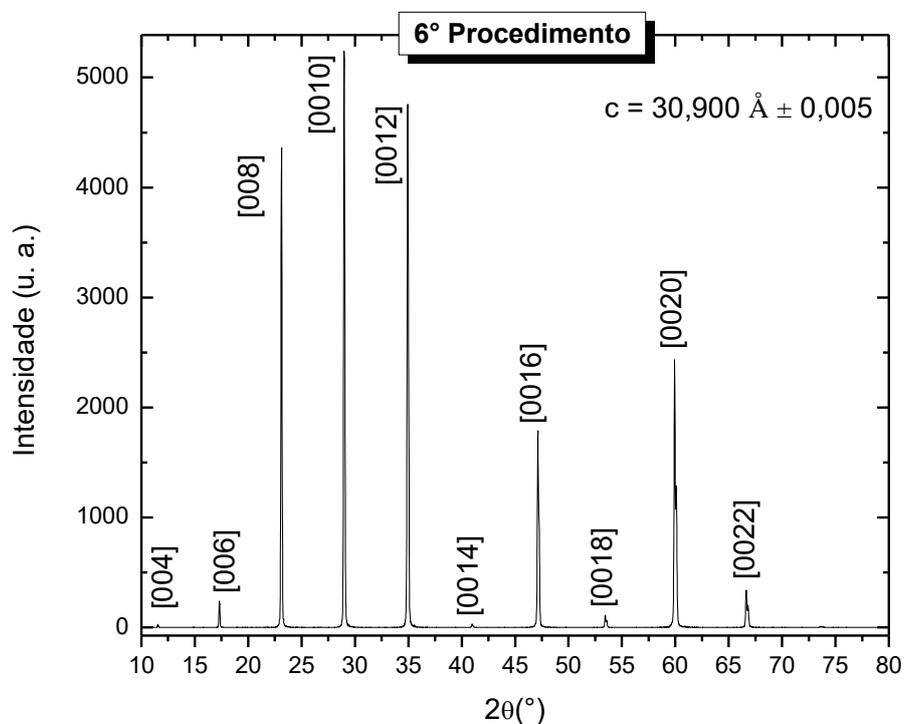


Figura 3.13 – Difratograma de amostra monocristalina de Bi-2212 obtida no 6º procedimento de crescimento.

Na Figura 3.13 é possível observar que os resultados relativos ao 6º processo de crescimento são semelhantes aos obtidos para os cristais do 3º procedimento. Cristais de boa qualidade foram crescidos neste caso. O parâmetro de rede $c = 30,900 \pm 0,005 \text{ \AA}$ obtido para a amostra da Figura 3.13 também está de acordo com o esperado para a fase pura Bi-2212 [45,82].

Com o intuito de se obter informações a respeito da cristalinidade das amostras de Bi-2212, medidas de difração de Laue em geometria de transmissão foram realizadas e analisadas na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) pelo professor Dr. Helio Salim de Amorim. A Figura 3.14, mostra uma imagem da amostra de Bi-2212 utilizada nestas medidas, a fotografia de transmissão de Laue e a simulação utilizada para descrever o lauegrama.

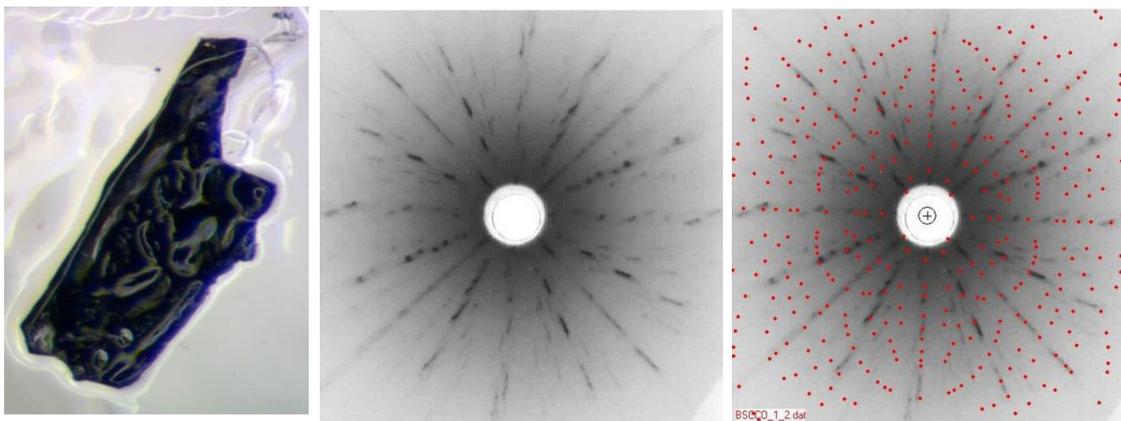


Figura 3.14 – Medidas de difração de Laue por transmissão do monocristal de Bi-2212 representado no painel à esquerda. O laugrama e sua respectiva simulação realizada utilizando os parâmetros de rede $a \approx b \approx 5,4 \text{ \AA}$ e $c \approx 30,8 \text{ \AA}$ são mostrados no centro e à direita, respectivamente.

Os resultados de difração de Laue sugerem que o monocristal apresenta cristalização com presença de defeitos, provavelmente associados a falhas de empilhamento ao longo do eixo cristalográfico c . Na imagem da amostra (painel esquerdo da Figura 3.14) é possível observar nas bordas do monocristal a formação de planos paralelos ao eixo c com ângulos interfaciais bem definidos. Além disso, o plano da amostra é muito regular, o que sugere que o monocristal seja bem ordenado nas orientações a e b , com desordem de empilhamento ocorrendo na terceira dimensão, o eixo c .

A complexidade da estrutura apresentada pelos monocristais de Bi-2212 tem sido comumente reportado na literatura [84,85,86,87]. A ocorrência de falhas de empilhamento na orientação do eixo- c é comumente reportada em monocristais de Bi-2212 [84,88].

3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Vários monocristais, obtidos nos diferentes processos de crescimento, tiveram sua superfície analisada pela técnica de MEV. As imagens de microscopia foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica do Sul (CEME-SUL) localizado na Universidade Federal do Rio Grande, utilizando-se um microscópio eletrônico Jeol,

JSM - 6610L. Um quadro com as imagens representativas de MEV para amostras obtidas nos procedimentos 3, 4, 5 e 6 estão mostradas na Figura 3.15.

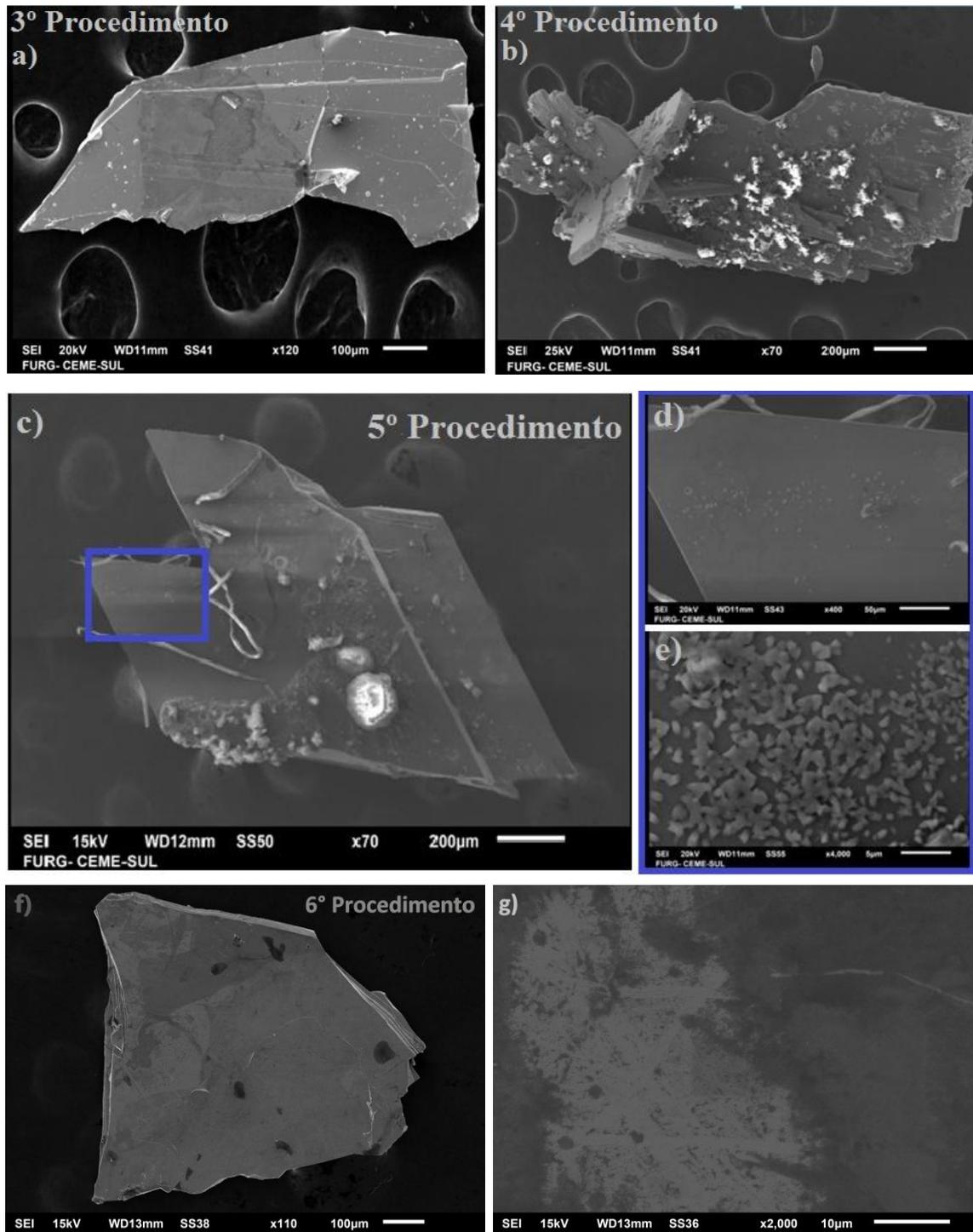


Figura 3.15 – Imagens representativas de MEV para monocristais de Bi-2212 obtidos nos procedimentos: 3 painel (a), 4 painel (b), 5 painéis (c), (d) e (e), 6 painéis (f) e (g).

Os monocristais obtidos no 3º procedimento (painel a) apresentaram uma superfície lisa sem a presença de resquícios de fluxo de Bi_2O_3 , que se caracteriza pelo surgimento de manchas esbranquiçadas na imagem como mostram os painéis (b) e (c). Tal ocorrência é menos evidente na amostra do 5º procedimento, que apresentou uma superfície mais regular. Entretanto, quando a imagem do painel (c) contida no quadro azul é ampliada em 400 vezes (painel d), observa-se a presença de grãos que por vezes se cruzam formando um x. Tais grãos são vistos com maior clareza de detalhes no painel (e), em ampliação de 4000 vezes, e parecem ser restos de fluxo de Bi_2O_3 . Como pode ser visto no painel (f), a amostra obtida do 6º procedimento apresenta uma superfície lisa e regular que é confirmada pela ampliação de 2000 vezes da imagem do painel (f) que mostra a ausência de fluxo indexado na superfície do monocristal.

3.3 – Medidas de Magnetização DC

Os monocristais crescidos nas diferentes tentativas tiveram suas propriedades magnéticas caracterizadas através de medidas de magnetização em função da temperatura realizadas em um magnetômetro de SQUID.

3.3.1 - Magnetômetro de SQUID

Medidas de magnetização foram realizadas com um magnetômetro de SQUID (*Superconducting Quantum Interferometer Device*) do tipo MPMS (*Magnetic Properties Measurements System*), fabricado pela empresa *Quantum Design* (QD). Tal equipamento permite a realização de medidas com campo magnético aplicado de até 50 kOe, em uma faixa de temperatura compreendida entre 1,9 K e 400 K. Além disso, o momento magnético pode ser lido, em casos ideais, com precisão de $5 \cdot 10^{-8}$ emu. De um modo geral, o magnetômetro de SQUID é constituído de duas partes distintas: a criogênica e a eletrônica. Uma descrição detalhada do sistema pode ser encontrada na referência [89].

3.3.2 – Instalação das Amostras

Para as medidas de magnetização DC, as amostras são instaladas em canudos plásticos. Estes canudos possuem um sinal magnético fraco. Para fixação dos monocristais foi utilizado um pedaço de silício cortado no formato circular para entrar de forma justa no canudo. Os suportes de silício foram previamente limpos com álcool etílico no ultrassom durante o período de uma hora. Uma porção pequena de graxa de vácuo foi colocada no silício para fixação da amostra. O conjunto “canudo+silício+graxa de vácuo” foi previamente medido para posterior desconto do sinal puro da amostra. Em medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, o conjunto porta-amostras (canudo+silício+graxa de vácuo) apresentou um comportamento fracamente diamagnético, linear com o campo aplicado e independente da temperatura na faixa compreendida entre 140 K à 300 K.

A medida cuidadosa do conjunto “canudo+silício+graxa de vácuo” para cada um dos cristais estudados é fundamental para a separação fidedigna do pequeno sinal das amostras no estado normal. No estado supercondutor, a contribuição do “conjunto porta-amostras” é pouco relevante frente ao forte diamagnetismo da amostra.

A Figura 3.16 ilustra o esquema de montagem, descrito anteriormente, para as medidas de magnetização com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c dos monocristais.

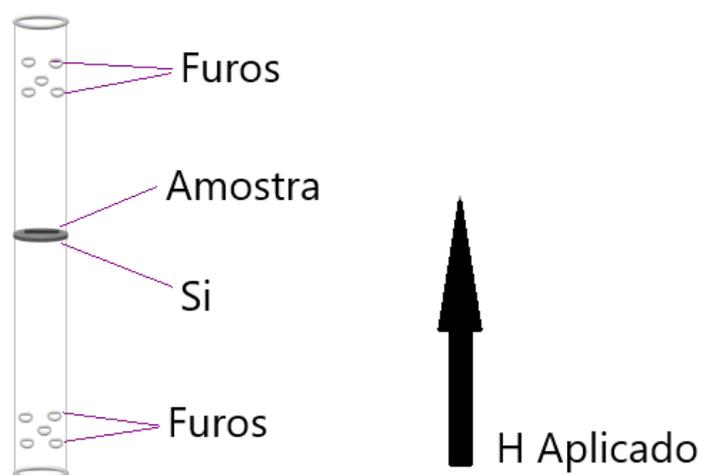


Figura 3.16 – Configuração da montagem para as medidas de magnetização com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c dos monocristais de Bi-2212. Os furos no canudo são necessários para que ocorra a equalização das pressões de hélio gás dentro e fora do canudo.

3.3.3 – Procedimentos de Medida

Foram utilizados dois protocolos de medidas magnéticas: ZFC (*Zero Field Cooling*) e FC (*Field Cooling*). No procedimento ZFC, a amostra é resfriada a partir de uma temperatura acima de T_c até baixas temperaturas na ausência de campo magnético aplicado. A seguir aplica-se um campo magnético fixo e mede-se o momento magnético em função da temperatura, que é progressivamente aumentada até valores acima de T_c . No procedimento FC, a amostra parte de temperaturas acima de T_c e é resfriada na presença do campo magnético aplicado até temperaturas baixas. O momento magnético em função da temperatura é medido durante o resfriamento da amostra.

Com a finalidade de caracterizar a qualidade dos monocristais crescidos nas diferentes tentativas foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura na fase supercondutora com o campo magnético de 10 Oe aplicado paralelamente ao eixo c dos monocristais.

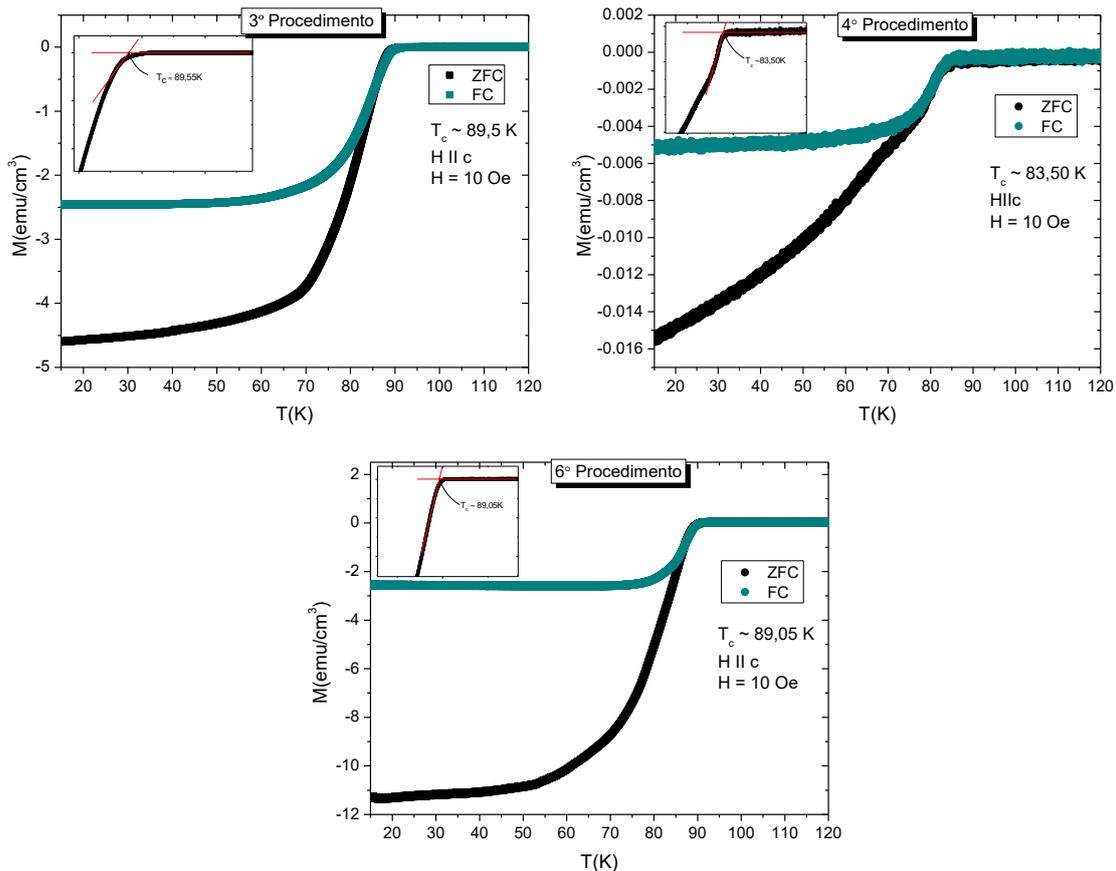


Figura 3.17 – Curvas de magnetização em função da temperatura para monocristais de Bi-2212 crescidos com diferentes rotas. Inseto: determinação do T_c .

A Figura 3.17 mostra curvas de magnetização em função da temperatura para amostras representativas, utilizando os protocolos de medida ZFC e FC. A determinação da temperatura crítica é feita através da extrapolação linear das medidas ZFC (ou FC) nas fases normal e supercondutora em temperaturas próximas a T_c . No ponto onde as retas se cruzam se determina T_c . Este procedimento está mostrado nos insertos da Figura 3.17.

Apesar dos cristais se mostrarem irregulares, com um aspecto opaco, e do difratograma de raios X apresentar fases distintas da Bi-2212, os monocristais obtidos no 4º procedimento apresentaram um sinal supercondutor, com magnitude bem menor que aquela das amostras resultantes dos procedimentos 3 e 6. A amostra crescida através do 5º procedimento não apresentou nenhuma característica supercondutora e por este motivo não está presente na Figura 3.17.

Os cristais obtidos do 3º e 6º procedimento tem boa resposta magnética, consistentemente com resultados mostrados pelos difratogramas de raios X. Apesar de terem sido crescidos com rotas parecidas, os cristais obtidos no 6º procedimento são relativamente maiores que os obtidos na 3ª tentativa. Além disso, a reprodutibilidade dos resultados nos monocristais crescidos a partir da massa total de precursores de 10 g (6º procedimento) foi melhor que nas amostras obtidas no 3º procedimento, que partiu com massa total de 6 g.

Os resultados aqui descritos mostram que é possível obter-se cristais de boa qualidade e de fase única sem o uso de grandes quantidades de reagentes, desde que se otimize o tempo e temperatura de tratamento. Também importante é o uso de uma montagem apropriada no interior do forno para instalação do cadinho em que o crescimento dos monocristais é processado.

3.4 – Medidas de Transporte Elétrico

3.4.1- PPMS

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, magnetorresistência e resistividade Hall foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c dos monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga numa plataforma PPMS (“Physical Properties Measurements System”) produzido

pela empresa Quantum Design Inc. instalado no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo no IF-UFRGS. Porém, a maior parte das medidas de propriedades de transporte elétrico foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em um PPMS DynaCool, gentilmente cedido pelo grupo do Dr André A. Pasa e pela Dra. Cristiani Campos Plá Cid.

Neste sistema é possível realizar medidas em temperaturas entre 2 K a 400 K com a aplicação de campos magnéticos variando de -9 T à 9 T. Detalhes sobre a arquitetura desta plataforma experimental podem ser encontrados nas referências [90,91].

Nas medidas de transporte elétrico utilizou-se o módulo de transporte Resistividade DC. Neste módulo é possível variar a corrente aplicada de 5 nA à 5 mA e a detecção é feita com sensibilidade de 20 nV. Todas as medidas foram realizadas com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo *c* das amostras. Aplicou-se em todos os casos uma corrente de 1 mA [90].

É importante notar que o conjunto de monocristais usados para as medidas elétricas é diferente do grupo de amostras estudadas com a magnetização, ainda que ambos os conjuntos de cristais foram selecionados dentre aqueles crescidos com os procedimentos 3 e 6 relatados anteriormente.

3.4.1.1- Preparação das Amostras

Para as medidas de transporte elétrico, é necessária a colocação de contatos elétricos sobre a superfície das amostras. Para que os resultados sejam de boa qualidade, é imprescindível que os contatos permaneçam estáveis durante a realização das medidas. Além disso, é necessário que os contatos tenham baixa resistência. Cola de prata foi empregada para confecção dos contatos elétricos na superfície das amostras monocristalinas.

De um modo geral, para a realização de medidas de magneto-transporte, duas tiras são pintadas na extremidade das amostras e três pontos são pintados nas laterais, conforme mostra a Figura 3.18. Primeiramente, é feito a cura dos contatos depositados na amostra em uma temperatura de 370 °C por 90 minutos para que ocorra a aderência da cola-prata na superfície do material. Logo após, a amostra é fixada em uma placa de cobre revestida por papel de cigarro, que é colado com verniz para baixas temperaturas, “General Electric” (GE). O papel isola eletricamente a amostra do suporte metálico. A amostra também é fixada com verniz GE. Fios de cobre para aplicação de corrente são

ligados às tiras. Medidas de tensão são realizadas entre os demais contatos, nas quais também são fixados fios de cobre. Em todas as etapas, os contatos são feitos com cola-prata. O conjunto amostra + placa de cobre + fios, é colocado no forno em uma temperatura de 120 °C por 1 h.

A configuração dos contatos está mostrada na Figura 3.18.

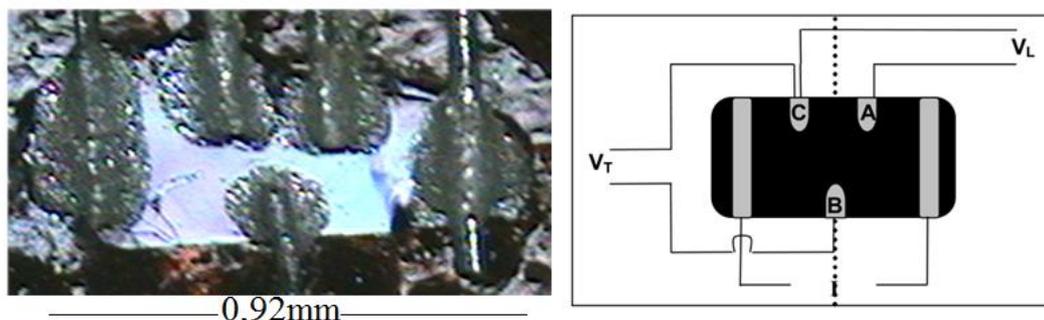


Figura 3.18 – Disposição dos contatos elétricos em um monocristal de Bi-2212. Um exemplo está ilustrado no painel à esquerda. O painel da direita representa o esquema geral utilizado para medidas de efeito Hall e magnetoresistência. As trilhas nas extremidades são para entrada e saída de corrente elétrica e os pontos nas laterais medem a tensão longitudinal V_L e transversal V_T [57].

As medidas de efeito Hall e magnetorresistência foram realizadas utilizando a configuração dos contatos elétricos mostrados na Figura 3.18. Como pode ser visto na Figura 3.18, cinco contatos elétricos fixados com cola-prata foram colocados na superfície plana dos monocristais. Uma corrente de 1 mA foi aplicada através dos contatos das extremidades. A leitura da tensão longitudinal, V_L , utilizada para as medidas de magnetorresistência, é feita através dos contatos que se encontram na mesma borda. Para as medidas de efeito Hall, usam-se dois contatos de tensão situados em bordas opostas da amostra, tais como os representados pela tensão transversal, V_T , na Figura 3.18.

A Figura 3.19 (a) apresenta uma curva de resistividade em função da temperatura e sua respectiva derivada para uma amostra no regime de subdopagem. A temperatura crítica de transição, T_c , foi determinada através da derivada da curva de resistividade elétrica em relação à temperatura, $d\rho(T)/dT$, para cada amostra estudada. O critério adotado para definir T_c é sua identificação com a temperatura do máximo da

curva $d\rho(T)/dT$ em função de T na região de transição supercondutora. Este ponto coincide, aproximadamente, com o ponto médio da transição.

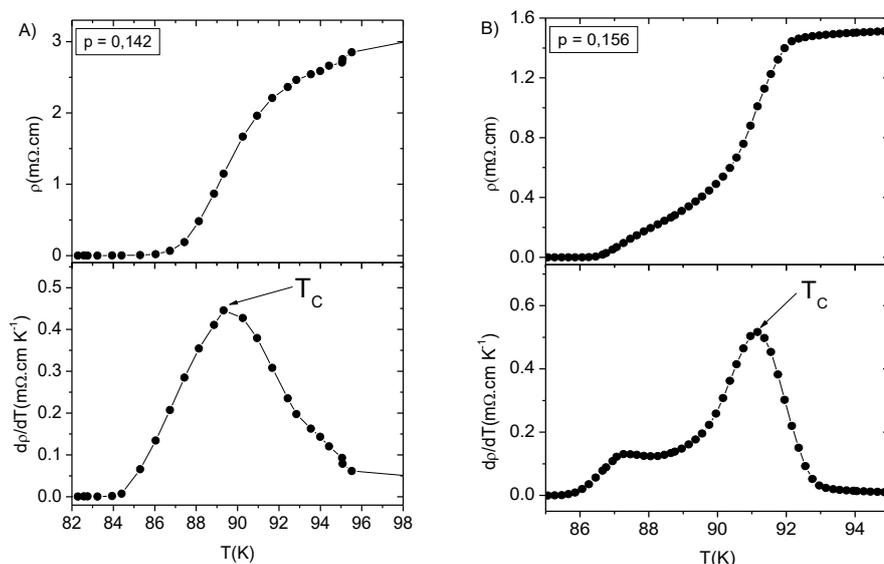


Figura 3.19 – Curva de resistividade em função da temperatura, $\rho(T)$, (painel superior) e sua respectiva derivada, $d\rho(T)/dT$ (painel inferior) de um monocristal de Bi-2212 no regime: (a) de subdopagem e (b) próximo à concentração ótima.

Como pode ser visto na Figura 3.19 (a), a transição supercondutora de uma amostra subdopada ocorre em etapa única, com apenas um pico na curva de $d\rho(T)/dT$. A largura da transição supercondutora é de aproximadamente 10 K. Este valor está de acordo com o reportado na literatura para este sistema [49]. Em amostras com dopagem próxima ao valor ótimo, a transição é mais estreita como mostra a Figura 3.19 (b). Neste caso, $d\rho/dT$ mostra um pico principal, que sinaliza a transição de pareamento e identifica T_c , e um pico secundário nas vizinhanças do estado de resistência nula. O Bi-2212 é um sistema intrinsecamente granular. Trata-se de granularidade eletrônica (inomogeneidade eletrônica), que nada tem a ver com a granularidade microscristalina das amostras cerâmicas [92, 93]. Tais inomogeneidades eletrônicas foram observadas em amostras de Bi-2212 no regime ótimo de dopagem em medidas de condutância por tunelamento e STM e se manifestam como variações na densidade de estados local em diferentes regiões da amostra [93].

Assim o máximo secundário em $d\rho/dT$ sinaliza a ocorrência de uma transição de coerência [94], na qual as fases do parâmetro de ordem dentro de cada grão adquirem coerência de longo alcance [94]. Este fenômeno leva à estabilização do estado de resistência nula.

Apesar da T_c ter sido obtido utilizando critérios diferentes nos dois conjuntos de amostras estudadas com magnetização e transporte elétrico, respectivamente, notamos que estudos comparando estes dois métodos utilizando a mesma amostra, mostraram que as temperaturas críticas determinadas segundo estes dois critérios são muito próximas [95,96]. Assim, assumimos que a obtenção de T_c é equivalente nas duas formas.

3.5 – Processo de Oxigenação e Desoxigenação

O modo usual de se variar a densidade de portadores de carga nos planos de Cu-O₂ no Bi-2212 é através do controle da concentração de oxigênio. A variação da quantidade de oxigênio nas amostras é feita mediante tratamentos térmicos de oxigenação em pressão positiva de oxigênio, e desoxigenação com recozimentos no vácuo. A realização de tratamentos térmicos como estes possibilitam o estudo experimental do domo supercondutor e a obtenção de informações a respeito das propriedades envolvidas nos regimes de subdopagem e sobredopagem, discutidas no capítulo 2.

Os monocristais obtidos com a técnica de auto-fluxo apresentam estados de oxigenação diferentes, mesmo dentre aqueles que foram obtidos no mesmo processo de crescimento. Com isso, as condições iniciais nas quais se encontram os monocristais é um fator importante a considerar durante os processos de oxigenação e desoxigenação. Logo, os monocristais, tais como crescidos, foram caracterizados previamente através de medidas de suas temperaturas críticas e respectivas larguras de transição com experiências de resistividade elétrica, ou magnetização de baixo campo em função de T .

Os processos de oxigenação e desoxigenação envolvem a variação de três parâmetros distintos: temperatura, pressão e tempo. Tais processos são discutidos a seguir:

Processo de Oxigenação

Um monocristal submetido ao processo de oxigenação é colocado em um cadinho de Al₂O₃. Este é acomodado no interior de um tubo de quartzo na qual é possível controlar a atmosfera. Este tubo, com o cadinho, é disposto no interior do forno. Antes de dar início ao processo foram realizadas três purgas que consistem na

remoção do ar do interior do tubo de quartzo e na colocação de 0,5 kgf/cm² de oxigênio de alta pureza. Este processo foi repetido três vezes com o objetivo de que apenas oxigênio restasse no interior do tubo de quartzo. Após, a temperatura do forno foi elevada gradativamente até a temperatura desejada para a oxigenação. O aumento lento da temperatura impede que as vedações do tubo de quartzo sejam comprometidas, uma vez que a pressão no seu interior aumenta à medida que a temperatura é elevada.

A pressão de oxigênio é completada até 1,0 kgf/cm² quando a temperatura do forno atinge a temperatura desejada. A amostra é mantida nessas condições durante o período de 50 h. Após, a temperatura do forno é reduzida lentamente até a temperatura ambiente. Diferentes temperaturas de recozimento são usadas para a obtenção de estados de sobredopagem distintos, tal como listado na Tabela 3.1.

Processo de Desoxigenação:

Neste processo, o tubo de quartzo é conectado a uma bomba de vácuo mecânica e bombeado durante todo o processo de desoxigenação que dura um período total de 7 h. A primeira hora é reservada para a elevação gradativa da temperatura do forno até que a temperatura desejada para o tratamento térmico seja atingida. Durante o recozimento, a pressão no interior do tubo é controlada e mantida em valor determinado. Diferentemente do processo de oxigenação, o tubo é removido do interior do forno ao término das 7 h de tratamento para que a amostra seja resfriada rapidamente.

Vale à pena ressaltar que as condições utilizadas nos processos descritos acima, foram otimizadas após diversas tentativas que foram realizadas previamente em alguns monocristais.

3.5.1 – Tratamentos Térmicos nas Amostras Estudadas nas Medidas de Magnetização

A Tabela 3.1 resume os parâmetros utilizados nos processos de oxigenação e desoxigenação descritos anteriormente, bem como o T_c obtido através de medidas de magnetização em função da temperatura para um campo fixo de 10 Oe aplicado paralelamente ao parâmetro de rede c das amostras estudadas com medidas magnéticas. O estado de oxigenação de cada monocristal também é referido. O estado de oxigenação

está representado pelas expressões em inglês *underdoped* e *overdoped* que indicam o estado de subdopagem e sobredopagem, respectivamente.

Tabela 3.1 – Parâmetros utilizados nos processos de oxigenação e desoxigenação e temperaturas críticas das amostras usadas nas medidas magnéticas.

<i>Relação de Amostras Medidas na Magnetização</i>			
<i>Amostras</i>	T_c <i>(10 Oe)(K)</i>	<i>Estado</i>	<i>Tratamento Térmico</i>
1	56,06	Underdoped	$P = 5 \times 10^{-2}$ Torr, $T = 350$ °C, $t = 7$ h
2	62,85	Underdoped	$P = 5 \times 10^{-2}$ Torr, $T = 345$ °C, $t = 7$ h
3	76,00	Underdoped	$P = 6 \times 10^{-2}$ Torr, $T = 340$ °C, $t = 7$ h
4	79,90	Underdoped	$P = 5 \times 10^{-2}$ Torr, $T = 320$ °C, $t = 7$ h
5	82,96	Underdoped	$P = 6 \times 10^{-2}$ Torr, $T = 330$ °C, $t = 7$ h
6	90,80	Optima	Como Crescida
7	91,35	Optima	Como Crescida
8	88,30	Overdoped	Como Crescida
9	85,76	Overdoped	$P(O_2) = 1$ kgf/cm ² , $T = 450$ °C, $t = 50$ h
10	82,60	Overdoped	$P(O_2) = 1$ kgf/cm ² , $T = 470$ °C, $t = 50$ h
11	82,60	Overdoped	$P(O_2) = 1$ kgf/cm ² , $T = 500$ °C, $t = 50$ h

P = Pressão, T = Temperatura de recozimento, t = Tempo de recozimento

Como pode ser observado da Tabela 3.1, o conteúdo de oxigênio nos monocristais varia sensivelmente em função de pequenas variações da temperatura de recozimento, tanto no processo de oxigenação quanto no de desoxigenação. Para temperaturas acima de 350 °C, a desoxigenação é muito acentuada, enquanto que para temperaturas de tratamento inferiores a 300 °C, o conteúdo de oxigênio praticamente não é alterado. No entanto, para que variações significativas na concentração de oxigênio sejam produzidas, tempos longos de recozimento são necessários, como mostra a Tabela 3.1. O processo de oxigenação é menos sensível à variação da temperatura de tratamento. Em 450 °C, a difusão de oxigênio é muito lenta, sendo máxima para temperaturas entre 470 °C e 500 °C. Para se obter monocristais em um estado de forte sobredopagem é necessário a utilização de pressões mais elevadas. Isto, infelizmente, não foi possível nas condições disponíveis, pois comprometeria o tubo de quartzo e suas vedações.

3.5.2 – *Tratamentos Térmicos nas Amostras Estudadas nas Medidas de Transporte Elétrico*

Os tratamentos térmicos utilizados para oxigenar e desoxigenar as amostras preparadas para as medidas de transporte elétrico foram basicamente os mesmos descritos anteriormente, porém com algumas alterações. Para as medidas de transporte elétrico é necessário a colocação de contatos elétricos que exigem temperaturas elevadas para a cura das trilhas. Esses tratamentos provocam oxigenação parcial dos monocristais. Além disso, o tratamento térmico feito anteriormente numa dada amostra provoca a oxidação da sua superfície, dificultando a colocação dos contatos elétricos. Com isso, algumas amostras foram desoxigenadas com os contatos elétricos já instalados. Nestes casos se utilizou fios de platina ao invés de cobre e o tempo de tratamento térmico variou entre 15 até 90 minutos dependendo da temperatura do forno (tempos menores para temperaturas mais elevadas). A temperatura do forno variou de 340 °C até 550 °C.

A amostra no regime mais subdopado para as medidas elétricas foi obtida fazendo-se o tratamento térmico durante 5 h em uma temperatura de 500 °C. Neste caso a cura dos contatos foi feita posteriormente ao tratamento térmico e a amostra imediatamente medida. A Tabela 3.2, fornece a relação de monocristais estudados com medidas de transporte elétrico em função de T_c e da concentração de portadores de carga.

Tabela 3.2- Relação de monocristais de Bi-2212, em função da concentração de portadores de carga, usados em medidas elétricas.

<i>Relação de Amostras Medidas no Transporte Elétrico</i>		
<i>Amostra</i>	<i>T_c (K)</i>	<i>Estado de Oxigenação</i>
1	73,4	Underdoped
2	87,4	Underdoped
3	88,2	Underdoped
4	89,0	Underdoped
5	89,4	Underdoped
6	89,5	Underdoped
7	89,6	Underdoped
8	89,7	Underdoped
9	91,2	Underdoped
10	91,9	Otimo
11	91,4	Overdoped
12	90,5	Overdoped

Capítulo 4 – Susceptibilidade Magnética na Fase Normal dos Monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ em Função da Concentração de Portadores de Carga

Neste capítulo serão apresentados os resultados de susceptibilidade magnética na fase normal obtidos para as amostras monocristalinas de Bi-2212 crescidas com diferentes concentrações de oxigênio. Parte dos resultados apresentados neste capítulo foram publicados na referência [97].

4.1 – Concentração de Portadores de Carga

Como descrito no capítulo anterior, através dos processos de oxigenação e desoxigenação é possível variar a concentração de portadores de carga nos monocristais de Bi-2212. A Figura 4.1 mostra as curvas de magnetização ZFC em função da temperatura para diferentes dopagens de Bi-2212. Estes resultados foram obtidos em $H = 10$ Oe aplicado paralelamente ao eixo c das amostras e permite a determinação de T_c para diferentes concentrações de oxigênio. A temperatura crítica é determinada pelo cruzamento de extrapolações lineares de magnetização nas fases normal e supercondutora, conforme discutido na seção 3.3.3. Na Figura 4.1 são mostrados outros exemplos de determinação de T_c .

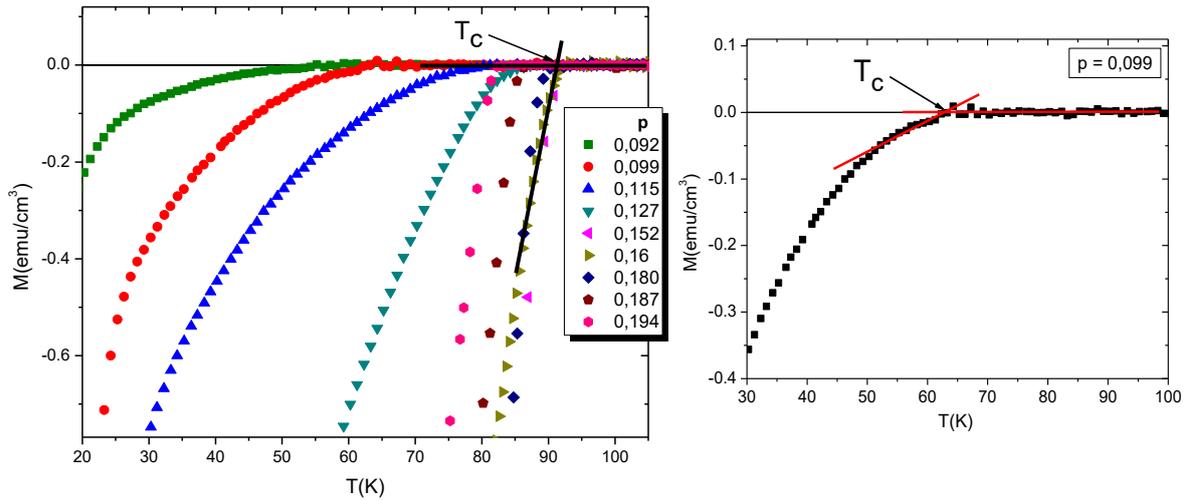


Figura 4.1 – Magnetização ZFC em função da temperatura para os monocristais de Bi-2212 em $H = 10$ Oe com diferentes concentrações de portadores de carga. As linhas retas ilustram o método para determinação de T_c para as amostras com $p = 0,16$ (painel a esquerda) e para $p = 0,099$ (painel a direita).

Na Figura 4.1 é possível observar que, à medida que a concentração de portadores aumenta, a temperatura crítica de transição também aumenta até alcançar um valor máximo para a concentração ótima, na qual $T_c = 91,35$ K e $p = 0,16$. Para maiores densidades de portadores, a temperatura crítica diminui, dando origem ao domo supercondutor mostrado na Figura 4.2.

A densidade de portadores de carga é determinada através do ajuste da equação [42,26],

$$T_c = T_{c,\max}[1 - 82,6(p - 0,16)^2] \quad (4.1)$$

aos dados para T_c . A variação de T_c em função de p , dada pela Equação 4.1, define o domo supercondutor.

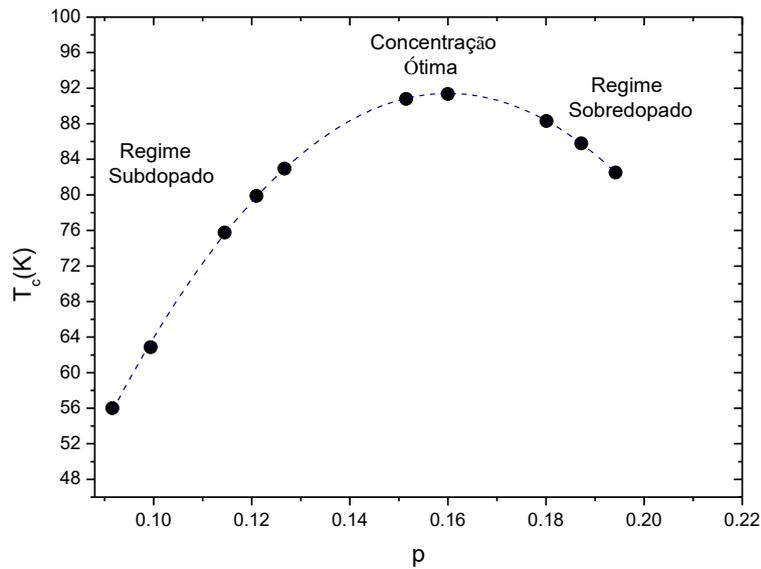


Figura 4.2 – Diagrama de fases, T_c x p , para os monocristais de Bi-2212 estudados com medidas magnéticas. As temperaturas críticas são obtidas a partir de medidas de magnetização como as mostradas na Figura 4.1. A determinação das concentrações de portadores é feita através do ajuste dos dados para T_c à Equação (4.1).

O comportamento do domo supercondutor é do tipo parabólico. Para concentrações inferiores a 0,16 os monocristais se encontram no regime de subdopagem, enquanto que para valores acima de 0,16 está o regime de sobredopagem. O valor máximo, $T_c = 91,35$ K, corresponde à dopagem ótima do sistema, $p = 0,16$. Observa-se que as amostras preparadas neste trabalho permitem o estudo de uma larga extensão do domo supercondutor para o sistema Bi-2212.

4.2 – Propriedades Magnéticas dos Monocristais de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$

4.2.1 – Magnetização em Função do Campo Aplicado na Fase Normal

Com o objetivo de se obter informações a respeito da densidade de estados na fase normal das amostras estudadas, medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura e da concentração de oxigênio são realizadas. A susceptibilidade é obtida de resultados de magnetização em função do campo magnético em diversas temperaturas fixas aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c no intervalo entre $-5 \text{ T} < B < 5 \text{ T}$. A susceptibilidade para uma dada amostra e temperatura é estimada a

partir da inclinação da reta de ajuste aos pontos experimentais de magnetização em função de H , mostrados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. O estudo da susceptibilidade magnética compreendeu amostras correspondentes a toda a extensão do domo superconductor apresentado no diagrama da Figura 4.2.

No regime de subdopagem, e para a concentração mais baixa de oxigênio, $p = 0,092$, a susceptibilidade magnética apresenta um comportamento diamagnético na faixa de temperatura variando entre 100 K a 300 K. A Figura 4.3 mostra medidas de magnetização para esta amostra em função do campo aplicado, em diferentes temperaturas.

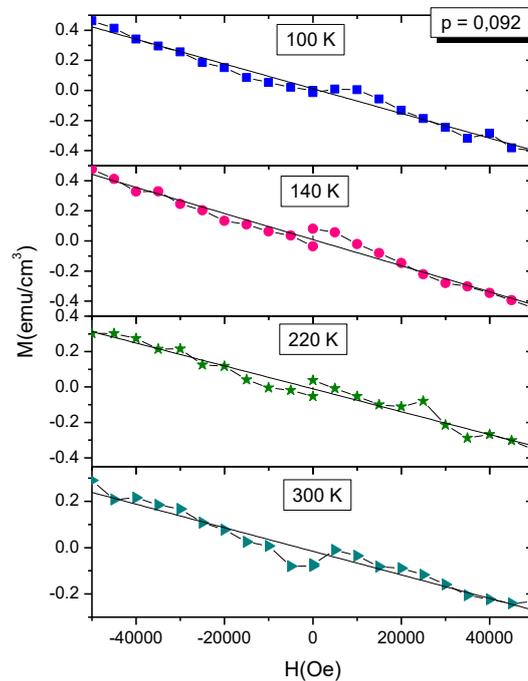


Figura 4.3 – Medidas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas para o monocristal de Bi-2212 com concentração de oxigênio de $p = 0,092$.

Na medida em que a concentração de oxigênio aumenta, a componente diamagnética da susceptibilidade é enfraquecida. Para a densidade de portadores $p = 0,115$, a magnetização apresenta um comportamento diamagnético em baixas temperaturas, mas apresenta um “crossover” para o comportamento paramagnético em temperaturas acima de $T \approx 200$ K. A Figura 4.4 (a) mostra os resultados de magnetização *versus* campo para esta amostra onde percebe-se claramente que a inclinação das retas evolui de negativa para positiva com o aumento de temperatura.

A susceptibilidade é paramagnética para concentrações acima de $p = 0,127$ em toda faixa de temperatura estudada, como exemplificado pelos resultados presentes no painel (b) da Figura 4.4.

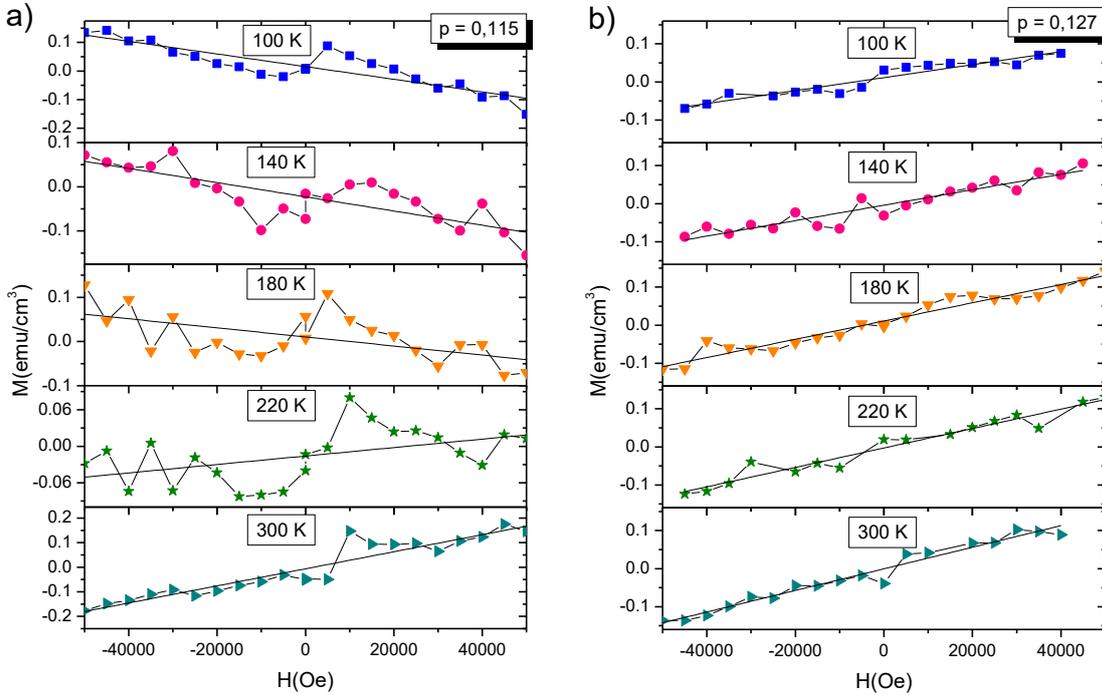


Figura 4.4 – Medidas de magnetização em função do campo em diferentes temperaturas para os monocristais de Bi-2212 com concentração de oxigênio de $p = 0,115$ (a) e $p = 0,127$.

Para o regime ótimo de dopagem, $p = 0,16$, a magnetização é paramagnética e a susceptibilidade permanece praticamente constante com a temperatura para todo o intervalo de temperaturas estudado, $100 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, como ilustra a Figura 4.5 (a). Para dopagens maiores que o valor ótimo, a susceptibilidade continua a ser paramagnética, porém mostra dependência com a temperatura, tal como se da Figura 4.5 (b) para a amostra com $p = 0,194$.

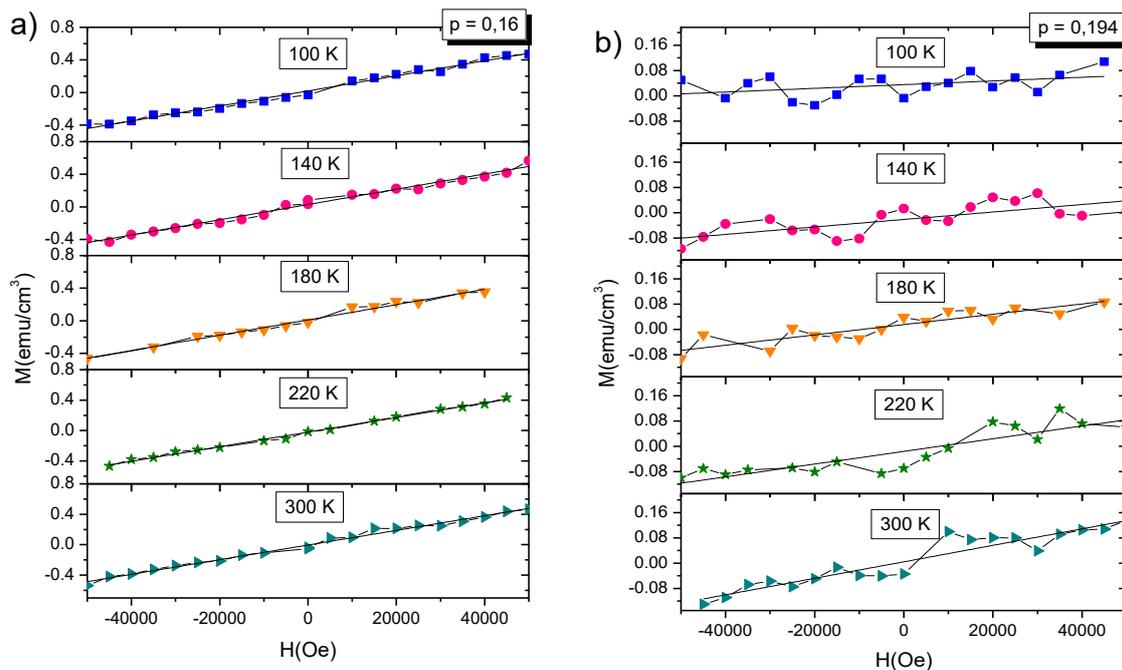


Figura 4.5 – Magnetização em função do campo magnético aplicado, em várias temperaturas, para os monocristais de Bi-2212 com $p = 0,16$ painel (a) e $p = 0,194$ painel (b).

4.2.2 – Susceptibilidade Magnética em Função da Temperatura

A evolução da susceptibilidade magnética do Bi-2212 com a temperatura e dopagem depende das contribuições relativas entre os termos de susceptibilidade diamagnética e paramagnética. O diamagnetismo é dominante na amostra mais subdopada devido à contribuição de Langevin originada dos elétrons de caroço. Entretanto, à medida que a temperatura e a concentração de portadores aumentam, o termo devido à susceptibilidade de Pauli se torna predominante.

A Figura 4.6 ilustra resultados representativos da susceptibilidade magnética em função da temperatura para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de oxigênio. Nos painéis (a), (b), (c) e (d) são apresentados resultados para amostras no regime subdopado. Enquanto que os painéis (e) e (f) ilustram o comportamento da susceptibilidade para a amostra otimamente dopada ($p = 0,16$) e para a amostra mais sobredopada ($p = 0,194$), respectivamente.

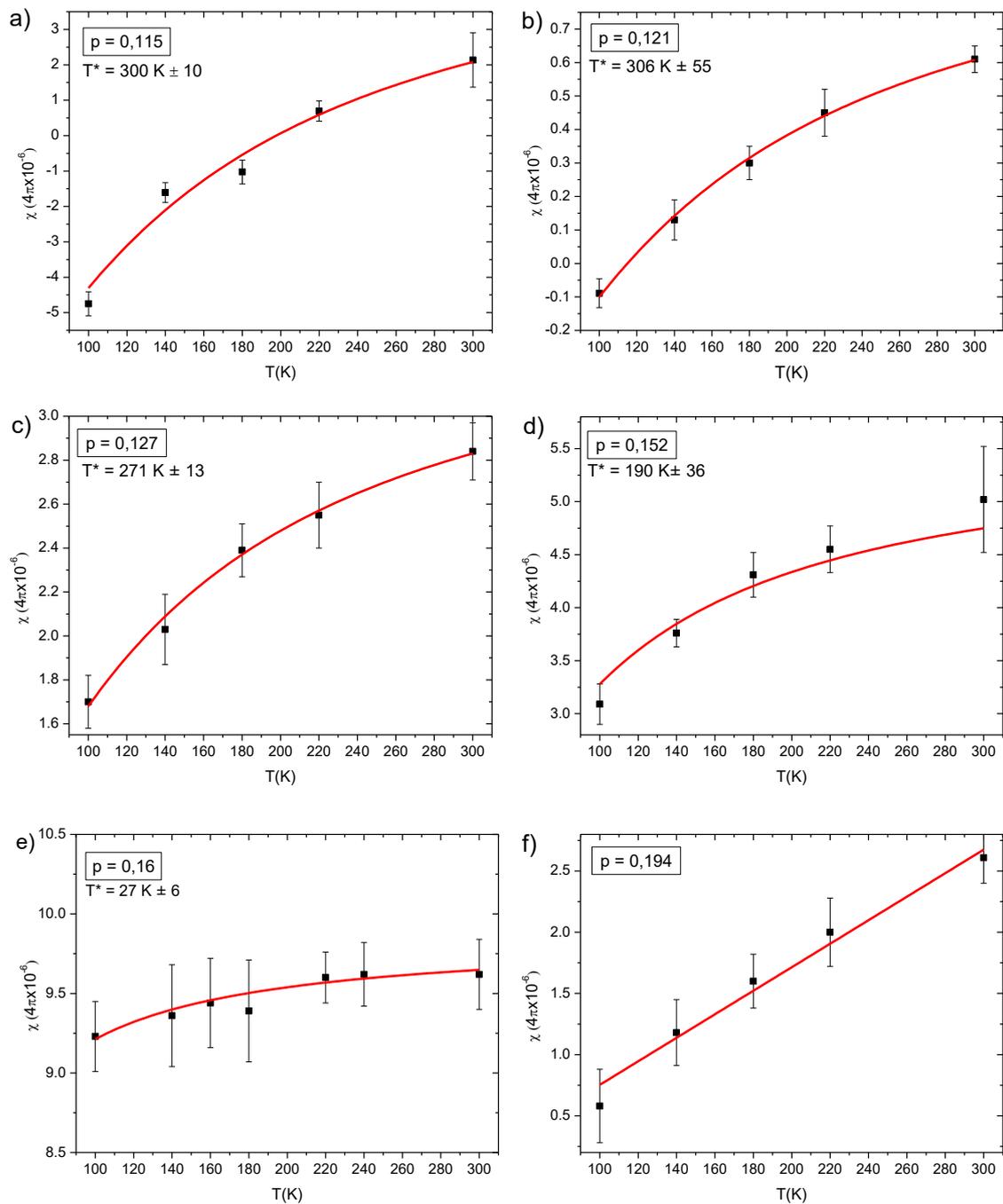


Figura 4.6 – Susceptibilidade magnética em função da temperatura para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores. Os painéis (a), (b), (c), e (d) mostram resultados obtidos para amostras subdopadas no intervalo, $0,115 \leq p \leq 0,152$. Resultados obtidos para amostra com dopagem ótima ($p = 0,16$) e sobredopada ($p = 0,194$), estão presentes nos painéis (e) e (f) respectivamente. A linha contínua é um ajuste dos dados experimentais com a Equação 4.6, exceto no caso da amostra com $p = 0,194$ onde o ajuste dos pontos experimentais é feito com uma simples linha reta.

Como pode ser visto na Figura 4.6 a susceptibilidade magnética é fortemente dependente da temperatura para todas as amostras investigadas. Para as amostras no regime de subdopagem ($0,115 \leq p \leq 0,152$) a susceptibilidade aumenta com uma curvatura negativa à medida que a temperatura é elevada. Entretanto, para amostra que se encontra na dopagem ótima a susceptibilidade magnética pouco varia com a temperatura. Para a amostra mais sobredopada, a susceptibilidade magnética aumenta de modo quase linear com a temperatura. Neste caso, bem como para as amostras com densidade de portadores de carga $p = 0,181$ e $p = 0,187$, o ajuste dos dados experimentais com a Equação 4.6 não foi possível e a linha reta mostrada no painel (f) da Figura 4.6 é apenas uma descrição empírica.

4.2.3 – Dependência da Susceptibilidade Magnética com a Concentração de Portadores

A mudança no comportamento da susceptibilidade magnética de diamagnética para paramagnética ocorre de maneira gradual com o aumento da dopagem e da temperatura como pode ser visto nas Figuras 4.4 e 4.6. A magnitude da susceptibilidade magnética quando plotada em função da densidade de portadores p apresenta um comportamento semelhante ao domo supercondutor ilustrado pela Figura 4.2 para todas as temperaturas investigadas. Resultados representativos do comportamento da susceptibilidade em função da concentração de portadores para as temperaturas fixas de $T = 140$ K e $T = 220$ K estão mostrados na Figura 4.7.

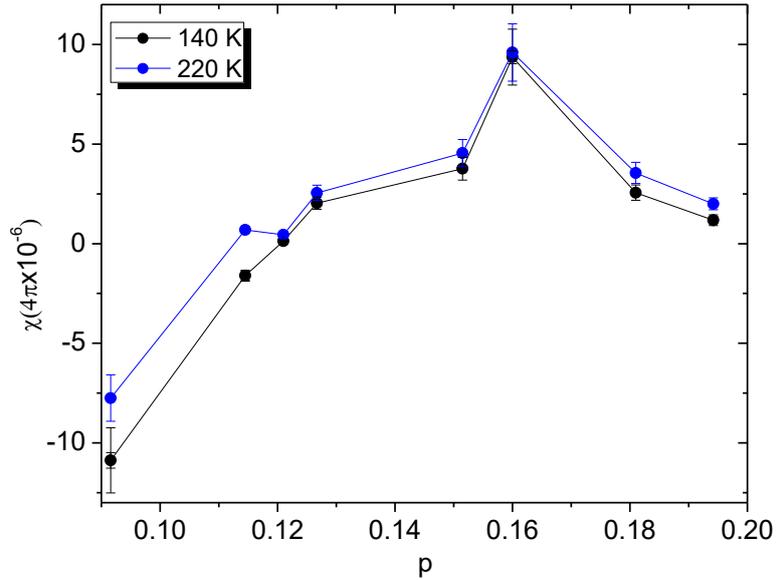


Figura 4.7 – Susceptibilidade magnética em função da concentração de portadores de carga para os monocristais de Bi-2212 medida na temperatura $T = 140$ K e $T = 220$ K.

A Figura 4.7 mostra que um máximo na forma de um pico é observado quando a concentração de portadores de carga corresponde a dopagem ótima, $p = 0,16$. Este comportamento é reproduzido nas demais temperaturas investigadas e pode ser um indicativo de que a densidade de estados eletrônica, na energia de Fermi, nos monocristais de Bi-2212, passa por um máximo nesta particular concentração de portadores.

No regime subdopado, a susceptibilidade depende moderadamente da temperatura. Na região de dopagem ótima, a susceptibilidade é praticamente independente de T . Surpreendentemente, no regime sobredopado, a susceptibilidade volta a depender fortemente da temperatura.

De modo geral, supõe-se que a susceptibilidade do Bi-2212 tem uma componente diamagnética e uma componente paramagnética do tipo Pauli, ou seja,

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{Pauli} \quad (4.2)$$

Lembrando que $\chi_{Pauli} \propto N(E_F)$, a diminuição de χ no regime subdopado poderia indicar a ocorrência de um decréscimo sistemático da densidade de estados no nível de Fermi com a diminuição da concentração de portadores. Certos autores atribuem esta diminuição à abertura do pseudogap em torno de $E = E_F$ [62,65]. Por

outro lado, a diminuição de χ no regime sobredopado em $T = 140$ K e $T = 220$ K é mais difícil de interpretar e possivelmente está relacionada à passagem da densidade de estados por uma singularidade de van-Hove quando a concentração de portadores é próxima do valor ótimo. Nota-se que a ocorrência de uma singularidade de van-Hove tem sido reportada em medidas de condutância por tunelamento na densidade de estados eletrônico para amostras de Bi-2212 no regime levemente sobredopado [98].

A variação em temperatura observada na susceptibilidade magnética, tanto nos estados subdopado e sobredopado, claramente não pode ser explicada com base na Equação 1.10, que inclui uma correção ao termo de Pauli devido à variação do potencial químico com a temperatura. A Equação 1.10 prevê que χ deve diminuir quadraticamente com a temperatura e o que se observa é um aumento sistemático de χ quando a temperatura evolui de $T = 140$ K para $T = 300$ K. A exceção a este comportamento é observado nas amostras otimamente dopadas, nas quais χ não depende da temperatura.

A forte dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura na fase normal para diferentes amostras supercondutoras policristalinas como o $Tl_2Ba_2CuO_{6+y}$ [63], $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+y}$ [63], $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ [62] e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [62] é conhecida e tem sido atribuída a presença do pseudogap, uma vez que a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura é intensificada à medida que a densidade de portadores de carga diminui no regime de subdopagem, no qual os efeitos de pseudogap são predominantes como discutido no capítulo 2.

Na tentativa de determinar a temperatura onde o pseudogap se abre, a qual é usualmente denotada como T^* , alguns autores [64] tem adotado o critério de definir esta temperatura como sendo o ponto na qual os dados experimentais de susceptibilidade magnética em função da temperatura desviam do comportamento linear. Este método apresenta falhas como discutido anteriormente no capítulo 2.

Um modo alternativo para considerar o efeito do pseudogap foi proposto para descrever a dependência de $\chi(p)$ com a temperatura observada no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) [62,65]. Para tanto, um modelo fenomenológico foi proposto por Naqib e Cooper [62,65] para interpretar os resultados experimentais para um policristal de YBCO. O comportamento da susceptibilidade magnética em função da temperatura para o YBCO policristalino, apresentado no capítulo 2, é qualitativamente semelhante ao observado para os monocristais de Bi-2212 da Figura 4.6. Assim, é admissível que o

modelo aplicado para a interpretação dos resultados no YBCO, seja também aplicável ao Bi-2212.

4.2.4 – Modelo de Naqib e Cooper para a Susceptibilidade Magnética dos HTSC

O modelo fenomenológico proposto por Naqib e Cooper leva em conta o efeito do pseudogap na densidade de estados dos elétrons de banda e foi previamente aplicado para descrever a variação da entropia em função da temperatura no YBCO [67]. Basicamente, o modelo supõe a validade da formulação de Pauli, segundo o qual a susceptibilidade do gás de elétrons é dada por

$$\chi = 2\mu_0\mu_B^2 \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial f}{\partial E} \right) N(E) dE, \quad (4.3)$$

onde f é a distribuição de Fermi-Dirac, e $N(E)$ é a densidade de estados total por orientação de spin, μ_0 é a permeabilidade de vácuo e μ_B é o magneton de Bohr. A aproximação usual consiste em considerar $(-\partial f / \partial E) \cong \delta(E - E_F)$, resultando na susceptibilidade de Pauli, independente da temperatura.

Naqib e Cooper supõem uma densidade de estados modelo do tipo

$$\begin{aligned} N(E) &= N(E_F) \text{ para } |\varepsilon - \varepsilon_F| > E_g \\ N(E) &= N(E_F) |E - E_F| \text{ para } |E - E_F| < E_g. \end{aligned} \quad (4.4)$$

Trata-se, portanto, de uma densidade de estados de tipo V, que se anula em $E = E_F$. A idéia é reproduzir o efeito de um pseudogap de largura média E_g . Substituindo a Equação 4.4 na expressão para a susceptibilidade (Equação 4.3), os autores encontram

$$\chi_{NC} = 2\mu_0\mu_B^2 N(E_F) \left\{ 1 - \frac{1}{D} \ln[\cosh(D)] \right\}, \quad (4.5)$$

onde $D = E_g / 2k_B T$.

No caso dos resultados no Bi-2212 é imprescindível levar em conta a presença de um termo negativo constante, originado pela susceptibilidade de Langevin, descrita pela Equação 1.6. Assim, tenta-se ajustar a susceptibilidade total medida para as amostras estudadas com a expressão

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{NC} , \quad (4.6)$$

onde χ_{NC} é dado pela Expressão (4.5). Estes ajustes são mostrados através de linhas contínuas nas Figuras 4.5 e 4.6. Os parâmetros derivados destes ajustes estão listados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros extraídos do ajuste da expressão (4.6) aos dados de susceptibilidade em função da temperatura para as amostras Bi-2212 com concentrações de portadores no intervalo $0,092 \leq p \leq 0,121$. Para as amostras com $0,127 \leq p \leq 0,16$ os dados foram ajustados com a Equação (4.5), sem necessidade de considerar o termo diamagnético.

p	$\chi_{dia}(10^{-5})$	$N(E_F) \left(\frac{\text{estados}}{eV.cel.unit.} \right)$	$\frac{E_g}{k_B} (K)$
0,092	-24,6	42,0	390 ± 60
0,099	-6,80	27,3	359 ± 43
0,115	-15,8	40,5	300 ± 10
0,121	-1,30	4,50	306 ± 55
0,127	-----	7,60	271 ± 13
0,152	-----	11,8	190 ± 36
0,16	-----	20,7	27 ± 6

Como se pode observar na Tabela 4.1, o termo devido a susceptibilidade diamagnética tende a diminuir com o aumento da densidade de portadores. Conseqüentemente, a susceptibilidade paramagnética de Pauli se torna dominante para densidade de portadores próximas ao valor ótimo. Para as amostras com concentrações de portadores $0,127 \leq p \leq 0,16$, a susceptibilidade é paramagnética em toda faixa de temperaturas estudadas. Nestes casos, o termo diamagnético foi desconsiderado e os dados experimentais foram ajustados somente utilizando a Equação (4.5).

Para as amostras no regime sobredopado com $p \geq 0,18$ não foi possível ajustar os dados experimentais. Acredita-se que para este regime de concentração de portadores o pseudogap se fecha. A Figura 4.8, mostra os valores ajustados para a densidade de estados no nível de Fermi, listados na Tabela 4.1, em função da dopagem.

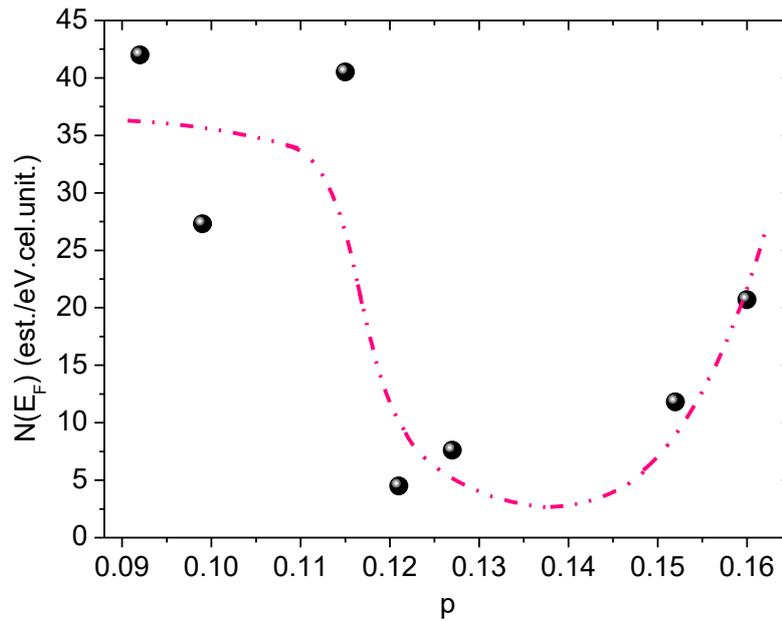


Figura 4.8 – Densidade de estados obtida do ajuste da expressão (4.6) aos dados de susceptibilidade em função da temperatura para as amostras Bi-2212 com concentração de portadores no intervalo $0,092 \leq p \leq 0,121$. Para as amostras com $0,127 \leq p \leq 0,16$ os dados foram ajustados com a Equação (4.5), sem necessidade de considerar o termo diamagnético. A linha tracejada é um guia para os olhos.

4.2.5 – Discussão dos Resultados

Os valores obtidos para a susceptibilidade magnética para os monocristais de Bi-2212 estudados e apresentados anteriormente na Figura 4.6 estão próximos aos reportados na literatura para as amostras de Bi-2212 [33,63], utilizando a densidade da cela unitária, $d = 7,633 \text{ g/cm}^3$ [99], para a conversão de unidades.

A contribuição da susceptibilidade diamagnética de Landau pode ser estimada através da expressão [33,63]

$$\chi_L = -\frac{1}{3} \chi_{Pauli} (m/m^*)^2, \quad (4.7)$$

onde m^* é a massa efetiva eletrônica. Supondo $m^*/m \approx 3$ a 4 [33,63], a susceptibilidade de Landau seria uma ordem de grandeza menor que a susceptibilidade de Pauli. Assim, a contribuição da susceptibilidade de Landau é supostamente muito pequena e pode ser desconsiderada. A susceptibilidade diamagnética de Langevin deve-se aos orbitais mais internos dos átomos componentes do composto. Esta susceptibilidade é independente da temperatura e pode ser estimada a partir dos valores tabelados para os parâmetros atômicos. Para o caso de amostras de Bi-2212 o valor esperado é $\chi_L = -2,06 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 / \text{mol}$ [63]. Este valor corresponde a $\chi_L = -2,2 \times 10^{-5}$ em unidades SI, que é uma ordem de grandeza menor que os valores experimentais listados na Tabela 4.1 para a amostra mais subdopada e para a amostra com $p = 0,115$. Entretanto este valor se aproxima ao esperado para as amostras com $p = 0,099$ e $p = 0,121$.

Os valores obtidos para a densidade de estados, $N(E_F)$, através do ajuste utilizando a expressão 4.6, os quais são listados na Tabela 4.1, são aproximadamente, uma ordem de grandeza maiores nas amostras com densidades de portadores entre $p = 0,092$ e $p = 0,115$ do que o valor estimado teoricamente através de cálculos de estrutura de bandas para o sistema otimamente dopado. Este resultado não é surpreendente dado que nas amostras subdopadas espera-se que a largura de bandas seja menor que na situação de dopagem ótima. Os valores experimentais e o valor teórico para $N(E_F)$ tem aproximadamente a mesma ordem de grandeza para as demais amostras estudadas [100,101].

A expressiva discrepância entre o valor de susceptibilidade diamagnética esperada e estimada com a presente análise pode indicar que a contribuição de Landau pode não ser insignificante no Bi-2212. Por outro lado, os grandes valores obtidos para a densidade de estados no limite subdopado comparativamente às estimativas teóricas podem ser devidos ao efeito do fator de Stoner na magnitude da contribuição de Pauli à susceptibilidade. Mais provavelmente, as fortes correlações eletrônicas características dos HTSC sugerem que correções às estimativas baseadas na aproximação de elétron único devem ser levadas seriamente em conta na descrição das propriedades eletrônicas destes sistemas. No que diz respeito às estimativas para a densidade de estados, também não se pode excluir a possibilidade de inadequações no modelo fenomenológico de

Naqib e Cooper, cujo principal objetivo é a descrição qualitativa dos efeitos do pseudogap.

Ainda que haja diferenças significativas do ponto de vista quantitativo entre as densidades de estados previstas pela teoria de bandas e aquelas resultantes dos ajustes dos resultados experimentais ao modelo de Naqib e Cooper, a dependência da densidade de estados com a dopagem mostrada na Figura 4.8 revela uma característica interessante. O pronunciado mínimo observado em $p \approx 0,12 - 0,14$ sugere a ocorrência de uma forte alteração na estrutura eletrônica do composto. No sistema YBCO, medidas cuidadosas de difração de raios X mostram que um ordenamento do tipo onda de densidade de carga (CDW) ocorre em $p \cong 0,14$, levando a uma reconstrução da superfície de Fermi [69,70]. Há evidências de que um fenômeno similar ocorre no Bi-2212, aproximadamente na mesma dopagem [71]. Assim, o forte decréscimo de $N(E_F)$ na região $0,12 \leq p \leq 0,14$ revelado na Figura 4.8 pode estar indicando a ocorrência de uma significativa reconstrução da superfície de Fermi induzida pela estabilização de uma CDW.

4.2.6 – Diagrama T versus p e a Linha do Pseudogap

Os valores obtidos para a razão $E_g(p)/k_B$ obtidos do ajuste da expressão (4.6) aos dados da Figura 4.6 e mostrados na Tabela 4.1 estão próximos dos reportados na literatura para T^* [62,65]. Tais valores estão mostrados na Figura 4.9.

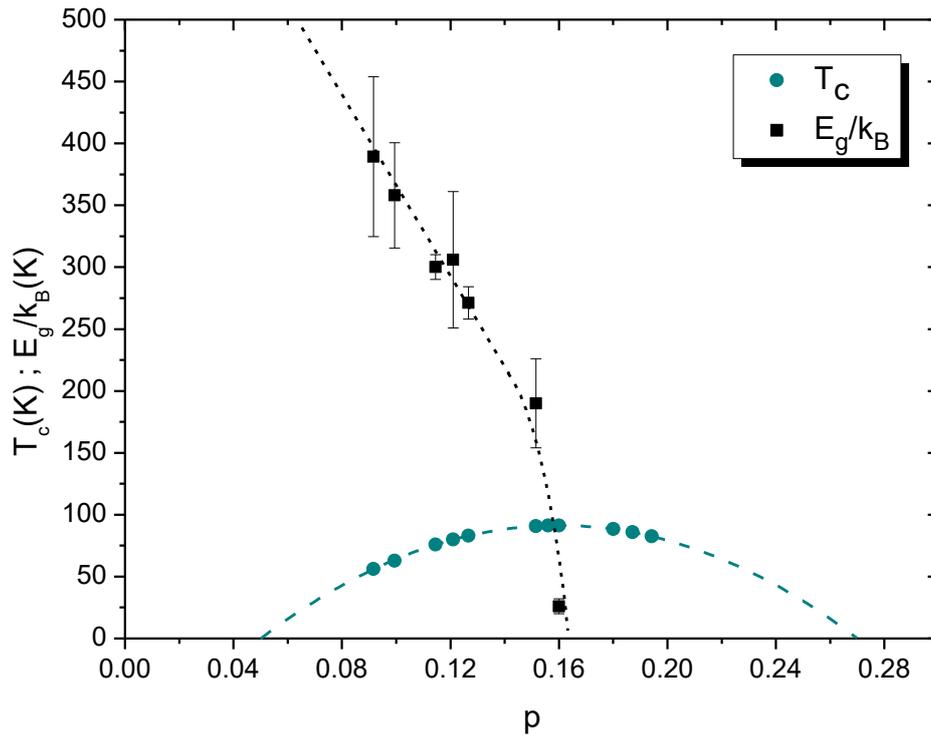


Figura 4.9 – $T_c(p)$ e $T^* = E_g(p)/k_B$ para os monocristais de Bi-2212. Os valores para $E_g(p)/k_B$ foram obtidos do ajuste dos dados experimentais para $\chi(p)$ (ver Figura 4.6) utilizando a Equação 4.6. A linha tracejada para $T_c(p)$ definindo, o domo supercondutor, também é mostrado [97].

Supondo válido o modelo fenomenológico proposto por Naqib e Cooper [62,65] e aplicando-se aos dados experimentais de susceptibilidade magnética obtidos nos monocristais de Bi-2212 foi possível estimar a linha T^* , mostrada na Figura 4.9. Tal linha representa a temperatura na qual o pseudogap se abre em função da concentração de portadores de carga.

Como é possível observar na Figura 4.9, à medida que a concentração de portadores de carga aumenta, a linha de pseudogap, $T^*(p)$, diminui linearmente até a densidade de portadores $p \cong 0,15$, como era de se esperar em vista dos resultados existentes na literatura para o Bi-2212, discutido no capítulo 2. Entretanto, surpreendentemente, nas vizinhanças da concentração ótima de portadores de carga, a linha de pseudogap diminui abruptamente e entra no domo supercondutor. Tal resultado, sugere que a fase supercondutora e o fenômeno de pseudogap coexistem no interior do domo supercondutor. Com isso, a origem do pseudogap e o diagrama ilustrado na Figura 4.9 não podem ser interpretados com base no cenário de pré-

formação de pares de Cooper na fase normal. Uma vez que, de acordo com esta teoria, a linha de pseudogap acompanharia o domo supercondutor até o regime de sobredopagem e a temperatura de pseudogap tenderia a zero no mesmo ponto que $T_c(p)$ [2]. Ademais, dado o modo em que o pseudogap se manifesta nos resultados de susceptibilidade magnética, infere-se que $T^*(p)$ representa uma linha de “crossover” e não uma transição de fase. Assim, os resultados deste capítulo levam a supor que as excitações na fase normal que dão origem ao fenômeno do pseudogap se atenuam fortemente em temperaturas superiores a $T^*(p)$.

Capítulo 5 – Efeito Hall e Magnetorresistência Planar na Fase Normal dos Monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, magnetorresistência e resistividade Hall foram realizadas na configuração em que o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo c dos monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga.

5.1 – Concentração de Portadores de Carga

As medidas de transporte elétrico planar (corrente aplicada paralelamente aos planos de Cu-O₂) foram realizadas em monocristais de Bi-2212 diferentes daqueles usados nas medidas de susceptibilidade magnética reportadas no capítulo 4. Um novo tratamento térmico foi realizado em um conjunto de monocristais como crescidos (maiores detalhes são informados na seção 3.5.2 do capítulo 3).

A determinação da temperatura crítica de transição (conforme apresentado na seção 3.4.1.1 do capítulo 3) permite a obtenção da densidade de portadores de carga, p , através da Equação (4.1) apresentada no capítulo 4, ou seja,

$$T_c = T_{c,\max} [1 - 82,6(p - 0,16)^2]. \quad (4.1)$$

Tal como foi exposto no capítulo 4, a determinação da densidade de portadores permite a construção do domo superconductor. O domo superconductor obtido a partir da determinação de T_c para os monocristais preparados para as medidas de efeito Hall e magnetorresistência está mostrado na Figura 5.1.

Um número considerável de monocristais foram obtidos, com diferentes concentrações de portadores, a partir dos tratamentos térmicos descritos na seção 3.5 do

capítulo 3. Com isso, uma larga região do domo superconductor pode ser explorada através de medidas de transporte elétrico. A concentração ótima de portadores, $p = 0,16$, divide o domo em dois regimes: a região de subdopagem e a região de sobredopagem. O regime subdopado concentra um número maior de amostras do que o regime de sobredopagem, uma vez que esta região do diagrama de fases é a de maior interesse nesta Tese, pois é nela que os efeitos de pseudogap são mais pronunciados.

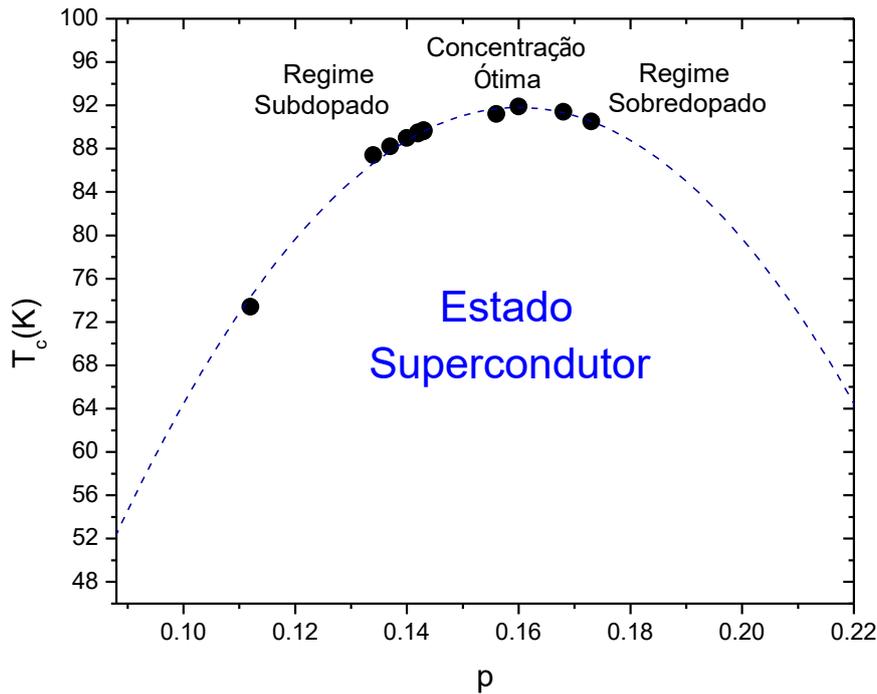


Figura 5.1 – Diagrama de fases, $T_c \times p$, para os monocristais de Bi-2212 estudados com técnicas de transporte elétrico. As temperaturas críticas são obtidas a partir dos máximos nas curvas de $d\rho(T)/dT$ como as mostradas nos painéis inferiores das Figuras 3.19 e 5.4. A determinação das concentrações de portadores é feita através da Equação (4.1).

Apesar do domo superconductor compreender uma região extensa do diagrama de fases da Figura 5.1, esta região é relativamente menor do que a obtida para as amostras utilizadas nas medidas de magnetização apresentadas na Figura 4.2. Tal diferença se deve às reoxigenações residuais causadas pelo tratamento térmico utilizado para a cura dos contatos elétricos nos monocristais.

A Figura 5.2 mostra o domo superconductor construído através das medidas de magnetização apresentado na Figura 4.2 do capítulo 4 e através das medidas de transporte elétrico apresentado na Figura 5.1.

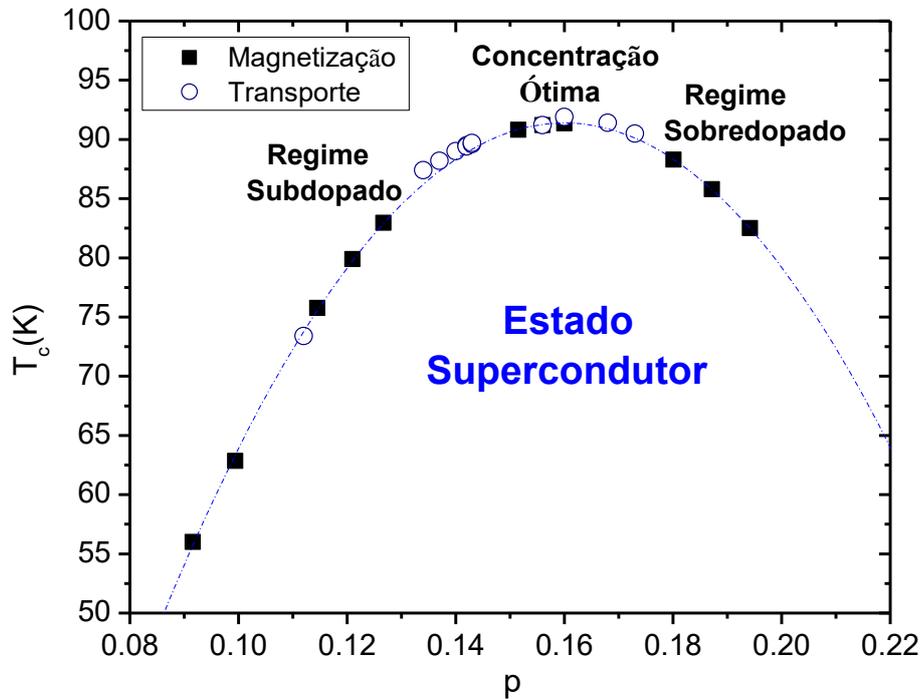


Figura 5.2 - Diagrama de fases, $T_c \times p$, para os monocristais de Bi-2212 estudados com as técnicas de magnetização e transporte elétrico indicados na figura.

5.2 - Resistividade Elétrica

A Figura 5.3 apresenta curvas de resistividade elétrica na orientação dos planos de Cu-O₂ em função da temperatura e na ausência de campo magnético para algumas amostras de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores.

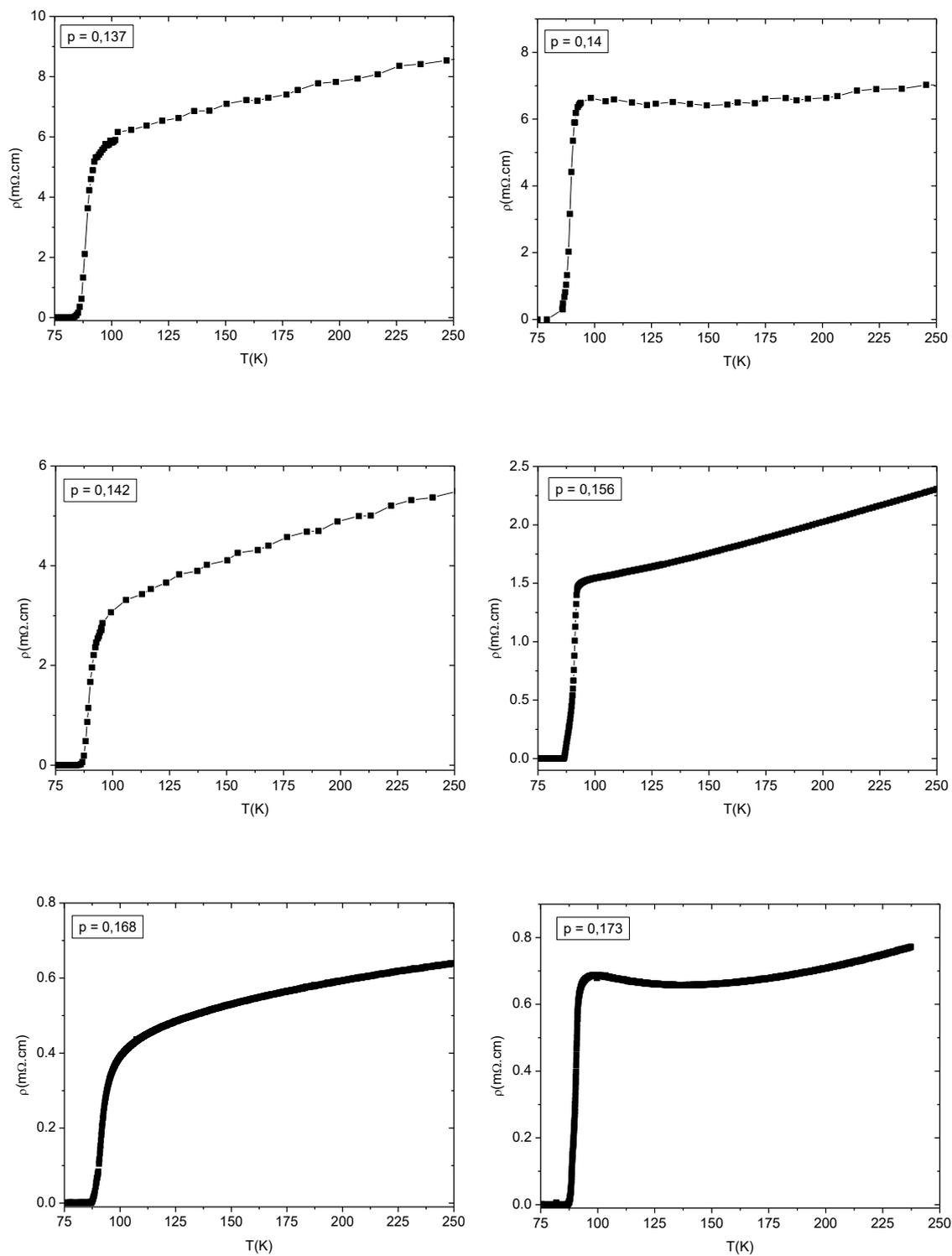


Figura 5.3 – Curvas de resistividade elétrica planar em função da temperatura, sem campo magnético aplicado, para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga, p .

Como pode ser visto na Figura 5.3, a magnitude da resistividade elétrica tende a diminuir à medida que a concentração de portadores aumenta de $p = 0,137$ para $p = 0,173$. Observa-se em todas as curvas da Figura 5.3 desvios ao comportamento linear da resistividade com a temperatura, que historicamente foi considerado como uma das características marcantes dos cupratos supercondutores [44,49,102]. No entanto, tais desvios são comumente observados, principalmente na região de temperaturas próximas a T_c e [44,49,102] freqüentemente devem-se ao efeito de flutuações termodinâmicas [103, 104]. Em certos casos, uma temperatura característica, atribuída à abertura de pseudogap, é identificada como o ponto em que a curva ρ versus T se afasta da linearidade [49, 102]. O exame visual dos resultados na Figura 5.4 mostra que tal identificação não obedece critérios de generalidade. Observa-se, por exemplo, que em certas amostras ($p = 0,14$, $p = 0,156$ e $p = 0,173$) o desvio é tal que $d\rho(T)/dT < 0$ na região de temperaturas próximas a T_c . Nos demais casos, $d\rho(T)/dT > 0$ nesta região. Tais comportamentos, aparentemente díspares, tem sido freqüentemente reportados na literatura [49, 102]. Assim, os desvios à linearidade nas curvas de ρ versus T , quando T se aproxima de T_c , tem origens diversas. Provavelmente, alguns destes desvios devem-se a efeitos extrínsecos.

Os resultados na Figura 5.3 mostram que o desvio do comportamento linear das curvas de $\rho(T)$ não é um bom critério para a determinação da temperatura de pseudogap, T^* , no sistema Bi-2212. Por outro lado, a derivada $d\rho/dT$ na região de transição é útil para verificar a homogeneidade das amostras e para a determinação da temperatura crítica. Na Figura 5.4, alguns exemplos de curvas $d\rho/dT$ versus T são mostradas. Em algumas dessas medidas, se observa a ocorrência de dois picos, tal como no caso das amostras $p = 0,168$ e $p = 0,173$. Esta característica revela que a transição resistiva ocorre em duas etapas. Tal como discutido na seção 3.4.4.1, o máximo principal, em temperatura mais alta, deve-se à transição de pareamento que estabiliza o estado supercondutor em pequenas regiões da amostra. Em temperaturas mais baixas, as fases dos parâmetros de ordem dos diferentes grãos tornam-se coerentes. Tal fenômeno, em certas amostras, é assinalado por um pico secundário em $d\rho/dT$.

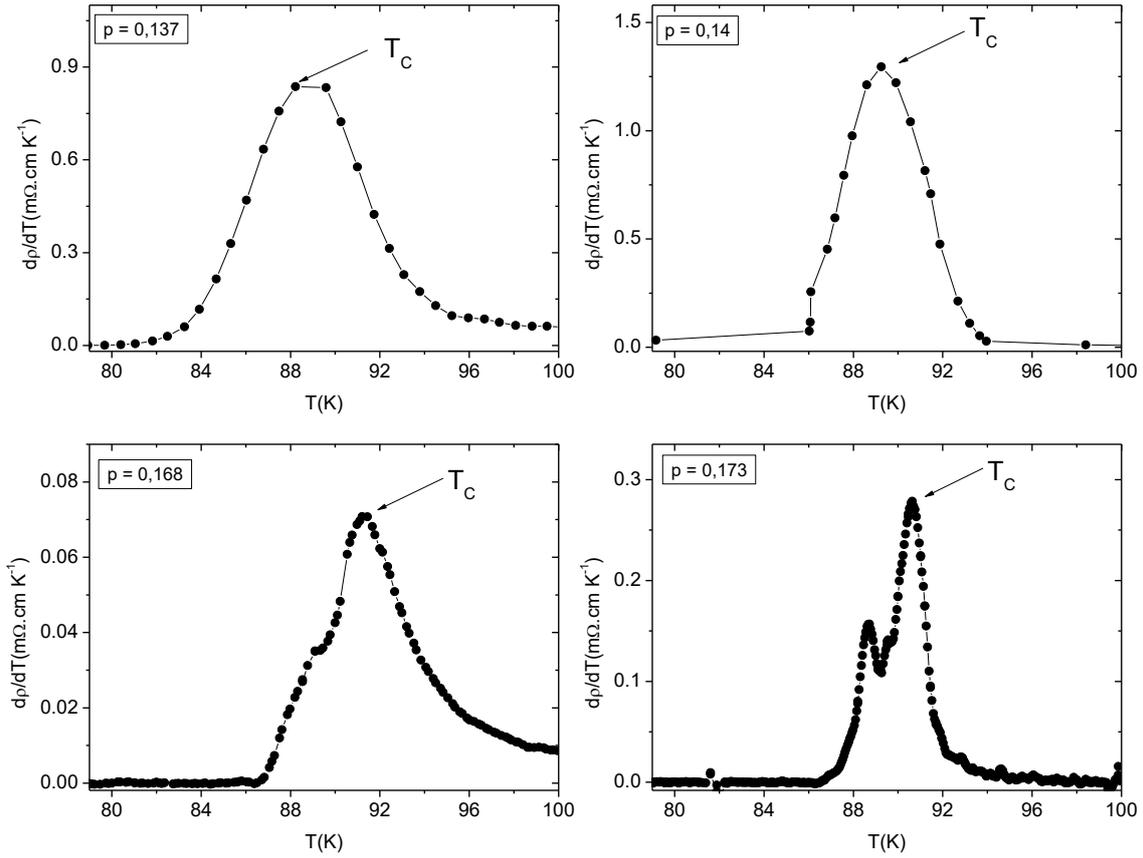


Figura 5.4 – Curvas representativas de $d\rho(T)/dT$ para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores, p .

5.3 – Resistividade Hall

Para o estudo do efeito Hall no sistema Bi-2212, medidas de resistividade Hall em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas foram realizadas. Para este tipo de medida, utiliza-se a configuração transversal para os contatos de tensão, descrita no capítulo 3. A Figura 5.5 mostra a resistividade Hall, ρ_{xy} , para um monocristal levemente subdopado, com concentração de portadores $p = 0,156$, medida na temperatura de 140 K, como um exemplo representativo.

Na Figura 5.5, a linha contínua vermelha é um ajuste dos dados experimentais a uma linha reta. Através deste tipo de ajuste é possível se obter, para cada temperatura, o coeficiente Hall,

$$R_H = \frac{\rho_{xy}}{\mu_0 H}. \quad (5.1)$$

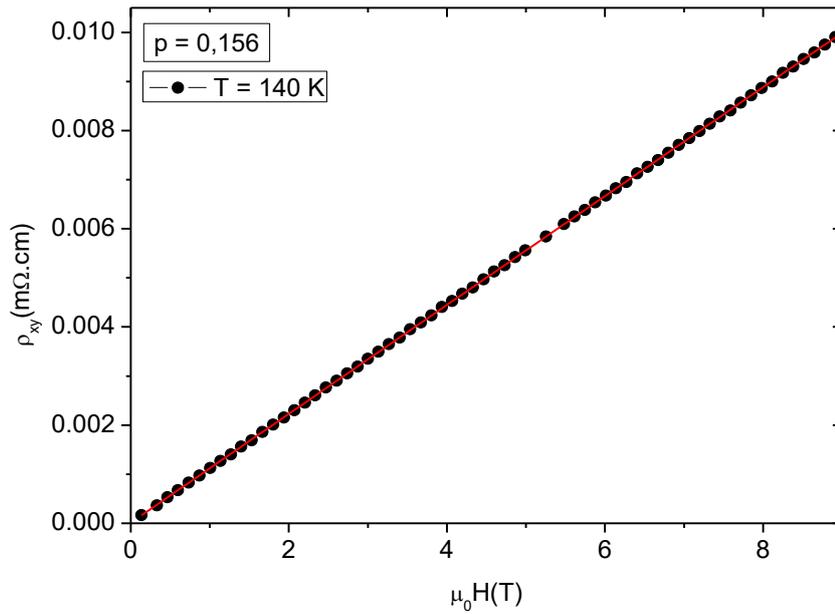


Figura 5.5 – Resistividade Hall em função do campo magnético aplicado na temperatura fixa de 140 K, para o monocristal levemente subdopado com $p = 0,156$.

A Figura 5.6 mostra a evolução da resistividade Hall em função do campo magnético aplicado para várias temperaturas fixas, medidas na fase normal do monocristal com $p = 0,156$.

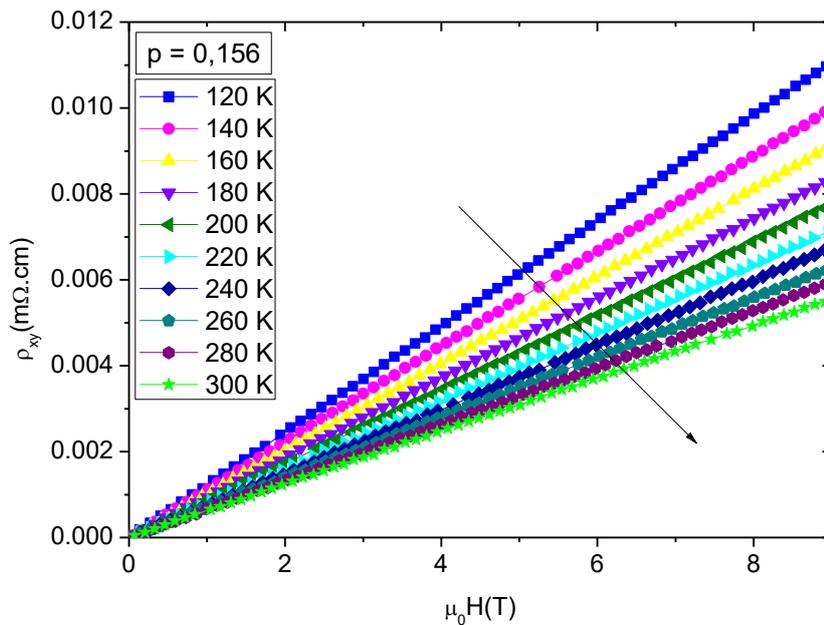


Figura 5.6 – Dependência da resistividade Hall com o campo magnético aplicado em várias temperaturas fixas para o monocristal com $p = 0,156$.

Para todas as amostras estudadas, a resistividade Hall em função do campo magnético aplicado apresenta um comportamento linear em toda a faixa de temperaturas investigada, como pode ser visto no exemplo da Figura 5.6.

5.3.1 – Coeficiente Hall

Os resultados para o coeficiente Hall, R_H , para as várias temperaturas estudadas foram obtidos através do ajuste dos dados experimentais das curvas de resistividade Hall em função do campo magnético aplicado à Equação (5.1). A Figura 5.7 ilustra os resultados obtidos para o coeficiente Hall em função da temperatura para diferentes monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga.

Como pode ser visto na Figura 5.7, o coeficiente Hall aumenta à medida que a temperatura diminui, apresentando um máximo para temperaturas próximas de T_c . Além disso, R_H é positivo em toda a faixa de temperaturas investigadas, $95 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$, indicando que o transporte de carga na fase normal deste sistema é feito predominantemente por lacunas. A dependência com a temperatura do coeficiente Hall bem como sua magnitude estão de acordo com os resultados reportados na literatura para este sistema [26].

A forte dependência do coeficiente Hall com a temperatura é uma das propriedades não usuais da fase normal dos supercondutores de alta temperatura crítica [26]. Diversas interpretações tem sido propostas para explicar a dependência com a temperatura de R_H nos cupratos supercondutores, conforme revisão apresentada no capítulo 2. Uma possibilidade pouco discutida é o papel do fenômeno do pseudogap [26]. Para as amostras no regime sobredopado com $p = 0,168$ e $p = 0,173$ a magnitude do coeficiente Hall diminui fortemente em relação às demais. Este fato experimental sugere que o pseudogap, de fato, pode ter relação com R_H e sua variação com a temperatura.

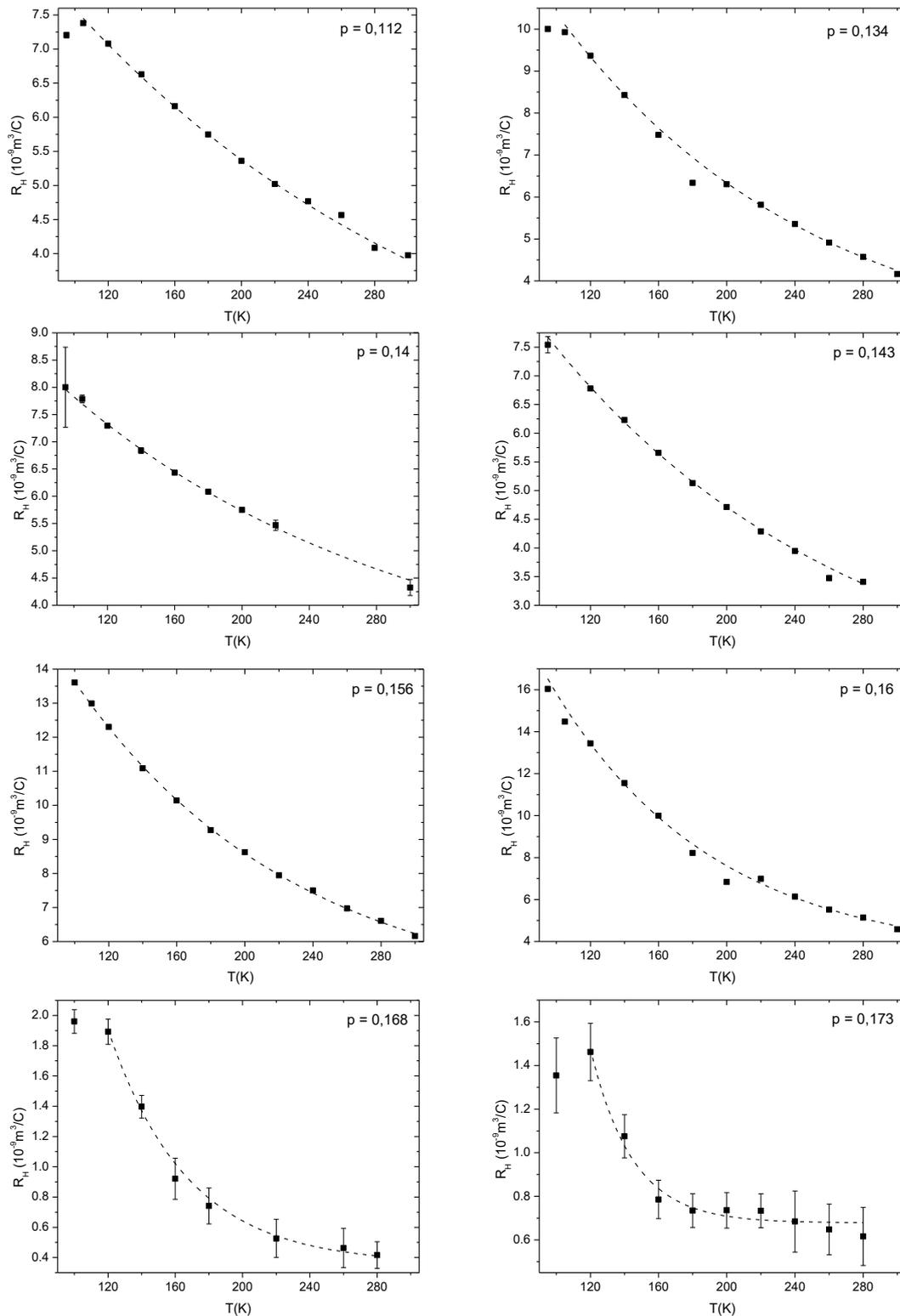


Figura 5.7 – Coeficiente Hall em função da temperatura para alguns monocristais de Bi-2212, com diferentes concentrações de portadores de carga. As linhas pontilhadas são apenas guias para os olhos.

5.3.2 – Ajuste Fenomenológico do Coeficiente Hall no Bi-2212

Os resultados obtidos para o coeficiente Hall total, R_H , para todas as amostras investigadas, foram descritos com base em uma equação empírica, com pequeno número de parâmetros ajustáveis, composta por um termo constante somado a um termo que decresce exponencialmente com a temperatura. Em outros termos, os dados experimentais para R_H em função da temperatura puderam ser descritos por uma função contendo um termo do tipo “cut-off” [105], que tem a seguinte forma:

$$R_H(T) = R_0 + Ae^{-\frac{T}{\Delta}} . \quad (5.2)$$

Na expressão acima, R_0 é uma constante que pode ser interpretada como o coeficiente Hall ordinário, A é uma amplitude e Δ é um parâmetro característico que mede a escala de decréscimo do coeficiente Hall total com o aumento da temperatura. A Equação (5.2) descreve com precisão a forte e característica dependência do coeficiente Hall com a temperatura na fase normal do Bi-2212 em todas as amostras estudadas.

Na Figura 5.8, a linha vermelha contínua ilustra o ajuste dos dados experimentais das curvas de R_H em função da temperatura com a Equação (5.2) para várias amostras com diferentes densidades de portadores. Os ajustes foram realizados em temperaturas compreendidas entre 95 K à 300 K.

Observa-se na Figura 5.8 a boa concordância entre os dados experimentais e o ajuste realizado com a expressão (5.2). Em razão disso, o coeficiente R_0 , a amplitude A bem como o parâmetro característico Δ puderam ser obtidos com confiabilidade em todos os casos.

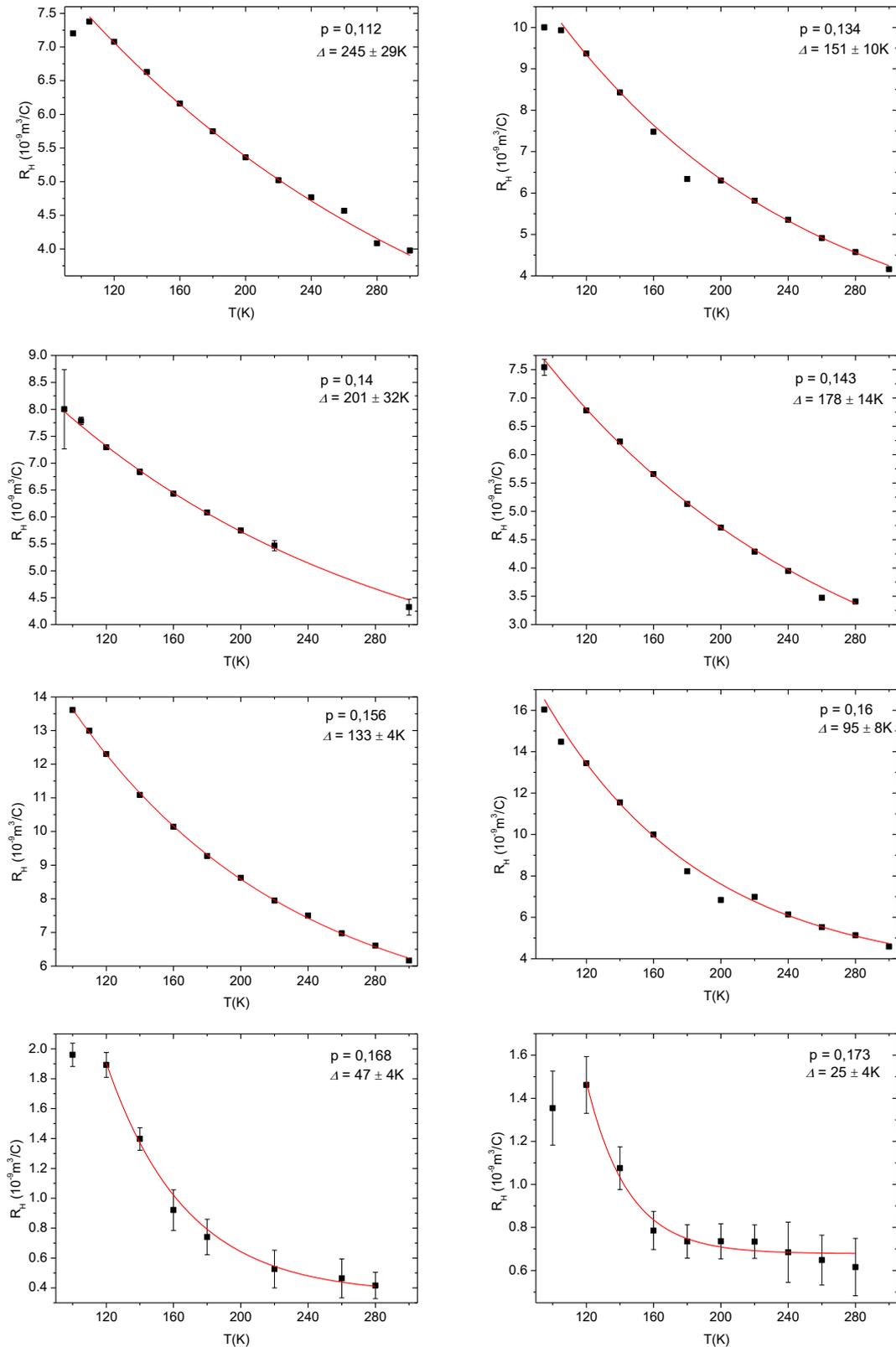


Figura 5.8 – Ajuste dos dados de R_H x T através da Equação (5.2) para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga. A linha vermelha contínua representa o ajuste realizado com a expressão (5.2).

5.3.3 – O Parâmetro Δ em Função da Concentração de Portadores no Bi-2212

A partir do ajuste dos dados experimentais de $R_H \times T$ através da Equação (5.2), exemplificados na Figura 5.8 para várias amostras, foi possível obter o parâmetro Δ para todos os monocristais investigados. A dependência do parâmetro Δ com a concentração de portadores está mostrada na Figura 5.9. A parábola presente nesta figura representa o domo superconductor $T_c \times p$, anteriormente mostrado na Figura 5.1.

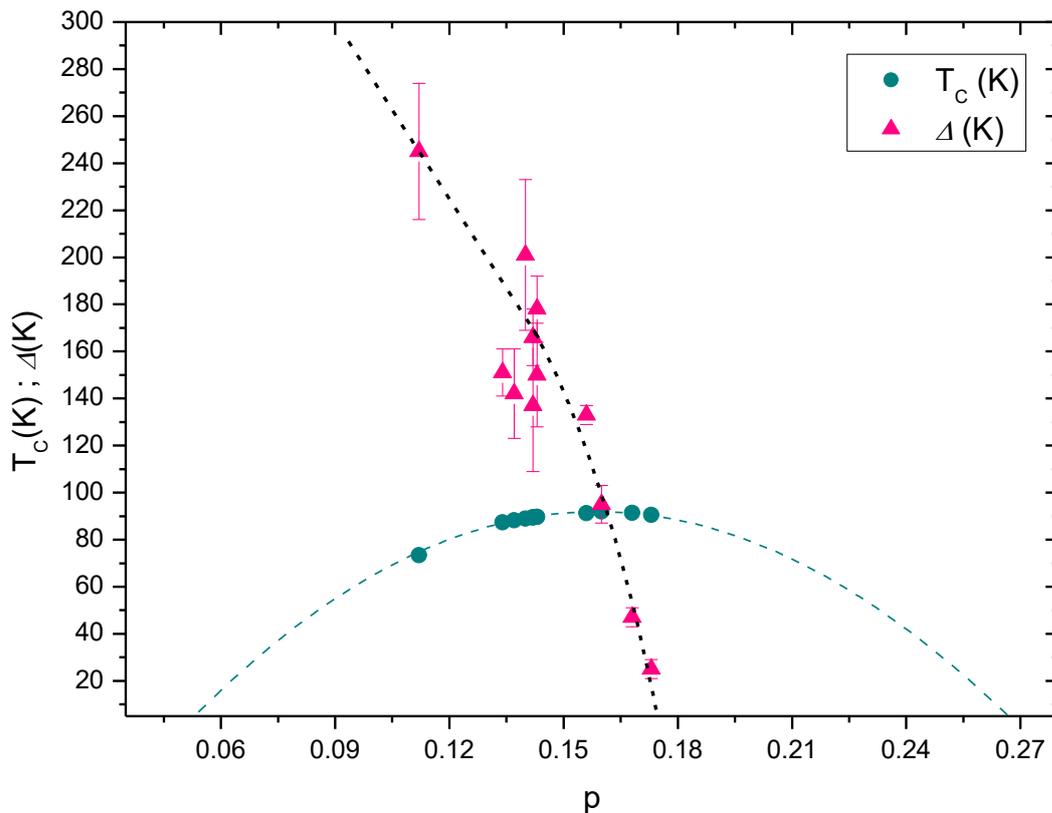


Figura 5.9 – Parâmetro Δ em função da densidade de portadores p para os diferentes monocristais de Bi-2212. A linha pontilhada através dos pontos experimentais é um guia para os olhos. O domo superconductor $T_c \times p$ representado pela parábola dada pela Equação (4.1) também está representado na figura.

Como pode ser visto na Figura 5.9, Δ é um parâmetro característico cuja dependência com a densidade de portadores reproduz a temperatura característica do pseudogap $T^*(p)$. Os valores obtidos para Δ em função de p são integralmente

consistentes com os reportados na literatura para $T^*(p)$, e que foram obtidos através de diferentes técnicas experimentais [4,62,65].

O resultado da Figura 5.9 sugere fortemente que o parâmetro de “cut-off” $\Delta(p)$ representa a linha do pseudogap no sistema Bi-2212. Esta interpretação mostra que a controvertida e até agora inexplicada dependência em temperatura do coeficiente Hall nos cupratos supercondutores é inteiramente devido ao fenômeno do pseudogap. Em outros termos, em lugar de se manifestar através de uma anomalia identificável em uma dada temperatura T^* , como se verifica em variadas propriedades dos cupratos supercondutores, no caso do efeito Hall, o pseudogap determina a escala de dependência do coeficiente Hall com a temperatura em um longo intervalo de temperaturas, que se estende desde T_c até, pelo menos, a temperatura ambiente.

Observa-se na Figura 5.9 que o ponto correspondente à dopagem ótima, $p = 0,16$, marca o cruzamento da linha de pseudogap com o domo supercondutor. Ademais, a linha de pseudogap adentra o domo supercondutor para as concentrações de $p = 0,168$ e $p = 0,173$, correspondentes ao regime de sobredopagem, com $T^* = 47$ K e $T^* = 25$ K, respectivamente. Este fato indica, que o pseudogap, provavelmente, se fecha para uma concentração de portadores $p \approx 0,18$ levantando a possibilidade de existência de um ponto crítico quântico nesta concentração de portadores de carga.

5.3.4 – Comparação das Linhas de Pseudogap Obtidas com Resultados de Susceptibilidade Magnética e Efeito Hall

Apesar do diagrama apresentado na Figura 4.9 da seção 4.2.1.4 ter sido obtido através dos dados experimentais de susceptibilidade magnética e o apresentado na Figura 5.9 através dos dados de efeito Hall, estes coincidem e se complementam, uma vez que a densidade de portadores neste capítulo ficou limitada a concentrações próximas ao regime ótimo de dopagens enquanto que no capítulo 4, amostras no regime de forte subdopagem foram estudadas.

A Figura 5.10 mostra os resultados obtidos para a linha do pseudogap através de medidas de susceptibilidade magnética, apresentados no Capítulo 4, em conjunto com os dados experimentais obtidos para Δ . As temperaturas, T_m representam estimativas para T^* obtidas a partir dos dados de magnetorresistência as quais serão apresentados e discutidos na seção 5.4.2.

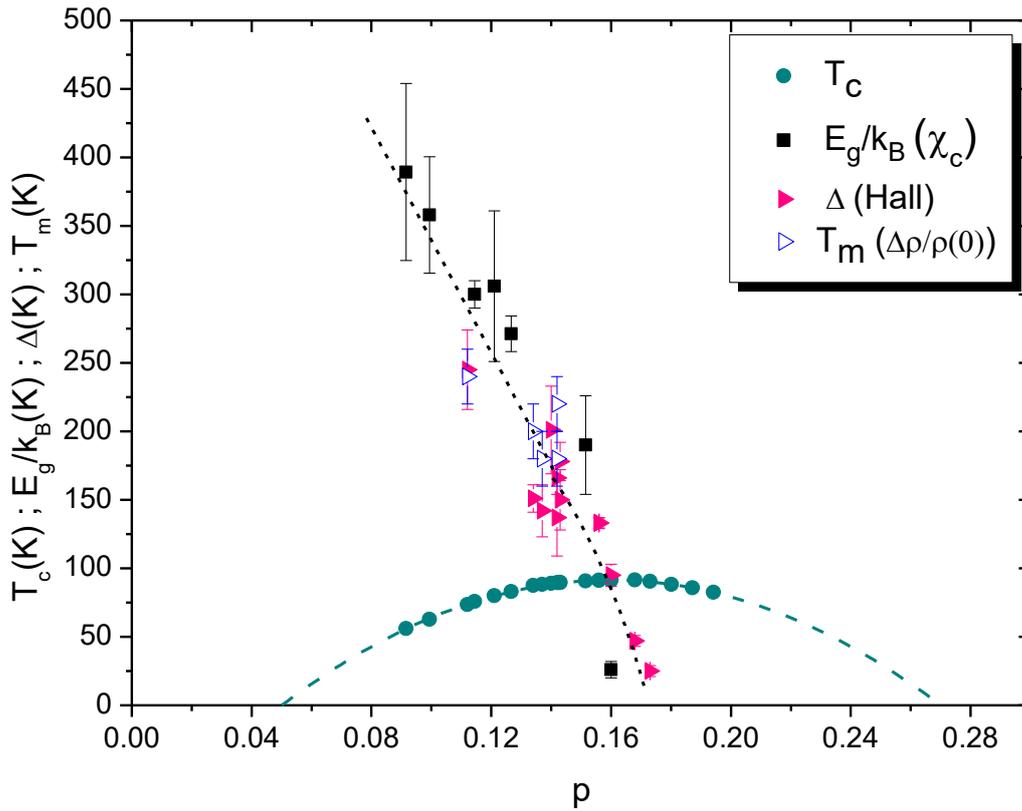


Figura 5.10 – Resultados para a temperatura crítica $T_c(p)$ e para as temperaturas de pseudogap, $T^* = E_g(p)/k_B$, $T^* = \Delta(p)$ e $T^* = T_m$, para os monocristais de Bi-2212. Os valores para $E_g(p)/k_B$ foram obtidos do ajuste dos dados experimentais de $\chi(p)$ à Equação 4.6. Os valores para Δ foram obtidos do ajuste dos dados experimentais de $R_H \times T$ à Equação (5.2). A temperatura T_m foi obtida através dos dados de magnetorresistência. A linha pontilhada através dos pontos experimentais para a linha de pseudogap $T^*(p)$ obtidos neste trabalho é um guia para os olhos. A linha tracejada através dos pontos, $T_c(p)$, definindo o domo supercondutor, é dada pela Equação (4.1).

5.3.5 – Comparação dos Resultados de Efeito Hall Obtidos no Bi-2212 e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Um estudo sistemático de efeito Hall na fase normal de filmes finos e monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) foi realizado em amostras com diferentes concentrações de portadores de carga. Neste estudo, o coeficiente Hall total também foi analisado com base na Equação (5.2). O ajuste dos dados experimentais a esta equação permitiu a obtenção dos parâmetros R_0 , A e Δ aplicando o mesmo procedimento usado nesta Tese. A Figura 5.11 mostra a dependência de Δ com a densidade de portadores

para os filmes finos e monocristais de YBCO tal como reportado na referência [105]. O domo supercondutor está ilustrado na figura pela linha contínua [105].

Como pode ser visto na Figura 5.11, a linha pontilhada, que é interpretada como a linha de pseudogap, $T^*(p)$, delimita o regime de pseudogap. Uma característica marcante presente nesta figura é o cruzamento da linha de pseudogap com o domo supercondutor nas proximidades da concentração ótima de portadores. Além disso, $T^*(p)$ subsiste dentro do domo.

Os resultados obtidos para o parâmetro Δ para os filmes finos e monocristais de YBCO são consistentes com os reportados na literatura para $T^*(p)$ [105] neste sistema. Além disso, o diagrama apresentado na Figura 5.11 é qualitativamente semelhante ao obtido nesta Tese mostrado na Figura 5.10, corroborando a hipótese de que a temperatura de corte $\Delta(p)$ de fato representa o limite superior da região de pseudogap no cupratos supercondutores.

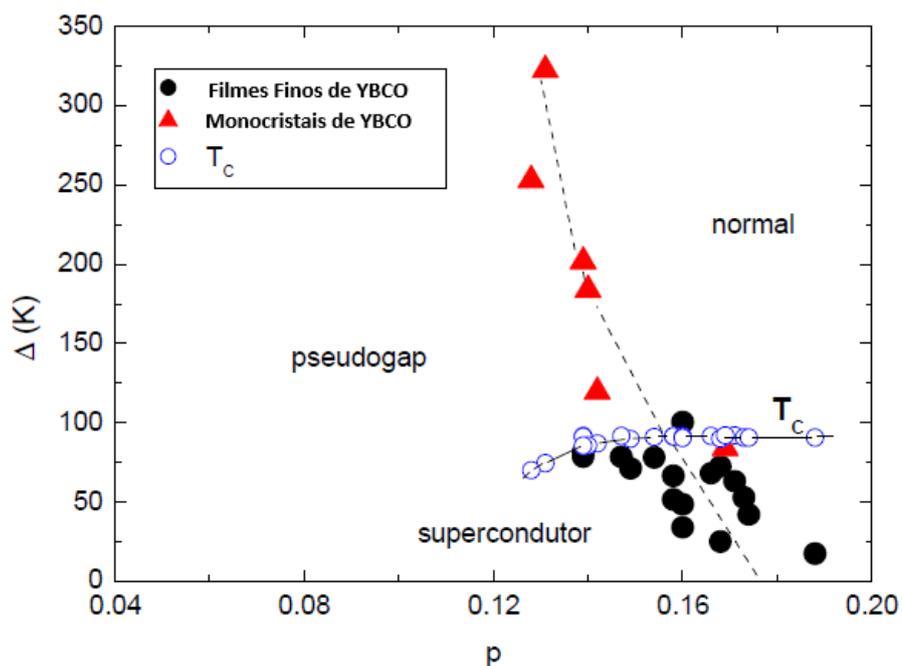


Figura 5.11 – Parâmetro Δ em função da concentração de portadores, p , para filmes finos e monocristais de YBCO. A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos. A linha $T_c(p)$ que representa o domo supercondutor também é mostrada [Adaptado da referência 105].

Os diagramas apresentados pelas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 não podem ser interpretados com base no cenário de pré- formação de pares de Cooper na fase normal,

conforme discussão do Capítulo 2, uma vez que a linha de pseudogap entra no domo supercondutor, reforçando a idéia de que a supercondutividade e o fenômeno do pseudogap tem origens distintas. Além disso, tanto a linha de pseudogap obtida para os monocristais de Bi-2212 quanto à obtida para os filmes finos e monocristais de YBCO são compatíveis com a hipótese de existência de um ponto crítico quântico em $p \approx 0,18$ [105].

5.3.6 – O Parâmetro A em Função da Concentração de Portadores no Bi-2212

Os ajustes do comportamento experimental do coeficiente Hall total com a densidade de portadores também conduz à determinação dos parâmetros A e R_0 da expressão (5.2). A determinação e análise da variação destes parâmetros é importante para a validação da interpretação dos dados com base nesta expressão.

A Figura 5.12 mostra o comportamento da amplitude A em função de p obtido através do ajuste dos dados experimentais do coeficiente Hall total em função da temperatura com a Equação 5.2.

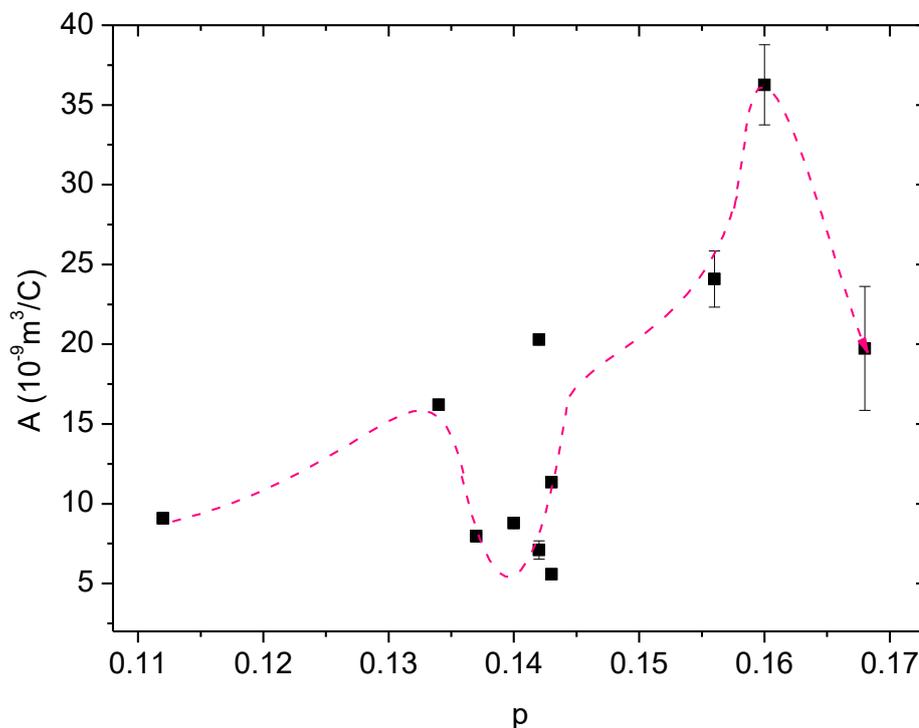


Figura 5.12 – Valores de A em função de p obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de $R_H \times T$ para todos os monocristais de Bi-2212 estudados com diferentes concentrações de portadores de carga. A linha tracejada é um guia para os olhos.

Como pode ser visto na Figura 5.12, o parâmetro A se mantém positivo para toda a concentração de portadores estudada, apresenta um mínimo marcante em $p \approx 0,14$ e um máximo próximo à concentração ótima de portadores, $p = 0,16$. Embora a variação do parâmetro A com a densidade p seja complexa, é importante notar que um comportamento qualitativamente semelhante é reportado no estudo realizado em amostras monocristalinas e filmes finos de YBCO, tal como mostra a Figura 5.13 [105]. Em particular, o mínimo do valor de A para a concentração de portadores $p \approx 0,14$ e o máximo para $p \approx 0,16$ ocorre para os dois sistemas. Com isso, os mecanismos responsáveis pela forte dependência do parâmetro A com p nos monocristais de Bi-2212 parece ser o mesmo para as amostras de YBCO.

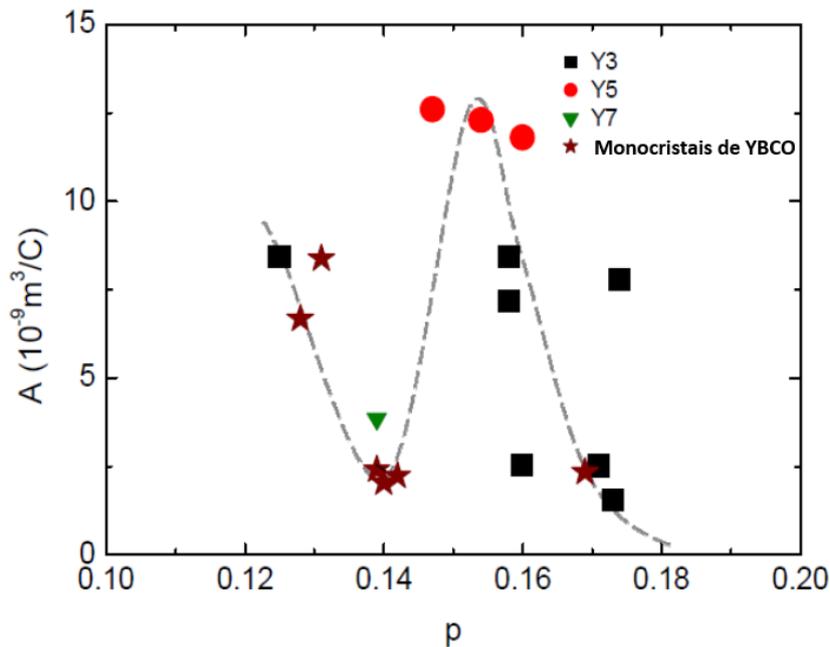


Figura 5.13 – Valores de A em função de p obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de $R_H \times T$ os filmes finos e monocristais de YBCO com diferentes concentrações de portadores de carga [Adaptado da referência 105].

5.3.7 – O Coeficiente R_0 e a Densidade de Portadores de Carga no Bi-2212

A Figura 5.14 ilustra o comportamento do parâmetro R_0 , obtido dos ajustes com a expressão (5.2), em função da concentração de portadores de carga para todos os monocristais de Bi-2212 estudados neste capítulo.

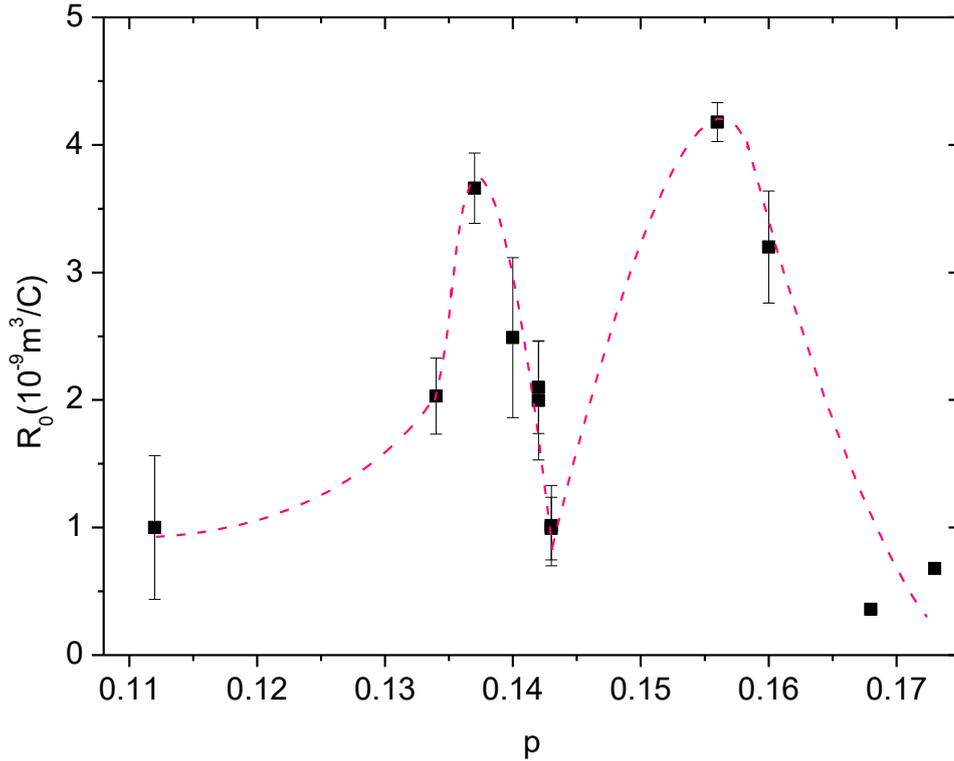


Figura 5.14 – Valores de R_0 em função de p obtidos a partir do ajuste da Equação (5.2) aos dados experimentais de $R_H \times T$ para todos os monocristais de Bi-2212 estudados. A linha tracejada é um guia para os olhos.

A interpretação mais simples para este parâmetro é supor que ele deve-se ao efeito Hall ordinário. Assim, R_0 seria o coeficiente Hall ordinário. Supondo válido o modelo de condução por uma banda, conforme discutido no capítulo 1, o coeficiente Hall ordinário relaciona-se à densidade e sinal dos portadores segundo

$$R_0 = \frac{1}{nq} . \quad (5.3)$$

Onde n é a densidade total de portadores de carga e $q = \pm e$, onde e é o quantum de carga. Logo, se $R_0 < 0$ a condução é feita por elétrons e se $R_0 > 0$ a condução é feita por lacunas.

Pode-se observar na Figura 5.14 que o coeficiente Hall ordinário se mantém positivo para todas as concentrações de portadores estudadas. Este fato indica que a condução em amostras monocristalinas de Bi-2212 é feita predominantemente por portadores do tipo lacuna, tanto no regime de subdopagem quanto no de sobredopagem.

Para a amostra no nível de dopagem ótima, tem-se $R_0 \approx 3 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$. Fazendo-se uso da expressão (5.3), calcula-se uma densidade total de portadores $n \approx 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Esta estimativa para a densidade de portadores está qualitativamente de acordo com valores reportados na literatura para o sistema Bi-2212 [106]. Tal fato reforça a validade da interpretação de R_0 como sendo o coeficiente relacionado ao efeito Hall ordinário no Bi-2212.

Como pode ser visto na Figura 5.14, R_0 apresenta uma forte dependência com a concentração de portadores de carga, apresentando um mínimo para $p \approx 0,14$ coincidentemente com o comportamento mostrado pelo parâmetro A . Este fato indica, forte sensibilidade da estrutura de bandas eletrônicas com a concentração de portadores de carga. Por outro lado, este fato também indica que o modelo de condução por banda única pode não ser perfeitamente adequado para descrever a condução eletrônica no Bi-2212. De fato, se o modelo fosse válido, esperar-se-ia um aumento contínuo de R_0 com a diminuição da dopagem p .

Nota-se também que a variação de R_0 com p no sistema Bi-2212 é qualitativamente semelhante aos resultados reportados por Sobocinski [105] para os monocristais e filmes finos de YBCO, mostrados na Figura 5.15.

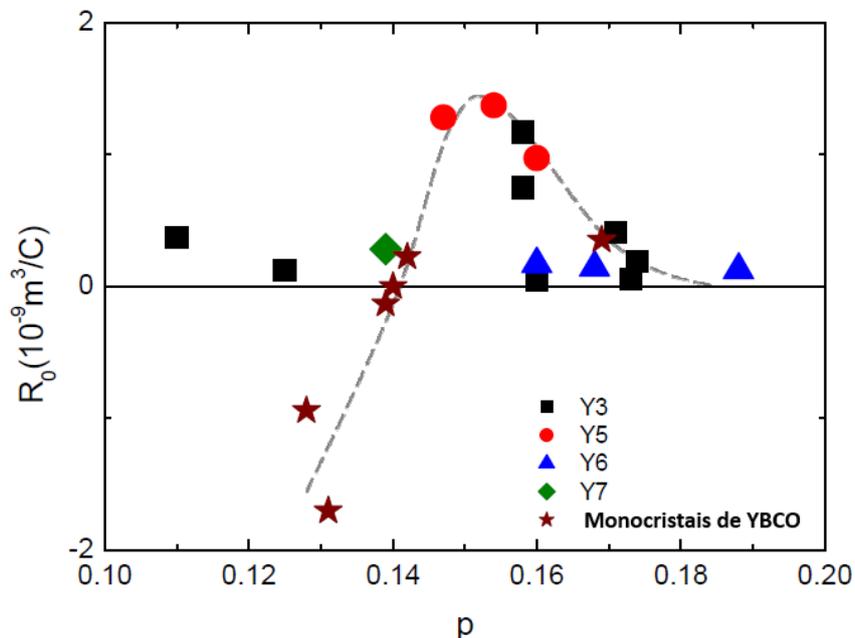


Figura 5.15 – Valores de R_0 em função de p obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais de $R_H \times T$ os filmes finos e monocristais de YBCO com diferentes concentrações de portadores de carga [Adaptado da referência 105].

Conforme a Figura 5.15, no YBCO R_0 apresenta valores negativos para as amostras que se encontram no regime subdopado, mudando de sinal ao passar pela concentração de portadores $p = 0,14$. À medida que a concentração de portadores aumenta a magnitude de R_0 cresce até $p \approx 0,15$ e volta a diminuir com o aumento de p . A mudança de sinal do coeficiente R_0 com p no sistema YBCO pode estar relacionada com uma reconstrução da superfície de Fermi cuja ocorrência tem sido relatada para essa concentração em amostras de YBCO [70]. A existência de tal fenômeno de reconstrução de superfície de Fermi do YBCO em $p \cong 0,14$ tem sido confirmada em trabalhos recentes que o associam com a estabilização de ondas de densidade de carga (CDW) [69,70].

Nos monocristais de Bi-2212, o coeficiente R_0 mantém-se positivo para todas as amostras investigadas, como mostra a Figura 5.14. Entretanto, sua dependência com a concentração de portadores é semelhante à apresentada pelo sistema YBCO, com a presença de um máximo para $p \approx 0,16$. A concentração de p para qual ocorre o mínimo em R_0 nos monocristais de Bi-2212 é coincidente com o valor na qual ocorre a mudança de sinal em R_0 para as amostras de YBCO. Portanto o comportamento de R_0 assinala a possível ocorrência de uma reconstrução parcial da superfície de Fermi também para as amostras de Bi-2212, sugerindo que tal fenômeno é uma característica geral dos cupratos supercondutores.

5.3.8 – *Análise do Coeficiente Hall no Bi-2212*

Os resultados apresentados nas seções anteriores foram obtidos através do ajuste das curvas experimentais do coeficiente Hall total em função da concentração de portadores de carga utilizando a Equação (5.2). Esta expressão é composta por um termo constante, que é compatível com o coeficiente Hall ordinário, e um termo que decresce exponencialmente com a temperatura que, segundo se propõe neste trabalho, pode ser interpretado como uma contribuição anômala.

Na presença de um termo anômalo, é usual escrever a resistividade Hall total na seguinte forma:

$$\rho_{xy} = R_0 B + R_S \mu_0 M . \quad (5.4)$$

O primeiro termo da Equação (5.4) corresponde ao coeficiente Hall ordinário, enquanto que o segundo termo refere-se à contribuição anômala, sendo R_S o coeficiente Hall anômalo e M a magnetização.

Os cupratos supercondutores são sistemas paramagnéticos na fase normal. Portanto, sua magnetização é induzida pelo campo aplicado e pode-se escrever

$$M = \chi H, \quad (5.5)$$

onde χ é a susceptibilidade magnética e H é a intensidade do campo magnético, ou seja,

$$H = \frac{B}{\mu_0}, \quad (5.6)$$

onde B é a indução magnética aplicada e μ_0 é a permeabilidade de vácuo. Substituindo-se as Equações (5.5) e (5.6) na expressão (5.4), obtém-se

$$\rho_{xy} = (R_0 + R_S \chi) \mu_0 H. \quad (5.7)$$

Este resultado mostra que a resistividade Hall total é linear com o campo magnético aplicado, embora há a presença de um termo anômalo. Claramente, a linearidade entre ρ_H e o campo aplicado é compatível com as observações experimentais das Figuras 5.4 e 5.5 e com os demais resultados similares obtidos para todas as amostras estudadas do sistema Bi-2212.

Comparando-se a Equação (5.7) com a definição (5.1), obtém-se

$$R_H = R_0 + R_S \chi \quad (5.8)$$

Fazendo-se uma comparação entre a expressão (5.8) e a expressão (5.2), que descreve empiricamente os resultados experimentais, se obtém

$$R_S \chi = A e^{\frac{-T}{\Delta}}. \quad (5.9)$$

Os resultados discutidos no capítulo 4 mostram que a susceptibilidade de Pauli χ_P , que caracteriza a fase normal dos monocristais estudados de Bi-2212, não é

obviamente compatível com a igualdade (5.9). Os valores extremamente pequenos de χ_p exigiriam que o coeficiente de Hall anômalo exibisse magnitude ordens de grandeza superior aquela normalmente observada em metais ferromagnéticos.

Neste trabalho, propomos que a susceptibilidade relevante na Equação (5.9) tem origem na quiralidade de spin, proposta por H. Kawamura e colaboradores [107] no contexto da física de vidros de spin e outros sistemas que exibem “spin canting”. A quiralidade escalar de spin é definida como [108]

$$K_i = \vec{S}_{i+d_1} \cdot (\vec{S}_i \times \vec{S}_{i+d_2}), \quad (5.10)$$

onde $i+d_1$ e $i+d_2$ denotam dois sítios distintos vizinhos ao sítio i .

Segundo G. Tatara e H. Kawamura [107, 109], a ocorrência de uma quiralidade homogênea na amostra, $K_T = \sum_i K_i$, espontânea ou induzida por campo magnético, é eficaz como mecanismo para geração de efeito Hall anômalo. A ocorrência e relevância deste mecanismo foi demonstrada experimentalmente em estudos do efeito Hall em sistemas magnéticos com “spin canting” [110].

Mais recentemente, a relevância desta “contribuição quiral” ao efeito Hall anômalo tem sido amplamente demonstrada em sistemas magnéticos em que excitações de spin do tipo skyrmions estão presentes [111]. Neste contexto, a contribuição quiral tem sido também chamada de “efeito Hall topológico”, em razão do caráter topológico dos skyrmions.

Segundo esta idéia, o termo anômalo ao efeito Hall depende de uma quiralidade global que é expressa como [112]

$$\chi_T M = \vec{H} \cdot (\vec{S}_j \times \vec{S}_k). \quad (5.11)$$

Portanto, a contribuição quiral acopla-se aos graus de liberdade transversais de magnetização, contrastando com os mecanismos convencionais ao efeito Hall anômalo (skew-scattering, side-jump, Karplus-Luttinger) que se acoplam a M_z .

Um aspecto crucial para a ocorrência da contribuição quiral ao efeito Hall é a presença de spins locais. Claramente, na fase normal dos cupratos supercondutores, não se verifica contribuição do tipo Curie-Weiss à susceptibilidade. Portanto, spins locais somente poderiam existir enquanto flutuações. Há muitas evidências experimentais da

existência de correlações magnéticas em diversos cupratos supercondutores, incluindo medidas da razão de relaxação spin-rede por NMR [3], espalhamento inelástico de nêutrons [113], difração elástica de nêutrons polarizados [114], efeito Kerr [115] e outros. Tais observações ocorrem em escalas de tempo de 10^{-8} s – 10^{-7} s.

Tal escala temporal é muitas ordens de grandeza maior que o tempo de relaxação em experiências de transporte elétrico ($\tau \approx 10^{-13}$ – 10^{-15} s). Portanto, tais flutuações magnéticas correlacionadas poderiam ser detectáveis em medidas de propriedades de magnetotransporte e poderiam contribuir para o efeito Hall anômalo, tal como proposto na presente Tese.

As medidas de espalhamento de nêutrons polarizados [8] são interpretadas segundo um cenário em que um ordenamento do tipo antiferromagnético ocorre, mas é limitado ao volume de uma cela unitária. O magnetismo resultaria de correntes espontâneas intra-cela unitária que foram propostos na teoria do pseudogap devido a C. M. Varma [116]. Padrões de correntes intra-cela ilustrados na Figura 5.16 gerariam quebra da simetria por reversão temporal e poderiam estar na origem das correlações antiferromagnéticas observadas.

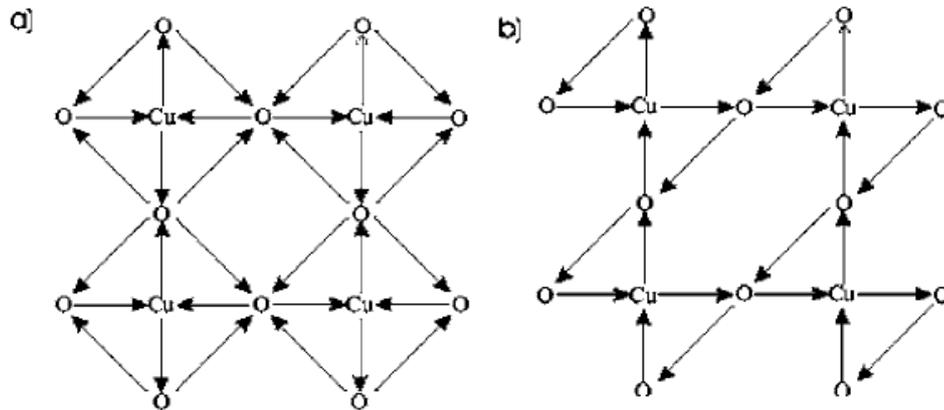


Figura 5.16 – Padrões de corrente na reversão temporal que violam os estados apresentados pelos painéis (a) e (b) [116].

Correntes espontâneas conforme às propostas de C. M. Varma [116] se acoplarão aos spins localizados nos átomos de Cu, dando origem às quiralidades que produzem o efeito Hall anômalo no Bi-2212, bem como nos demais cupratos supercondutores.

Outra possibilidade, proposta na Tese de Sobocinski [105], é a formação de estados ligados virtuais polarizados em spin, associados aos estados 3d do cobre, que geram spins flutuantes. Correlações de curto alcance entre tais estados ligados virtuais dariam origem às quiralidades responsáveis pelo efeito Hall anômalo observado.

Em ambos os cenários, a temperatura de “cut-off”, simbolizada pelo parâmetro Δ , formaria a escala de decaimento para a formação das excitações quirais e o parâmetro A basicamente reproduziria o comportamento de R_S em função de T e de p . Esta interpretação para a linha de pseudogap implica que esta deve ser concebida como uma linha de “crossover”. Para uma dada dopagem p , a formação de quiralidades estáveis na escala de tempo compatível com as medidas experimentais se dá em temperaturas inferiores a $\Delta \equiv T^*$. Esta temperatura cresce à medida em que a densidade de portadores diminui. Tal comportamento é compatível com a estabilização de um estado magneticamente ordenado (antiferromagnético) no regime de dopagem nula, ou aproximadamente nula, bem abaixo do limite inferior de dopagens do domo superconductor. Neste regime, os cupratos supercondutores comportam-se como isolantes de Mott.

Em resumo, o modelo proposto para entendimento do efeito Hall no Bi-2212 e nos cupratos supercondutores em geral, indica que as excitações responsáveis pelo pseudogap são de natureza magnética e não estão relacionadas a pré-formação de pares de Cooper acima da temperatura crítica. Assim, não é surpreendente que a linha de pseudogap atravesse o domo superconductor e subsista em seu interior. Por outro lado, assim como os resultados de susceptibilidade magnética discutidos no capítulo 4, os resultados de Efeito Hall indicam que a linha de pseudogap representa um “crossover” e não uma transição de fase. Possivelmente, por ser um “crossover”, sua identificação do ponto de vista experimental tem sido difícil e imprecisa, além de mostrar uma pequena dependência da técnica utilizada.

5.4 – Magnetorresistência nos Monocristais de Bi-2212 Com Diferentes Concentrações de Portadores de Carga

Medidas de magnetorresistência foram realizadas nos monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga utilizando a metodologia descrita na seção 3.4.1.1 do capítulo 3.

5.4.1 – Magnetorresistência em Função do Campo Magnético Aplicado

A Figura 5.17 mostra as curvas de magnetorresistência em função do campo magnético aplicado em temperaturas fixas no intervalo entre 120 K a 300 K para monocristais de Bi-2212 com diferentes dopagens.

Como pode ser visto na Figura 5.17, o comportamento da magnetorresistência é qualitativamente semelhante para todas as amostras estudadas. A magnitude da magnetorresistência aumenta com a diminuição da temperatura e está de acordo com os valores relatados na literatura para filmes finos de Bi-2212 [28] e também para monocristais de YBCO [29].

Entretanto, a variação da magnetoresistência com o campo parece ser mais significativa para as amostras que se encontram no regime de subdopagem com $p \leq 0,142$. O valor da magnetorresistência para uma indução magnética $\mu_0 H = 9$ T é maior para a amostra que se encontra no regime de mais baixa dopagem com $p = 0,112$ e tende a decrescer a medida que a concentração de portadores de carga aumenta. Para a amostra que se encontra no regime ótimo de dopagem, $p = 0,16$, a magnetorresistência diminui significativamente sua intensidade, mudando de sinal em $T \cong 200$ K, se tornando levemente negativa entre 230 K e 260 K e voltando a se anular nas proximidades da temperatura ambiente.

O forte decréscimo na magnitude da magnetorresistência na dopagem ótima está qualitativamente correlacionada à forte atenuação das excitações magnéticas, tal como estudadas com o efeito Hall e demais técnicas empregadas para a caracterização do pseudogap. Assim, embora de forma indireta e complexa, os resultados da Figura 5.17 parecem indicar que o fenômeno de pseudogap também afeta a magnetorresistência nos cupratos supercondutores. Está claro que o efeito é quantitativamente fraco, o que é admissível dada a natureza das excitações magnéticas quirais, que dependem das componentes transversais da magnetização e são menos eficazes para o espalhamento eletrônico na orientação longitudinal.

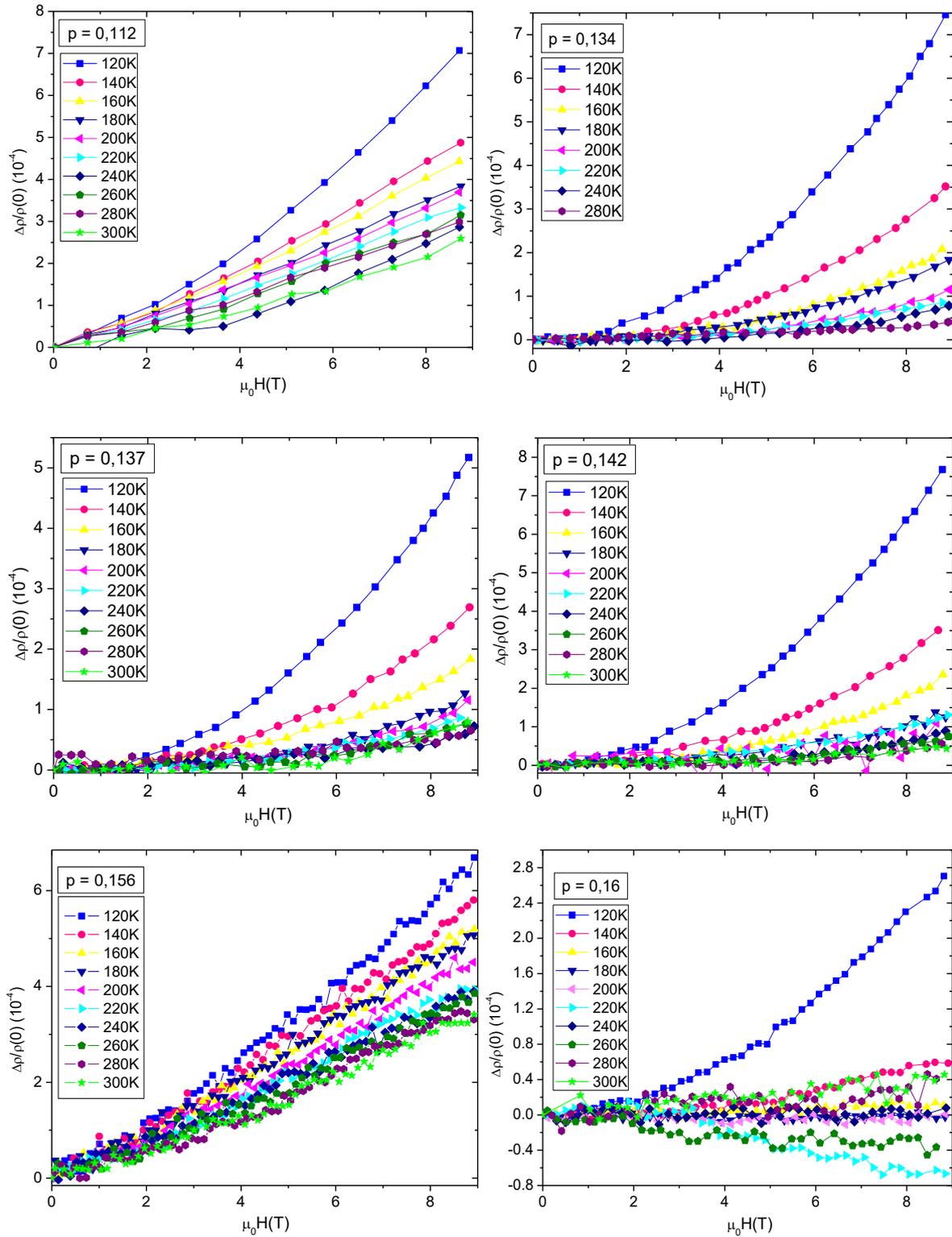


Figura 5.17 – Curvas de magnetorresistência em função do campo aplicado para a faixa de temperaturas entre 120 K e 300 K para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores.

5.4.2 – Magnetorresistência em Função da Temperatura

A dependência da magnetorresistência com a temperatura para um campo magnético fixo de 8 T está ilustrada na Figura 5.18 para diferentes monocristais de Bi-2212.

Como pode ser observado, a intensidade da magnetorresistência diminui acentuadamente com o aumento da temperatura para todas as amostras investigadas. Entretanto, essa diminuição parece saturar em uma temperatura característica assinalada por setas na figura.

No intuito de se obter informações do pseudogap através de medidas de magnetorresistência, utilizou-se o método empregado na referência [28] descrito no capítulo 2. Neste método, os autores consideram o ponto na qual a magnetorresistência se torna aproximadamente constante com a temperatura como aquele em que o pseudogap se abriria, ou seja, T^* .

A temperatura acima da qual a magnetorresistência se torna aproximadamente constante é razoavelmente consistente com as obtidas através dos dados de efeito Hall descritos na seção 5.3.3 para as concentrações de portadores no regime subdopado. Há discrepância significativa para amostras com concentrações próximas ao nível ótimo de dopagem, com $p = 0,156$ e $p = 0,16$. Estes desvios devem-se, possivelmente, à rusticidade da técnica para a obtenção de T^* e a possíveis efeitos de flutuações termodinâmicas, que tendem a afetar a determinação desta temperatura quando esta se aproxima de T_c .

A identificação dos efeitos do pseudogap na magnetorresistência tem sido difícil. Somente um estudo foi realizado até o momento em filmes finos de Bi-2212, em apenas três concentrações de portadores de carga, dois no regime criticamente subdopado e um no regime fortemente sobredopagem utilizando campos magnéticos de 20 T [28]. Os resultados são qualitativamente semelhantes aos mostrados na Figura 5.18.

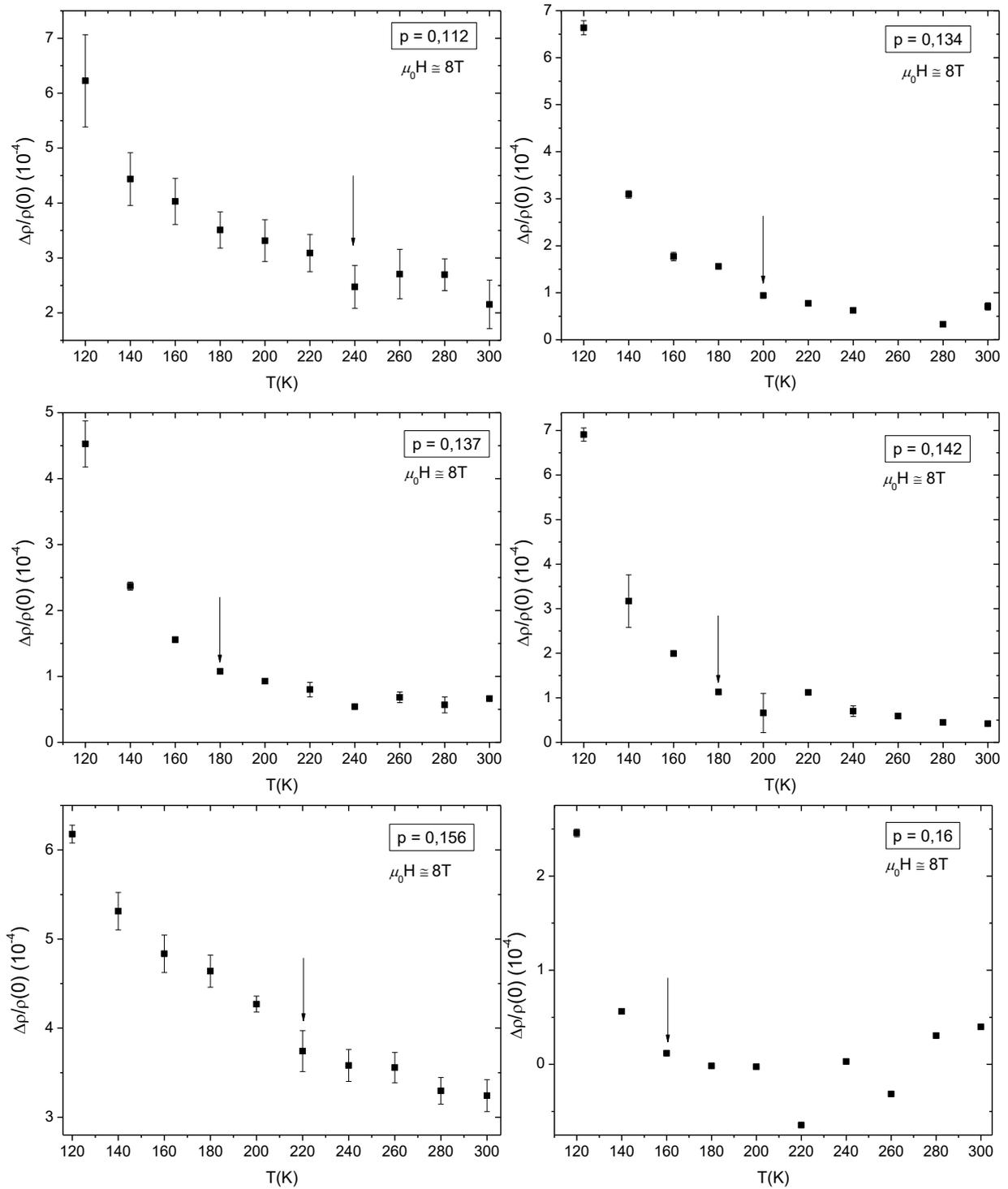


Figura 5.18 – Magnetorresistência em função da temperatura para um campo magnético fixo de 8 T para monocristais de Bi-2212 com diferentes concentração de portadores de carga. As setas assinalam temperaturas características, acima das quais a magnetorresistência se torna aproximadamente constante com T .

5.4.3 – Magnetorresistência em Função da Concentração de Portadores de Carga

O comportamento da magnetorresistência em função da concentração de portadores de carga em um campo fixo de 8 T e para algumas temperaturas representativas está mostrada na Figura 5.19.

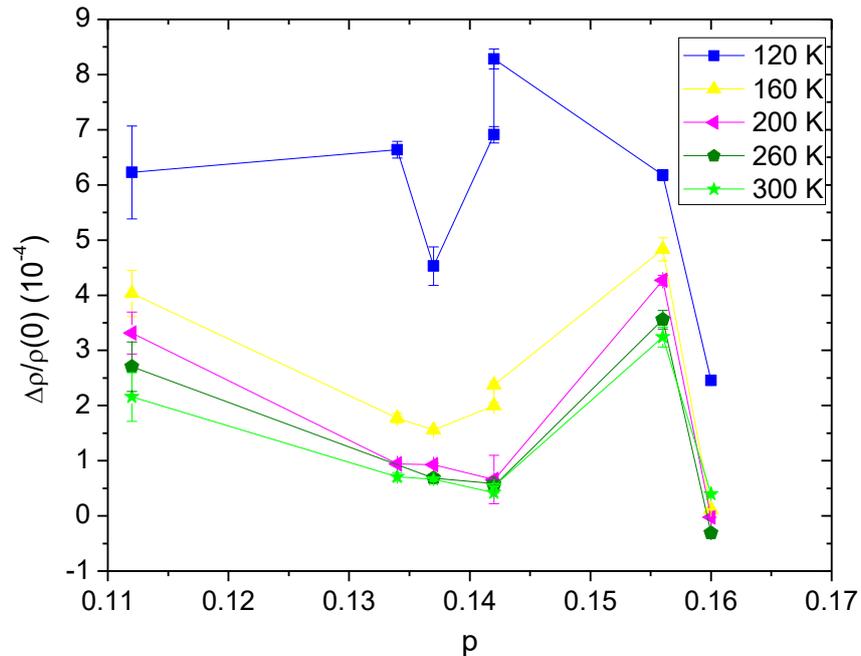


Figura 5.19 – Magnetorresistência em função da concentração de portadores para um campo magnético de 8 T em diferentes temperaturas na fase normal dos monocristais de Bi-2212. A linha unindo os pontos é apenas um guia para os olhos.

Segundo mostra a Figura 5.19, a magnetorresistência apresenta uma forte dependência com a concentração de portadores de carga para toda a faixa de temperaturas estudada. Entretanto, o fato mais surpreendente é que a amplitude da magnetorresistência apresenta um mínimo razoavelmente bem definido para a densidade de portadores $p \approx 0,14$. Duas amostras são medidas nesta mesma concentração de portadores e tal comportamento é observado em ambas. Por outro lado, um máximo local ocorre em $p \approx 0,155$. Parece evidente que tal comportamento é correlacionado ao dos parâmetros R_0 e A obtidos do ajuste da Equação (5.2) às medidas de coeficiente Hall total. Portanto, conclui-se que os mesmos efeitos que afetam estes parâmetros também se refletem nas medidas de magnetotransporte longitudinal.

5.5 – Comentários Finais

As curvas de coeficiente Hall em função da temperatura para todos os monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga foram ajustadas utilizando-se a Equação (5.2). De acordo com esta equação, o efeito Hall total é composto por dois termos, um ordinário e um anômalo. O termo ordinário, R_0 , é independente da temperatura, mas apresenta uma forte dependência com a concentração de portadores de carga como mostra a Figura 5.14. A contribuição anômala ao efeito Hall é fortemente dependente da temperatura apresentando um decaimento exponencial à medida que a temperatura é aumentada. O decréscimo de R_H com a temperatura diminui à medida que a concentração de portadores aumenta tal como discutido no capítulo 2.

A obtenção de informações a respeito do pseudogap extraídas diretamente dos dados experimentais de $R_H \times T$ não é trivial. Porém, o ajuste empregado pela Equação (5.2) permitiu, de forma consistente, a obtenção do parâmetro Δ cuja dependência com a densidade de portadores reproduz a temperatura característica do pseudogap $T^*(p)$. Os valores quantitativos de Δ representados no diagrama da Figura 5.9 estão de acordo com os valores para $T^*(p)$ reportados na literatura e obtidos de outras técnicas experimentais [4,62,65,117,118]. Outro fato relevante é a concordância entre os dados experimentais obtidos a partir dos dados de efeito Hall representados pelo diagrama da Figura 5.9 com os resultados provenientes das medidas de susceptibilidade magnética apresentados na Figura 4.9 do capítulo 4, em conjunto com os valores obtidos para T_m a partir dos dados de magnetorresistência em função da temperatura. Todos estes resultados estão mostrados na Figura 5.10 em um único diagrama.

Na Figura 5.20, juntamos as determinações das temperaturas de pseudogap obtidos dos estudos realizados nesta Tese com diversos resultados reportados na literatura para os sistemas Bi-2212 e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$. A consistência entre os resultados obtidos nesta Tese com os dados existentes na literatura mostram que, sem dúvida, as técnicas e análises utilizadas neste trabalho são eficazes e se reportam ao mesmo fenômeno.

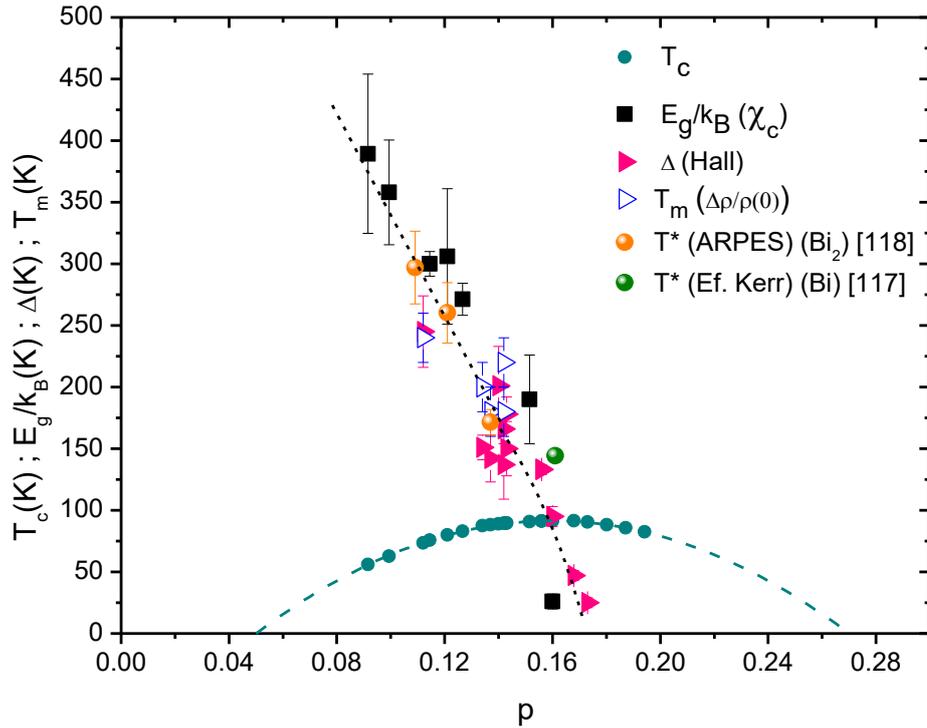


Figura 5.20 – $T_c(p)$, $T^* = E_g(p)/k_B$ e $T^* = \Delta(p)$ para os monocristais de Bi-2212. Os valores para $E_g(p)/k_B$ foram obtidos do ajuste dos dados experimentais de $\chi(p)$ utilizando a Equação 4.6. Enquanto que os valores para Δ foram obtidos do ajuste dos dados experimentais de $R_H \times T$ através da Equação (5.2). Resultados para T^* obtidos de medidas de Efeito Kerr [117] para amostra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Bi) e ARPES para amostras de Bi-2212 (Bi_2) [118]. A linha pontilhada experimental $T_c(p)$ definindo o domo supercondutor também é mostrada.

Na Figura 5.20, a linha de pseudogap T^* atravessa o domo supercondutor e subsiste dentro do domo supercondutor até a concentração de $p \approx 0,18$. Tal resultado sugere que a fase supercondutora e o fenômeno de pseudogap tem origens distintas e se devem a excitações marcadamente diferentes. Com isso, a origem do pseudogap representado pelo diagrama ilustrado na Figura 5.20 não pode ser atribuída à pré-formação de pares de Cooper na fase normal, uma vez que, de acordo com esta teoria, a linha de pseudogap acompanharia o domo supercondutor até o limite superior do regime de sobredopagem.

O diagrama obtido nesta Tese, ilustrado pela Figura 5.10, é qualitativamente semelhante ao reportado para monocristais de YBCO utilizando medidas de espalhamento de nêutrons polarizados [8]. Neste tipo de medidas, excitações magnéticas provenientes da formação de “loops” de corrente nos planos de Cu-O_2 são

observadas. A temperatura na qual um sinal magnético começa a ser detectado, T_{mag} , é próxima a temperatura T^* observada em outras técnicas experimentais [66, 114]. Desta forma, estas observações são consistentes com a hipótese de que há uma contribuição anômala ao efeito Hall, a qual, segundo proposta desta Tese, está associada a quiralidades de spin provenientes de correlações magnéticas dinâmicas.

Capítulo 6 – Densidade de Energia Cinética Supercondutora dos Monocristais de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Os resultados apresentados anteriormente nos capítulos 4 e 5 se restringiram a medidas realizadas na fase normal dos monocristais de Bi-2212 na qual os efeitos do pseudogap são pronunciados. Como discutido anteriormente, a obtenção de informações sobre o pseudogap em regiões próximas ao domo supercondutor se torna difícil devido aos fortes efeitos de flutuações supercondutoras. O estudo dos efeitos do pseudogap na fase supercondutora (dentro do domo) também é difícil, porquanto poucas técnicas experimentais podem ser aplicadas.

No intuito de se obter informações à respeito do pseudogap diretamente de medidas realizadas na fase supercondutora, um estudo da densidade de energia cinética foi realizado. Para isso, medidas de magnetização em função da temperatura com campo magnético no intervalo entre $0,001 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 0,5 \text{ T}$ aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c foram realizadas. Os monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga utilizados para este estudo são os mesmos apresentados no capítulo 4 para o estudo da susceptibilidade magnética na fase normal.

6.1 – Densidade de Energia Cinética Supercondutora

6.1.1 – Regime de Magnetização Reversível

O estudo da energia cinética foi realizado na região reversível da magnetização na fase supercondutora. Como discutido no capítulo 1, a teoria para a densidade de energia cinética induzida por campo em supercondutores do tipo II somente se aplica ao estado de equilíbrio, não contemplando efeitos de energia de pinning. Para definição de região reversível, torna-se necessária a definição da temperatura de irreversibilidade magnética, $T_{irr}(H)$. A temperatura $T_{irr}(H)$ é obtida através da diferença entre as curvas

de magnetização FC e ZFC, $\Delta M(T) = M_{FC}(T) - M_{ZFC}(T)$, e é dada pelo ponto onde os dados de $\Delta M(T)$ abandonam a reta de base zero [11]. A Figura 6.1 mostra um exemplo da aplicação deste método para a obtenção de $T_{irr}(H)$ para a amostra com $p = 0,18$, com campo magnético aplicado de 5 kOe.

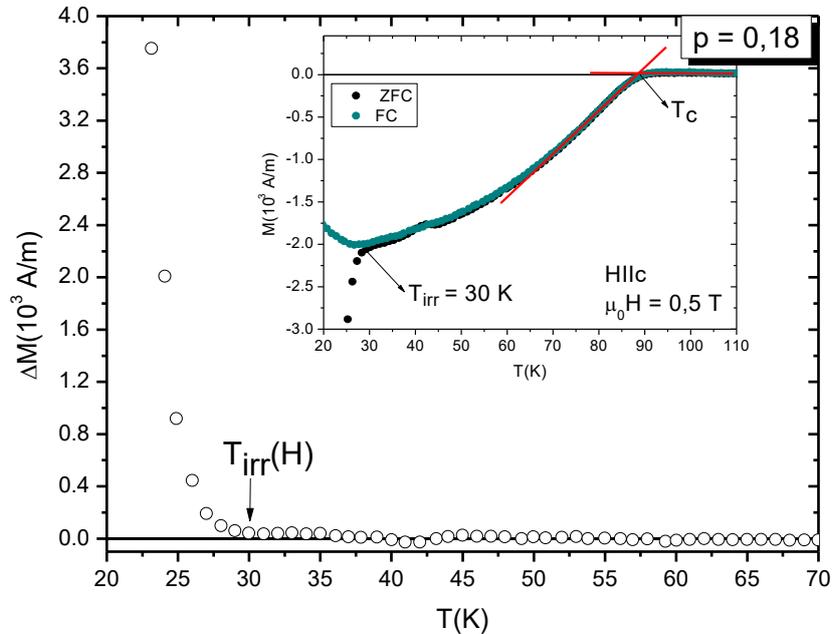


Figura 6.1 – Curva de $\Delta M = M_{FC} - M_{ZFC}$ em função de T para o monocristal de Bi-2212 com $p = 0,18$. A temperatura de irreversibilidade, $T_{irr}(H)$, está indicada na figura por uma seta. A inserção na figura mostra as curvas de magnetização ZFC e FC em função da temperatura e a posição da mesma $T_{irr}(H)$.

Para cada valor de campo magnético aplicado obtém-se um valor para T_{irr} . Com isso, a curva $T_{irr}(H)$ obtida a partir dos dados experimentais quando representada em um diagrama do tipo H versus T define a linha de irreversibilidade magnética, que separa a região reversível da irreversível. A Figura 6.2 mostra um exemplo da linha de irreversibilidades, $T_{irr}(H)$, para a mesma amostra da Figura 6.1, para os valores de campo magnético compreendidos entre 10 Oe e 5000 Oe.

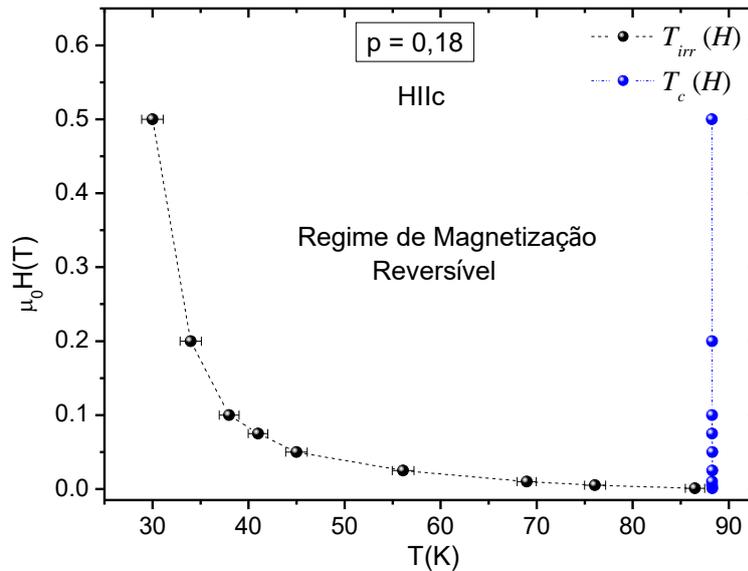


Figura 6.2 – Diagrama H - T para o monocristal de Bi-2212 com $p = 0,18$. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. Na mesma figura está representada a linha $T_c(H)$, onde a temperatura crítica é obtida.

Na Figura 6.2, A linha de irreversibilidade magnética definida pela linha pontilhada separa a fase mista em duas regiões distintas. Abaixo desta linha, os vórtices encontram-se aprisionados e a magnetização é irreversível. Acima da linha de irreversibilidade encontra-se a região reversível, que é a região de interesse no estudo da densidade de energia cinética. A linha $T_{irr}(H)$ foi obtida para todos os monocristais de Bi-2212 estudados.

6.1.2 – Densidade de Energia Cinética

A partir das medidas de magnetização em função da temperatura com campo magnético de $0,001 \text{ T} \leq \mu_0 H \leq 0,5 \text{ T}$ aplicado paralelamente ao eixo cristalográfico c é possível, na região reversível, se obter informações sobre a densidade de energia cinética fazendo-se uso da formulação proposta por Mauro Doria e colaboradores, segundo o qual $E_k = -\vec{M} \cdot \vec{B}$ [36]. A densidade de energia cinética em função da temperatura obtida experimentalmente para três monocristais de Bi-2212 com estados de oxigenação diferentes é apresentada na Figura 6.3.

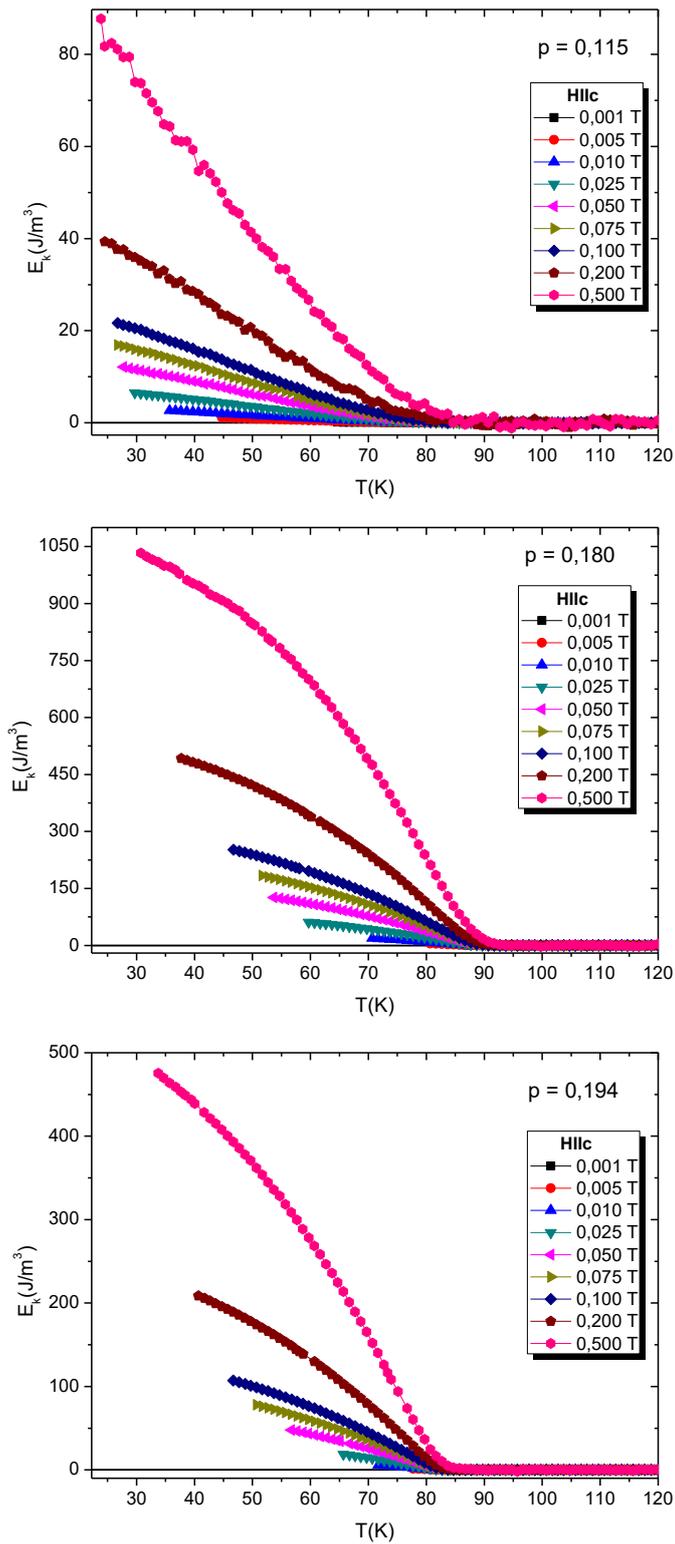


Figura 6.3 – Resultados representativos de energia cinética em função da temperatura para monocristais de Bi-2212 com concentrações de oxigênio correspondentes a $p = 0,115$, $p = 0,18$ e $p = 0,194$.

Na Figura 6.3, é possível se observar que a dependência com a temperatura da densidade de energia cinética é qualitativamente semelhante nos três estados de dopagem representados. A densidade de energia cinética cresce continuamente com o aumento de campo magnético aplicado para uma temperatura fixa e mostra uma tendência à saturação em baixas temperaturas. Porém, do ponto de vista quantitativo, os três resultados diferem significativamente. A magnitude de E_k é maior no caso da amostra com $p = 0,18$, que é próxima a dopagem ótima.

Os resultados da Figura 6.3 também mostram que E_k tende a zero na região em torno da temperatura crítica. Tal comportamento é observado para todos os monocristais estudados, com a densidade de portadores variando entre 0,092 e 0,194.

O comportamento da E_k para diferentes densidades de portadores em função da temperatura normalizada, T/T_c , e sob indução magnética de 0,5 T, é mostrado na Figura 6.4.

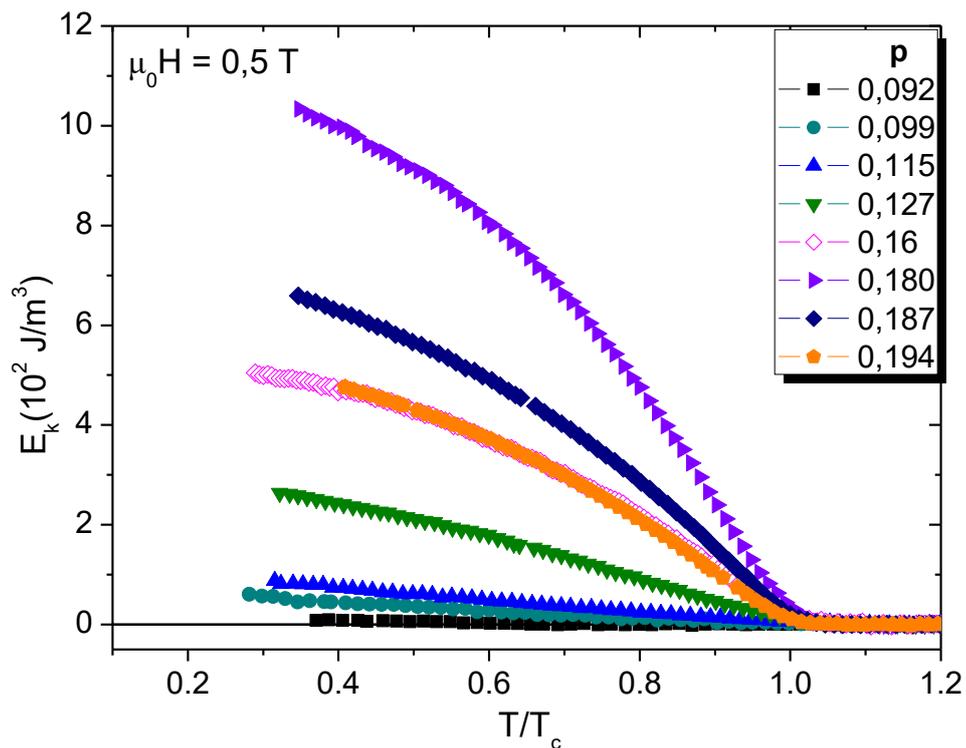


Figura 6.4 – Energia cinética em função de T/T_c para amostras de Bi-2212 com densidades de portadores $0,092 \leq p \leq 0,194$. O campo aplicado está indicado.

Na Figura 6.4, uma diferença no comportamento qualitativo de E_k em função de T/T_c pode ser percebida para as amostras no regime de subdopagem, $p < 0,16$, com

relação às amostras no regime de dopagem ótima e sobredopagem. Enquanto que para amostras no estado de subdopagem, E_k é linear com T em todo intervalo reversível, para as amostras no regime ótimo e sobredopado, as curvas de E_k versus T apresentam curvatura negativa em baixas temperaturas reduzidas.

A densidade de energia cinética extrapola para zero para $T = T_c$ para todas as concentrações de oxigênio e nenhuma contribuição a E_k foi observada acima de T_c contrastando os resultados anteriormente reportados para monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ [34].

A magnitude da densidade de energia cinética, quando representada em função da concentração de portadores para uma temperatura normalizada próxima de T_c ($T/T_c = 0,9$), exibe um pico em $p \approx 0,18$, como mostra a Figura 6.5. Este mesmo tipo de comportamento foi também evidenciado para temperaturas normalizadas menores.

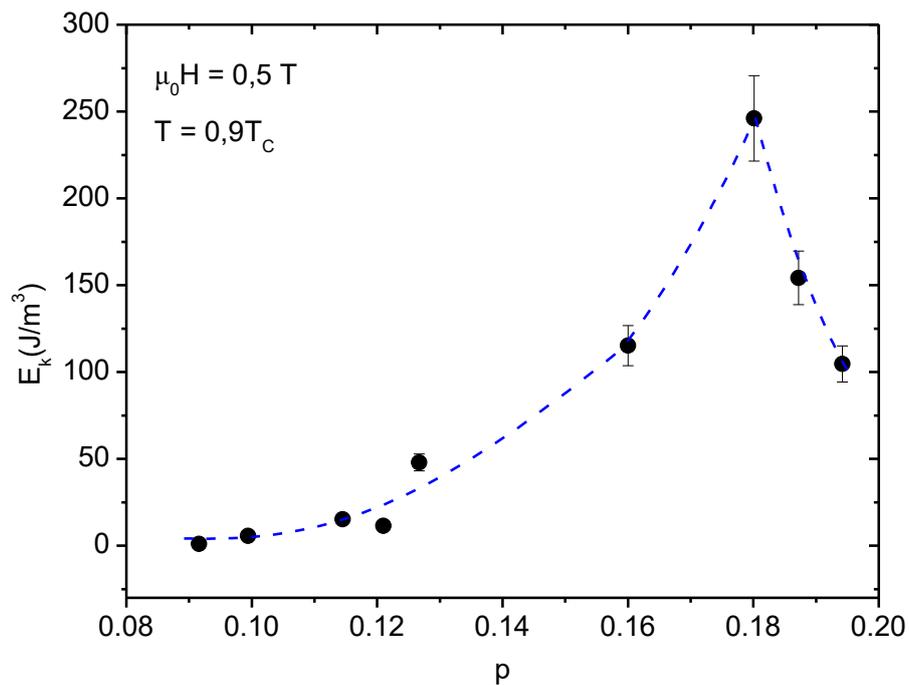


Figura 6.5 – Magnitude da densidade de energia cinética para o Bi-2212 em função da concentração de portadores. Os dados são obtidos para a temperatura $T = 0,9T_c$. A linha pontilhada é um guia para os olhos.

O valor para p na qual ocorre o pico não coincide exatamente com o valor máximo de T_c , o qual corresponde à concentração ótima ($p = 0,16$), tal como mostra a

Figura 4.2. O resultado da Figura 6.5 também mostra que a curva de E_k em função de p não segue a forma do domo supercondutor mostrado na Figura 4.2.

Estudos utilizando medidas de ARPES reportam a existência de duas energias de gap distintas. Um gap se manifesta na região de antinodos na zona de Brillouin e é fortemente dependente da densidade de portadores enquanto que a outra energia de gap, localizada na região de nodos, não depende da concentração de portadores. A energia de gap na região nodal é interpretada como sendo a energia do gap supercondutor e a que ocorre na região de antinodos é caracterizada como sendo resultante da energia de pseudogap [4,119].

Assumindo como válida as observações utilizando medidas de ARPES, a forte dependência da densidade de energia cinética no estado supercondutor com a densidade de portadores mostrada nas Figuras 6.4 e 6.5 não seguem estritamente o comportamento do gap supercondutor e podem também depender de algum fenômeno distinto. Portanto, o comportamento apresentado pela densidade de energia cinética nos monocristais de Bi-2212 pode ser um indício de que algum fenômeno eletrônico distinto coexiste com o estado supercondutor abaixo de T_c .

Além disso, o comportamento observado na densidade de energia cinética em função da concentração de portadores (Figura 6.5) é também semelhante ao comportamento mostrado pela curva de energia de condensação reportada na referência [3]. Neste trabalho, os autores observam um pico na energia de condensação para $p \approx 0,19$ e o associam com o fechamento do pseudogap. Neste contexto, a fase supercondutora e a fase de pseudogap coexistiriam.

6.1.3 – Densidade de Superfluido

Motivados pela possibilidade de se obter mais informações sobre a validade da interpretação proposta na seção anterior, um estudo da densidade de energia cinética em função do campo magnético aplicado foi realizado. Tal como proposto na referência [99, 120], foi assumido que a magnetização dos monocristais de Bi-2212 é bem descrita pela aproximação de London à teoria de Ginzburg-Landau. Tal aproximação é válida no regime de baixos campos magnéticos aplicados onde os vórtices não se sobrepõem significativamente.

A magnetização na aproximação de London é dada por [99]:

$$M(H) = \frac{-\phi_0}{8\mu_0\pi\lambda^2} \ln\left(\frac{\beta_L H_{C2}}{H}\right), \quad (6.1)$$

onde ϕ_0 é o quantum de fluxo magnético, μ_0 é a permeabilidade do vácuo, β_L é um parâmetro de ordem unitária, H_{C2} é o campo crítico superior, H é o campo magnético aplicado e λ é o comprimento de penetração de London. Lembrando que $B = \mu_0(H + M)$ e substituindo na equação da densidade de energia cinética proposta por Dória e colaboradores [36,99], obtém-se:

$$E_k = -M \cdot B = -M[\mu_0(H + M)] = -\mu_0 MH - \mu_0 M^2. \quad (6.2)$$

Substituindo a Equação (6.1) na Equação (6.2), obtém-se a seguinte expressão para a densidade de energia cinética [99]:

$$\frac{E_k(\mu_0 H)}{\mu_0 H} = \frac{\phi_0}{8\pi\mu_0\lambda^2} \ln\left(\frac{\beta_L \mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H}\right) - \left(\frac{\phi_0}{8\pi\lambda^2}\right)^2 \frac{1}{\mu_0^2 H} \left(\ln\frac{\beta_L \mu_0 H_{C2}}{\mu_0 H}\right)^2. \quad (6.3)$$

Os resultados experimentais da densidade de energia em função do campo magnético aplicado para diferentes concentrações de portadores de carga e para a temperatura reduzida $T/T_c = 0,8$ estão ilustrados na Figura 6.6. Nesta figura, a linha contínua representa o ajuste dos dados experimentais de E_k através da Equação (6.3) para cada amostra estudada. As concentrações de portadores de carga estão indicadas na Figura 6.6.

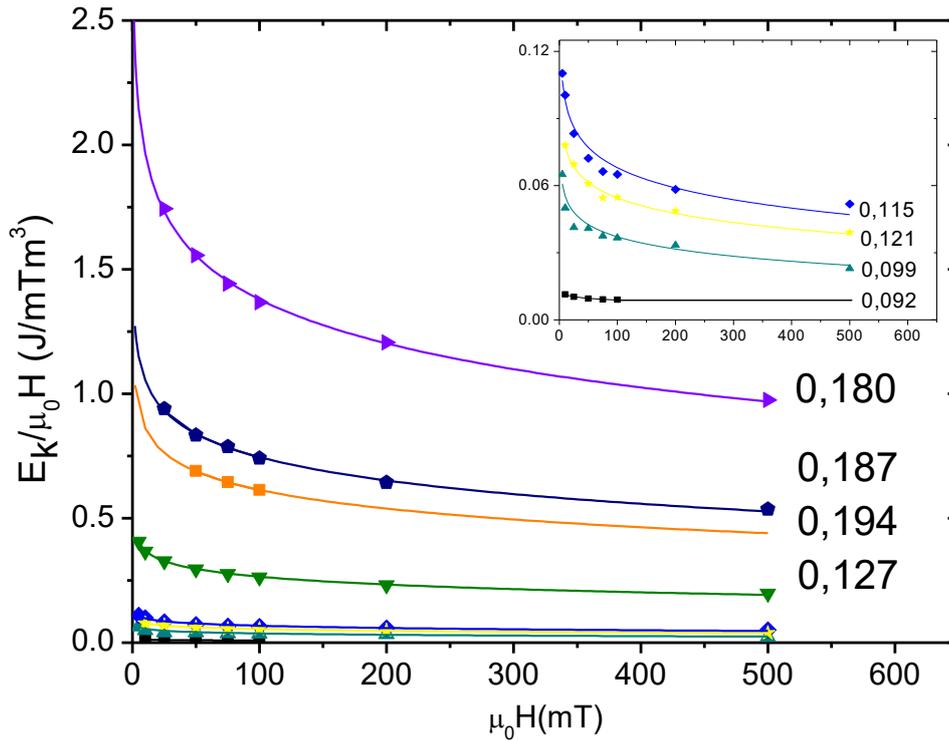


Figura 6.6 – Curvas de $E_k / (\mu_0 H)$ versus $\mu_0 H$ para os monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga, p . Os símbolos representam os dados experimentais e a linha contínua representa o ajuste realizado através da Equação (6.3). Os resultados para as amostras que se encontram no regime de forte subdopagem estão mostrados no inserto da figura.

O ajuste dos dados experimentais de $E_k / (\mu_0 H)$ versus $\mu_0 H$ na Figura 6.6 através da Equação (6.3), para cada uma das temperaturas e campos estudados, permite a obtenção do comprimento de penetração λ para cada concentração de portadores de carga. Os valores obtidos para λ são usados para calcular a densidade de superfluido, ρ_s , da seguinte forma [121]:

$$\rho_s = \frac{m}{2\mu_0 e^2} \frac{1}{\lambda^2}, \quad (6.4)$$

sendo, e a carga do elétron e m sua massa.

Da Equação (6.4), verifica-se que $\rho_s \propto 1/\lambda^2$, supondo que $m/(2\mu_0 e^2) = 1$, o comportamento qualitativo das curvas de ρ_s x p é obtido. A densidade de superfluido

como função da concentração de portadores para as temperaturas reduzidas de $T/T_c = 0,8$ (círculo) e $T/T_c = 0,9$ (diamante) está ilustrada na Figura 6.7.

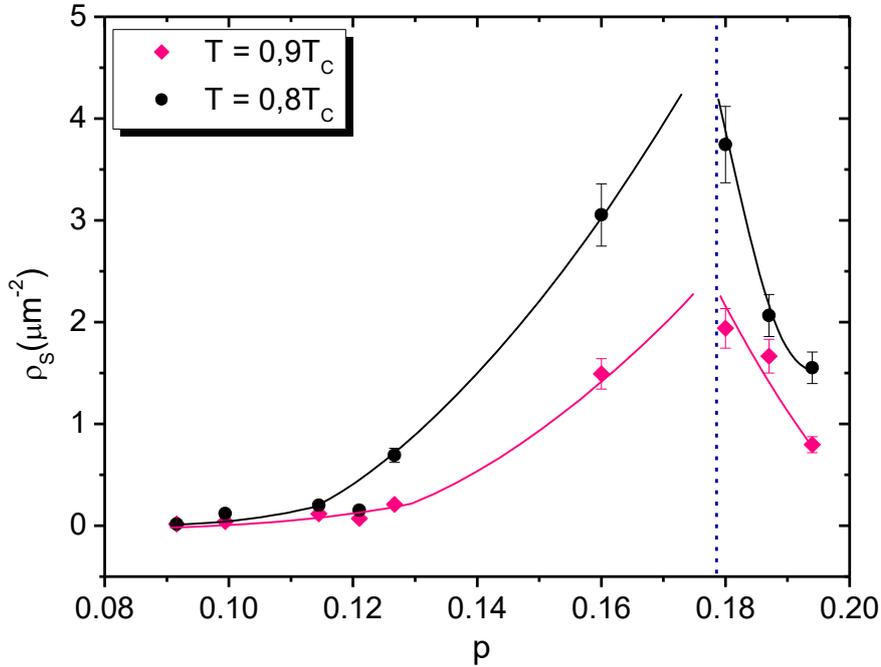


Figura 6.7 – Densidade de superfluido $\rho_s = 1/\lambda^2$ em função da concentração de portadores de carga, p , para temperaturas normalizadas $T/T_c = 0,8$ (círculo) e $T/T_c = 0,9$ (diamante). A linha contínua é apenas um guia para os olhos. A linha pontilhada representa a posição do máximo das curvas de $\rho_s \times p$, em $p \approx 0,18$. No cálculo de ρ_s se supõe que $m/(2\mu_0 e^2) = 1$.

A dependência da densidade de superfluido com a concentração de portadores apresentada na Figura 6.7 é muito semelhante ao observado nas medidas de ARPES da referência [122] e basicamente reproduz o comportamento apresentado por E_k em função de p ilustrado na Figura 6.5.

Por outro lado, a comparação da Figura 4.2, que representa o domo supercondutor, com a Figura 6.7 permite contestar que a série de monocristais de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores estudada nesta Tese viola a lei fenomenológica de Uemura, a qual prevê uma relação linear entre ρ_s e T_c [123]. Desvios à lei fenomenológica de Uemura tem sido observados nas proximidades do regime ótimo de dopagem [123]. C. C. Homes e colaboradores [123] propuseram uma

proporcionalidade do tipo $\rho_s \propto \sigma_{dc} T_c$ (σ_{dc} é a condutividade medida próximo de T_c) como sendo mais apropriada para descrever o comportamento de diversas famílias de cupratos supercondutores do que a lei de Uemura. Porém esta relação também não é obedecida pelos dados da Figura 6.7.

Nota-se que o máximo de ρ_s e E_k em função de p para $p \approx 0,18$, apresentados nas Figuras 6.5 e 6.7, é consistente com os resultados obtidos através de medidas de calor específico para a energia de condensação para $p \approx 0,19$ em amostras de $Y_{0.8}Ca_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [3]. Com isso, a direta proporcionalidade entre ρ_s e E_k e sua dependência com a dopagem seria um indicativo de que um aumento acentuado na densidade de supercorrentes ocorre para $p = 0.18$. Esta conclusão está de acordo com o fato de que este mesmo máximo está presente na densidade de estados de outros cupratos supercondutores de alta temperatura, como proposto na referência [124] com base em resultados experimentais. A coincidência qualitativa no comportamento da densidade de energia cinética, entropia [122], densidade de superfluido [124] e densidade de estados [124] com a concentração de portadores no Bi-2212 e outros cupratos supercondutores são de fato notáveis. Todos esses resultados são compatíveis com a existência de uma singularidade de van-Hove na densidade de estados (vHs) em amostras levemente sobredopadas. Esta singularidade é interpretada como sendo causada pelo fechamento do pseudogap em um ponto crítico quântico (QCP), o qual pode ocorrer em um regime de ligeira sobredopagem [3,124].

Portanto, o pico observado para $p \approx 0,18$ nas curvas de $E_k \times p$ (Figura 6.5) e $\rho_s \times p$ (Figura 6.7) sugere que a densidade de energia cinética e a densidade de superfluido estão de algum modo relacionadas com a ocorrência do pseudogap.

6.1.4 – Energia do Pseudogap

Como discutido anteriormente, a ocorrência de dois gaps em regiões distintas da zona de Brillouin é conhecida. Através de um estudo recente utilizando medidas de ARPES realizado em amostras de Bi-2212 com diferentes concentrações de portadores de carga foi possível estimar essas duas energias de gap. Neste mesmo estudo, o gap supercondutor que ocorre na região nodal da zona de Brillouin se mostrou praticamente

independente da concentração de portadores enquanto que a energia de pseudogap, que ocorre na região de antinodal, apresenta uma forte dependência com a concentração de portadores de carga. Além disso, para o sistema Bi-2212 foi encontrada empiricamente uma relação entre a energia de gap denominada por Δ_N e a energia de pseudogap definida por Δ^* da seguinte forma [125]:

$$\Delta^* \propto \frac{\Delta_N}{\sqrt{\rho_S}}, \quad (6.4)$$

onde $\Delta_N = 4,25k_B T_C$ [125]. O quociente $\Delta_N / \sqrt{\rho_S}$ estimado dos nossos dados experimentais é apresentado em função da concentração de portadores de carga na Figura 6.8. Assumindo válida a Equação (6.4), o mínimo na curva de $\Delta_N / \sqrt{\rho_S}$ observado para $p = 0,18$ pode ser interpretado como consequência de um mínimo na energia de pseudogap. Esta interpretação é consistente com o máximo na densidade de supercorrentes para o mesmo valor de p na Figura 6.7. Com isso, o resultado presente na Figura 6.8, reforça a idéia de que a densidade de energia cinética no estado supercondutor está relacionada com o enfraquecimento das excitações que dão origem ao fenômeno do pseudogap.

Notamos que comportamentos semelhantes aos apresentados pelas curvas de $\rho_S \times p$ (Figura 6.7) e $\Delta_N / \sqrt{\rho_S} \times p$ (Figura 6.8) são reportados no estudo da referência [124].

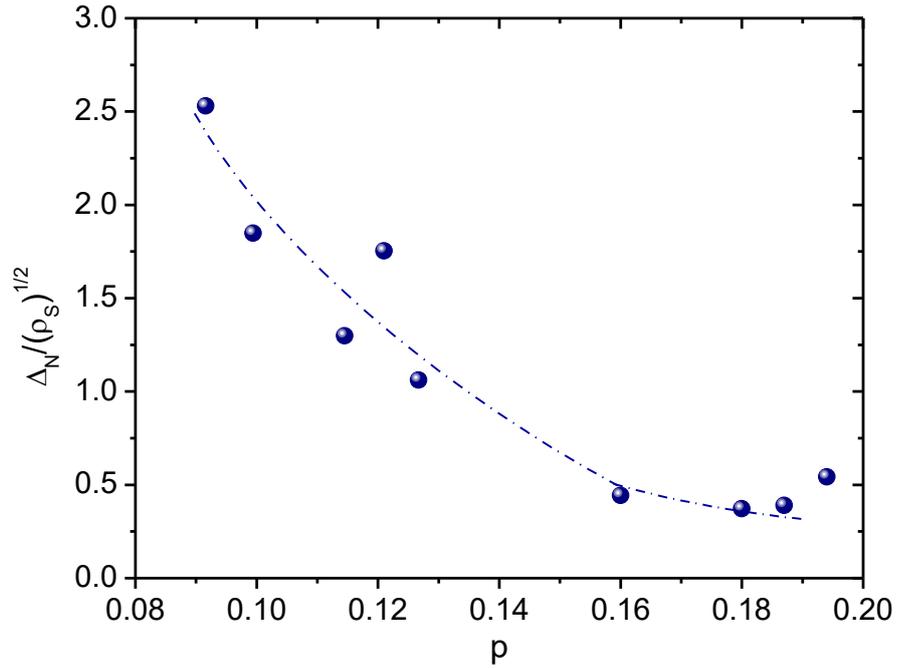


Figura 6.8 – Curva de $\Delta_N / \sqrt{\rho_s}$ em função concentração de portadores de carga para uma temperatura normalizada $T/T_c = 0,9$ (ver Equação (6.4) e texto anexo). A linha pontilhada é apenas um guia para os olhos.

Os resultados obtidos para a densidade de energia cinética induzida pelo campo indiretamente respaldam a hipótese da existência de um ponto crítico quântico na região levemente sobredopada do diagrama de fases $T \times p$ do Bi-2212, na região interior ao domo supercondutor. A ocorrência de um QCP para concentrações de portadores $p \approx 0,19$ tem sido proposta em outros trabalhos [3,4,62,65,126]. Da presente investigação conclui-se que, para $T < T_c$, a dependência de E_k com a temperatura é dominada pelo parâmetro de ordem supercondutor enquanto que a sua dependência com a dopagem é dominada por efeitos do pseudogap. Com isso, as fases de pseudogap e supercondutora interagem uma com a outra. Uma hipótese semelhante a essa foi proposta a partir da análise de medidas de ARPES em amostras de Bi-2201 e Bi-2212 [4, 126].

6.2 – Discussão Final

O estudo da densidade de energia cinética compreendeu uma ampla região do domo supercondutor, atingindo regiões de forte subdopagem até o regime levemente sobredopado. Os resultados de E_k como função da temperatura, do campo magnético aplicado e da densidade de portadores de carga foram analisados com o objetivo de identificar características relacionadas com o fenômeno do pseudogap.

Os resultados de E_k para uma temperatura fixa e campos variáveis, foram descritos pela aproximação de London à teoria de Ginzburg-Landau. Por outro lado, a variação de E_k com a concentração de portadores não pode ser explicada unicamente com base no parâmetro de ordem supercondutor. Em amostras com $p < 0,18$ tanto a densidade de energia cinética quanto a densidade de superfluido são fortemente deprimidas. Este comportamento é esperado em propriedades que são estreitamente dependentes do pseudogap.

A amplitude da energia cinética em função de p , mostrada na Figura 6.5, e a densidade de superfluido mostrada na Figura 6.7 possuem forma semelhante à reportada para a densidade de estados na referência [124]. Desta forma, o pico na magnitude da densidade de energia cinética observado nas Figuras 6.5 e 6.7 é compatível com a existência de uma singularidade de van-Hove na densidade de estados que, segundo os autores da referência [124], ocorre no regime de sobredopagem em $p \approx 0,20$. Este valor difere daquele observado nas Figuras 6.5 e 6.7, na qual o pico ocorre em $p \approx 0,18$. Esta singularidade é interpretada como sendo causada pelo fechamento do pseudogap em um ponto crítico quântico (QCP), no regime de ligeira sobredopagem.

Os comportamentos observados na densidade de energia cinética (Figura 6.5) e da densidade de superfluido (Figura 6.7) em função da concentração de portadores é também semelhante ao comportamento mostrado pela energia de condensação reportada na referência [3]. Neste trabalho, os autores observam um pico na energia de condensação para $p \approx 0,19$ e também o associam com o fechamento do pseudogap. Além disso, a energia de pseudogap em função da concentração de portadores ilustrada na Figura 6.8 apresenta um mínimo para $p = 0,18$. Comportamento semelhante a este foi reportado na referência [125]. Segundo os autores deste trabalho, o ponto na qual $\Delta_N / \sqrt{\rho_S} \times p$ apresenta um mínimo indicaria o fechamento do pseudogap.

Apesar de E_k ser medida na fase supercondutora e a susceptibilidade magnética (capítulo 4) e o efeito Hall (capítulo 5) serem medidos na fase normal, os resultados extraídos de ambas as experiências se relacionam. O diagrama de fases apresentado na Figura 5.10 do capítulo 5 a partir dos dados experimentais de efeito Hall, magnetorresistencia e susceptibilidade magnética medidos na fase normal dos monocristais de Bi-2212 estão de acordo com os resultados obtidos para a densidade de energia cinética medidos na fase supercondutora. Uma vez que a linha de pseudogap T^* da Figura 5.10 indica o fechamento do pseudogap para $p \approx 0,18$.

Portanto, o estudo da densidade de energia cinética em função da concentração de portadores de carga é uma ferramenta adicional para a investigação dos efeitos do fenômeno do pseudogap na fase supercondutora. Os estudos presentes na literatura, na fase supercondutora, são escassos e empregam técnicas muito sofisticadas, tais como ARPES [124] e microscopia eletrônica de tunelamento (STM) [6].

Conclusões

Nesta Tese foi realizado um estudo experimental sistemático das propriedades magnéticas e de magneto-transporte na fase normal de monocristais de Bi-2212 com a finalidade de investigar o fenômeno do pseudogap. Além disso, na região reversível da fase supercondutora um estudo da densidade de energia cinética também foi realizado.

Para tanto, monocristais de Bi-2212 foram crescidos pela técnica de auto-fluxo. Diversos procedimentos foram realizados com o intuito de produzir monocristais de boa qualidade e de fase única. Os monocristais, obtidos dos diferentes procedimentos, foram caracterizados estruturalmente, através de medidas de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Medidas de magnetização e de resistividade elétrica em função da temperatura também foram realizadas com este objetivo. Os monocristais obtidos do 3° e do 6° procedimento foram os que apresentaram melhor qualidade. Porém, devido a grande quantidade de monocristais crescidos no 6° procedimento, utilizou-se apenas estes para a investigação das propriedades exploradas nesta Tese.

Embora inspirados em processos propostos por outros autores, os procedimentos aplicados no crescimento de monocristais de Bi-2212 contém diversas etapas originais, desenvolvidas e testadas empiricamente. Dentre estes aspectos destacam-se a estrutura de sustentação do cadinho no interior do forno, que tem a função de minimizar a massa de fluxo evaporada. Graças a esta montagem e a rampas de recozimentos térmicos otimizadas, a massa dos precursores pode ser consideravelmente diminuída, quando comparada àquela usada nas técnicas de crescimento usuais. Por exemplo, no 6° procedimento a massa dos precursores iniciais foi de apenas 10 g, em lugar das 60 g ou mais empregados nos processos relatados na literatura [73,77,80].

Os monocristais de Bi-2212 como crescidos foram submetidos a tratamentos térmicos em vácuo e em atmosfera positiva de oxigênio com a finalidade de variar a concentração de portadores de carga. Com isso, uma extensa região do domo supercondutor pode ser explorada, abrangendo os regimes de subdopagem e sobredopagem.

O conjunto de amostras preparadas para o estudo das propriedades magnéticas como magnetização, susceptibilidade magnética e densidade de energia cinética compreendeu concentrações de portadores de carga no intervalo $0,092 \leq p \leq 0,194$.

Os resultados obtidos para a susceptibilidade magnética mostraram que, para a amostra no regime de menor dopagem, $p = 0,092$, a susceptibilidade magnética na fase normal apresenta um comportamento globalmente diamagnético. Entretanto, na medida em que a temperatura e/ou a concentração de portadores de carga aumentam, a componente paramagnética da susceptibilidade torna-se dominante. Para a concentração de portadores $p = 0,115$ se observa um “crossover” de um comportamento diamagnético em baixas temperaturas para um comportamento paramagnético em temperaturas acima de $T \approx 200$ K. Para concentrações acima de $p = 0,127$, a susceptibilidade magnética apresenta um comportamento paramagnético em toda a faixa de temperaturas investigada.

A susceptibilidade magnética apresenta uma forte dependência com a temperatura no regime subdopado. Com o aumento da concentração de portadores, a dependência da susceptibilidade magnética com a temperatura torna-se menos marcante. No regime ótimo de dopagem, a susceptibilidade magnética se mantém praticamente constante com a temperatura.

Os dados experimentais de susceptibilidade magnética em função da temperatura puderam ser ajustados de acordo com um modelo fenomenológico proposto por Naqib e Cooper [62,65]. Este modelo propõe a ocorrência de uma forte depressão na densidade de estados no nível de Fermi e permite a obtenção da linha de pseudogap, $T^*(p)$. Esta temperatura característica corresponde, aproximadamente, à abertura do pseudogap para cada dopagem específica. A estimativa para $T^*(p)$ está de acordo com o que vem sendo relatado no sistema Bi-2212 com base em resultados experimentais. No diagrama de fases, T versus p , obtido dos dados experimentais de susceptibilidade magnética na fase normal, a temperatura T^* diminui à medida que a concentração de portadores aumenta e adentra o domo supercondutor na concentração ótima de dopagem. Portanto, o pseudogap subsiste no interior do domo supercondutor, eliminando a hipótese de que sua origem estaria na pré-formação de pares de Cooper na fase normal.

O ajuste do modelo do Naqib e Cooper aos dados experimentais de susceptibilidade magnética também permite a estimativa da densidade de estados (não perturbada pelo pseudogap) na energia de Fermi, $N(E_F)$. A variação de $N(E_F)$ em função da concentração de portadores apresenta uma forte depressão na região $p \approx 0,12 - 0,14$.

Este mínimo em $N(E_F)$ sugere que a estrutura eletrônica do Bi-2212 se modifica fortemente nesta região de dopagem. Este resultado está de acordo com evidências de reconstrução da superfície de Fermi causada pela estabilização de estados CDW, detectados por experiências de microscopia de tunelamento em varredura (STM) [71].

Os resultados experimentais de efeito Hall e magnetorresistência foram obtidos a partir de um outro conjunto de monocristais, especialmente preparados para as medidas de transporte elétrico. Neste caso, a concentração de portadores variou no intervalo $0,112 \leq p \leq 0,173$.

As curvas de resistividade Hall em função do campo em diversas temperaturas fixas, para todos os monocristais de Bi-2212 estudados, permitiram a obtenção do coeficiente Hall, R_H . A análise dos resultados foi feita supondo que o coeficiente Hall total é composto por dois termos: um ordinário, que independe da temperatura e outro anômalo. A contribuição anômala ao efeito Hall é fortemente dependente da temperatura e foi ajustada empiricamente através de uma função do tipo “cut-off”, válida para todos os monocristais de Bi-2212 estudados com transporte elétrico. Neste contexto, o coeficiente Hall foi ajustado à expressão $R_H = R_0 + A \exp(-T/\Delta)$, onde Δ é o parâmetro (temperatura) de “cut-off”. Através deste ajuste, foi possível obter os parâmetros R_0 , A e Δ .

Apesar do parâmetro R_0 ser independente da temperatura, este apresenta uma forte dependência com a concentração de portadores de carga, p . Um mínimo local nas curvas de $R_0 \times p$, é observado para $p \approx 0,14$. Este mesmo mínimo é observado no parâmetro A , que compõe a amplitude do termo anômalo. A observação deste mínimo pode estar associada à reconstrução parcial da superfície de Fermi, tal como também sugerem os resultados de $N(E_F)$ obtidos das experiências de susceptibilidade. A amplitude da magnetorresistência em função da concentração de portadores também apresenta um mínimo razoavelmente bem definido para $p \approx 0,14$, em concordância com os resultados de efeito Hall e susceptibilidade magnética. A alteração na superfície de Fermi causada pela estabilização de um estado tipo onda de densidade de carga (CDW) também tem sido observada no sistema YBCO.

O parâmetro Δ em função da concentração de portadores de carga reproduz a temperatura de pseudogap, $T^*(p)$. Os valores quantitativos de Δ estão de acordo com os valores para $T^*(p)$ reportados na literatura e obtidos das medidas de susceptibilidade magnética. Os resultados para $\Delta(p)$ confirmam que a linha de pseudogap atravessa o

domo supercondutor no regime de dopagem ótima e subsiste dentro do domo supercondutor até a concentração de $p \approx 0,18$.

A interpretação proposta para descrever o termo anômalo do coeficiente Hall na fase normal dos monocristais de Bi-2212 o associa a quiralidades de spin provenientes de correlações magnéticas dinâmicas. A susceptibilidade de Pauli obtida através dos dados experimentais na fase normal dos monocristais de Bi-2212 é muito pequena e pouco contribui ao efeito Hall. Desta forma, nesta Tese se propõe que as quiralidades de spin dinâmicas estariam associadas ao termo anômalo do efeito Hall dos cupratos supercondutores, e do Bi-2212 em especial. Diversos experimentos realizados em cupratos supercondutores tem mostrado a existência dessas correlações magnéticas, que são observadas até mesmo em experimentos nos quais a escala de tempo característica é maior que o tempo de relaxação típico das medidas de transporte eletrônico. Por exemplo, espalhamento de nêutrons (10^{-11} s) ou efeito Kerr (10^{-9} s) tem demonstrado a existência de correlações magnéticas dinâmicas e de curto alcance nos cupratos. Com isso, essas flutuações magnéticas do tipo quiral seriam detectáveis em medidas de magneto-transporte e poderiam contribuir para a dependência anômala do coeficiente Hall com a temperatura.

Neste contexto, o parâmetro Δ estaria associado a escala de decaimento para a formação das excitações quirais. A formação de quiralidades estáveis na escala de tempo compatível com as medidas de transporte ocorreria em temperaturas inferiores a $\Delta \equiv T^*$. A temperatura $T^*(p)$ aumenta à medida em que a densidade de portadores diminui. Este comportamento é compatível com a estabilização de um ordenamento magnético no regime de dopagem nula, uma vez que os cupratos supercondutores são provenientes da fase antiferromagnética.

As medidas de densidade de energia cinética induzida por campo foram realizadas na fase supercondutora dos mesmos monocristais utilizados no estudo da susceptibilidade magnética na fase normal. A densidade de energia cinética, E_k , na fase supercondutora aumenta à medida que o campo magnético é intensificado numa dada temperatura fixa. Este efeito é observado em todas as amostras estudadas. No regime de subdopagem, E_k apresenta um comportamento linear com T em todo intervalo de magnetização reversível. Nos regimes de dopagem ótima e de sobredopagem, as curvas de E_k versus T apresentam curvatura negativa em baixas temperaturas.

A magnitude da densidade de energia cinética e da densidade de superfluido, ρ_s , quando representadas em função da concentração de portadores para uma

temperatura normalizada próxima de T_c , exibem pico em $p \approx 0,18$. Este máximo é consistente com o comportamento mostrado pela curva de energia de condensação, reportada na literatura para amostras de YBCO. Neste trabalho, os autores observam um pico na energia de condensação para $p \approx 0,19$ e o associam com o fechamento do pseudogap em $T = 0$. A ocorrência de um máximo nas curvas de $E_k \times p$ e $\rho_s \times p$ para $p \approx 0,18$ estaria relacionada a uma singularidade de van-Hove, na estrutura de bandas, a qual vem sendo observada no regime sobredopado dos cupratos supercondutores e estaria associada ao fechamento do pseudogap. Através das curvas de $\rho_s \times p$, e de uma proposta fenomenológica, foi possível estimar a energia de pseudogap que, em função da concentração de portadores de carga, apresenta um mínimo para $p \approx 0,18$. Esse mínimo representa o fechamento do pseudogap em $T = 0$.

Apesar de E_k ser medida na fase supercondutora, ao passo que a susceptibilidade magnética (capítulo 4), o efeito Hall e a magnetorresistência (capítulo 5) serem medidos na fase normal, os resultados extraídos de todas as experiências se relacionam de modo consistente. A boa concordância entre os resultados experimentais obtidos nesta Tese pode ser vista em um único diagrama $T \times p$ (Figura 5.10). Neste diagrama de fases está representada a linha $T^*(p)$ juntamente com o domo supercondutor representado pela linha $T_c(p)$. Os valores de temperatura de pseudogap diminuem à medida que a concentração de portadores aumenta. A linha $T^*(p)$ atravessa o domo supercondutor, subsistindo até a concentração $p \approx 0,18$.

Os resultados obtidos indicam que a origem do pseudogap está relacionada a excitações de natureza magnética e não é resultante da pré-formação de pares de Cooper acima da temperatura crítica. Assim, não é surpreendente que a linha de pseudogap atravesse o domo supercondutor e subsista em seu interior. Os resultados também mostram que a linha de pseudogap não se constitui numa fronteira de fase. As indicações obtidas são consistentes com um cenário em que a linha $T^*(p)$ no Bi-2212 representa um “crossover”. Abaixo de $T^*(p)$, correlações magnéticas dinâmicas se estabelecem no Bi-2212, e nos cupratos em geral. Uma genuína transição de fase, com a estabilização de um estado ordenado antiferromagnético, somente ocorre em dopagem nula ou para pequenos valores de p .

Embora, a linha de pseudogap no Bi-2212 não seja do tipo transição de fase, sua localização no diagrama temperatura *versus* dopagem é robusta. Os resultados obtidos de uma experiência de equilíbrio termodinâmico, a susceptibilidade magnética,

concordam bem como a determinação obtida de medidas de magneto-transporte (efeito Hall e magnetorresistência). Determinações de $T^*(p)$ com outras técnicas experimentais também são concordantes com os resultados discutidos nesta Tese. A aparente universalidade da linha de pseudogap nos cupratos supercondutores, bem como a origem detalhada do próprio fenômeno permanecem como desafios à compreensão das propriedades físicas destes sistemas.

A seguir, segue a lista dos artigos publicados e em desenvolvimento durante a realização desta Tese.

Lutiene, F. L.; Peña, J. P.; Schaf, J.; Tumelero, M. A.; Vieira, V. N.; Pureur, P. *Magnetic Susceptibility in the Normal Phase of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Single Crystals*. **Physica B**. v. 536, p. 855, Sept. 2017.

C. A. Estrada Rodriguez; J. L. Pimentel Jr.; A. M. Turatti; **L. F. Lopes**; R. F. Lopes; C. A. Parra Vargas. *Structural, Electrical and Magnetic Properties in the System $\text{Na}_{0.5}\text{CoO}_3$* . **Journal of Low Temperature Physics**. v. 190, p. 267, Dec. 2017.

Lutiene, F. L.; Peña, J. P.; Schaf, J.; Tumelero, M. A.; Vieira, V. N.; Pureur, P. *Effects of the Pseudo-gap on the Field-induced Kinetic Energy Density of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Single Crystals*. Manuscrito que será publicado.

Referências Bibliográficas

- [1] Millis, A. J. *Gaps and Our Understanding*. **Science**. v. 314, p. 1888, Dec. 2006.
- [2] Hüfner, S.; Hossain M. A.; Damascelli, A.; Sawatzky, G. A. *Two gaps make a high-temperature superconductor?* **Reports on Progress in Physics**. v. 71, p. 062501, May 2008.
- [3] Tallon, J. L.; Loram, J. W. *The doping dependence of T^* - what is the real high- T_c phase diagram?*. **Physica C**. v. 349, p. 53, Jan. 2001.
- [4] Hashimoto, M.; Vishik, I. M.; He, R.; Devereaux, T. P.; Shen, Z. *Energy gaps in high-transition-temperature cuprate superconductors*. **Nature Physics**. v. 10, p. 483, Jun. 2014.
- [5] Norman, M. R.; Ding, H.; Randeria, M.; Campuzano, J. C.; Yokoya, T.; Takeuchik, T.; Takahashi, T.; Mochiku, T.; Kadowaki, K.; Guptasarma, P.; Hinks, D. G. *Destruction of the Fermi surface in underdoped high- T_c superconductors*. **Nature**. v. 392, p. 157, Mar. 1998.
- [6] Kordyuk, A. A. *Pseudogap from ARPES experiment: Three gaps in cuprates and topological superconductivity (Review Article)*. **Low Temperature Physics**. v. 41, p. 319, May 2015.
- [7] Harrison, N.; McDonald, R. D.; Singleton, J. *Cuprate Fermi Orbits and Fermi Arcs: The Effect of Short-Range Antiferromagnetic Order*. **Physical Review Letters**. v. 99, p. 206406, Nov. 2007.
- [8] Mangin-Thro, L.; Li, Y.; Sidis, Y.; Bourges, P. *$a - b$ Anisotropy of the Intra-Unit-Cell Magnetic Order in $YBa_2Cu_3O_{6.6}$* . **Physical Review Letters**. v. 118, p. 097003, Mar. 2017.

- [9]Fischer, Ø.; Kugler, M.; Maggio-Aprile, I.; Berthod, C. *Scanning Tunneling Spectroscopy of High-temperature Superconductors*. **Reviews of Modern Physics**. v. 79, p. 353, Jan. 2007.
- [10]Cyrot, M.; Pavuna, D. **Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials**. World Scientific Publicaions Co.Pte.Ltd, 1992.
- [11]Vieira, V. N. **Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor YBa₂Cu₃O_{7-δ}**. 2004. 230f. Tese (Doutorado em Ciências)-Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.
- [12]Keimer, B.; Kivelson, S. A.; Norman, M. R.; Uchida, S.; Zaanen, J. *From quantum matter to high-temperature superconductivity in cooper oxides*. **Nature**, v. 518, p. 179, Feb. 2015.
- [13]Kasal, R. B. **Estudo sobre o comportamento não-convencional de supercondutores cupratos de alta temperatura crítica**. 2011. 133f. Tese doutorado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.
- [14]Akimitsu, J.; Yamazaki, A.; Sawa, H.; Fujiki, H. *Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O System*. **Japanese Journal Applied Physics**. v. 26 p. L2080, Dec. 1987.
- [15]Chu, C. W.; Bechtold, J.; Gao, L.; Hor, P. H.; Huang, Z. J.; Meng, R. L.; Sun, Y. Y.; Wang, Y. Q.; Xue, Y. Y. *Superconductivity up to 114K in the Bi-Al-Ca-Sr-Cu-O Compound System without Rare-Earth Elements*. **Physical Review Letters**. v. 60, p. 941, Mar. 1988.
- [16]Dagotto, E. *Correlated electrons in high-temperature superconductors*. **Reviews of Modern Physics**. v. 66, p. 763, July 1994.

- [17]Maeda, H.; Tanaka, Y.; Fukutomi, M.; Asano, T. *A New High- T_c Oxide Superconductor Without a Rare Earth Element*. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 27, p. L209, Feb. 1988.
- [18]Maeda, A.; Hase, M.; Tsukada, I.; Noda, K.; Takebayashi, S.; Uchinokura, K. *Physical Properties of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ ($n = 1,2,3$)*. **Physical Review B**. v. 41, p. 6418, April 1990.
- [19]Pour, M. B.; Ross, D. K.; Gorgiev, P. A.; Khoshnevisan, B.; Yazdani, A. *Oxygen Non-stoichiometry of Bismuth-based $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_{8+x}$ (Bi-2212) High-temperature Superconductor*. **Physica C**. v. 391, p. 289, Sep. 2003.
- [20]Tallon, J. L.; Buckley, R. G.; Gilberd, P. W.; Presland, M. R.; Brown, I. W. M.; Bowden, M. E.; Christian, L. A.; Goguel, R. *High- T_c Superconducting Phases in the Series $Bi_{2.1}(Ca,Sr)_{n+1}Cu_2O_{2n+4+x}$* . **Nature**. v. 333, p. 153, May 1988.
- [21]Jurelo, A. R. **Efeito de Flutuações Térmicas em Supercondutores de Alta Temperatura Crítica**. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.
- [22]Hewat, E. A.; Capponi, J. J.; Marezio, M. *A Model for the Superstructure of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8.2}$* . **Physica C**. v. 157, p. 502, Mar. 1989.
- [23]Crommie, M. F; Zettl, A. *Thermal-conductivity Anisotropy of Single-crystal $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$* . **Physical Review B**, v. 43, p. 408, Jan. 1991.
- [24]Hall, E. H. **On a New Action of the Magnet on Electric Currents**. American Journal of Mathematics. v. 2, n. 3, p. 287, Sep. 1879.
- [25]Kittel, C. **Introduction to Solid State Physics**, New York: John Wiley e Sons, Inc 1976.

[26]Konstantinovic', Z.; Li, Z. Z.; Raffy, H. *Temperature Dependence of the Hall Effect in Single-layer and Bilayer $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$ Thin Films at Various Oxygen Contents*. **Physical Review B**. v. 62, p. R11989, Nov. 2000.

[27]Chien, C. L. *Magnetism and Giant Magneto-Transport Properties in Granular Solids*. **Annual Review of Materials Science**. v. 25, p. 129, 1995.

[28]Konstantinovic', Z.; Laborde, O.; Monceau, P.; Li, Z. Z.; Raffy, H. *Normal State Magnetoresistance in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Thin Films with Different Oxygen Contents*. **Physica B: Condensed Matter**. v. 259, p. 569, Jan. 1999.

[29]Ando, Y.; Segawa, K. *Magnetoresistance Untwined $YBa_2Cu_3O_7$ Single Crystals in a Wide Range of Doping: Anomalous-Hole Doping Dependence of the Coherence Length*. **Physical Review Letters**. v. 88, p. 167005, April 2002.

[30]Pureur, P. **Estado Sólido**. 2ª Edição, Instituto de Física, Porto Alegre, 2010.

[31]Cullity, B. D.; Graham, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2ª Edição, 2009.

[32]Guimarães, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. Editora da Universidade de São Paulo. 2009.

[33]Mitzi, D. B.; Lombardo, L. W.; Kapitulnik, A. *Growth and properties of oxygen- and ion-doped $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ single crystals*. **Physical Review B**, v. 41, p. 6564, April 1990.

[34]Salem-Sugui, S.; Doria, M. M.; Alvarenga, A. D.; Vieira, V. N.; Farinas, P. F.; Sinneker, J.P. *Avarege kinetic energy density of Cooper pairs above T_c in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, and Nb*. **Physical Review B**. v. 76, p. 132502, Oct. 2007.

[35]Tinkham, M. **Introduction to superconductivity**. New York: Dover Publications, 1996.

- [36]Doria, M. M. *The Kinetic Energy of the Condensate in the Presence of an External Applied*. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 22, p. 235, April 2009.
- [37]Molegraaf, H. J. A.; Presura, C.; van der Marel, D.; Kes, P. H.; Li, M. *Superconductivity-induced Transfer of In-plane Spectral Weight in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . **Science**, v. 295, p. 2239, Mar. 2002.
- [38]Deutscher, G.; Satntander-Syro, A. F.; Bontemps, N. *Kinetic energy change with doping upon superfluid condensation in high-temperature superconductors*. **Physical Review B**, v. 72, p. 092504, Sep. 2005.
- [39]Crisan, M. **Theory of superconductivity**. Singapore: World Scientific, 1989. p. 13-23.
- [40]Ginzburg, V. L. **Superconductivity and superfluidity (What was done and what was not)**. Physics-Uspekhi, Letchworth, v. 40, n. 4, p. 407-432, 1997.
- [41]Doria, M. M.; Gubernatis, J. E.; Rainer, D. *Virial Theorem of Ginzburg-Landau Theories With Potencial Applications to Numerical Studies of Type-II Superconductors*. **Physical Review B**, v. 39, p. 9573, May 1989.
- [42]Harris, J. M.; Shen, Z. -X.; White, P.J.; Marshall, D. S.; Schabel, M. C.; Eckstein, J. N.; Bozovic, I. *Anomalous superconducting state gap size versus T_c behavior in underdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Dy}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . **Physical Review B**, v. 54, p. R15665(R), Dec. 1996.
- [43]Renner, Ch.; Revaz, B.; Genoud, J.-Y.; Kadowaki, K.; Fischer, Ø. *Pseudogap Precursor of the Superconducting Gap in Under- and Overdoped $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . **Physical Review Letters**, v. 80, p.149, Jan. 1998.
- [44]Chen, X. H.; Yu, M.; Ruan, K. Q.; Li, S. Y.; Gui, Z.; Zhang, G. C.; Cao, L. Z. *Anisotropic resistivities of single crystal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ with different oxygen content*. **Physical Review B**, v. 58, p. 14219, Dec. 1998.

- [45]Emmen, J. H. P. M.; Lenczowski, S. K. J.; Dalderop, J. H. J.; Brabers, V. A. M. *Crystal growth and Annealing Experiments of the High T_c Superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ}*. **Journal of Crystal Growth**, v. 118, p. 477, April 1992.
- [46]Tallon, J. L. *The Relationship Between Bond-valence Sums and T_c in Cuprates Superconductors*. **Physica C**. v. 168, p. 85, June 1990.
- [47]Sachdev, S. *Where is the quantum critical point in the cuprate superconductors?.* **Physica Status Solidi B**. v. 247, p. 537, Mar. 2010.
- [48]Ito, T.; Takenaka, K.; Uchida, S. *Systematic Deviation from T-Linear Behavior in the In-Plane Resistivity of YBa₂Cu₃O_{7-y}: Evidence for Dominant Spin Scattering*. **Physical Review Letters**. v. 70, p. 3995, June 1993.
- [49]Konstantinovic', Z.; Li, Z. Z.; Raffy, H. *Temperature Dependence of the Resistivity of Oxygen Controlled Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} Thin Films: Pseudogap Effects*. **Physica B**. v. 259, p. 567, Jan. 1999.
- [50]Forro L.; Cooper, J. R. *Superconducting Transition Temperature vs. Hole Concentration in Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Single Crystals with Varying Oxygen Stoichiometry*. **Europhysics Letters**, v. 11, p. 55, Jan. 1990.
- [51]Forro L.; Mandrus, D.; Kendziora, C.; Mihaly, L. *Hall-effect Measurements on Superconducting and Nonsuperconducting Cooper-oxide-based Metals*. **Physical Review B**. v. 42, p. 8704, Nov. 1990.
- [52]Moshchalkov, V. V. *Transport Phenomena and Magnetic Susceptibility of Highly Correlated Charge Carriers in Heavy Fermions and High-T_c Compounds*. **Physica B**. v. 163, p. 59, April 1990.
- [53]Hurd, C. M. **The Hall Effect in Metals and Alloys**. Springer, 1992.

- [54]Fiory, A. T.; Grader, G. S. *Extraordinary Hall Effect in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Superconductors*. **Physical Review B**. v. 38, p. 9198, Nov. 1988.
- [55]Nagaosa, N.; Sinova, J.; Onoda, S.; MacDonald, A. H.; Ong, N. P. *Anomalous Hall Effect*. **Reviews of Modern Physics**, v. 82, p. 1539, April-June 2010.
- [56]Wuyts, B.; Moshchalkov, V. V.; Bruynseraede, Y. *Resistivity and Hall Effect of Metallic Oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_x$ Films in the Normal State*. **Physical Review B**. v. 53, p. 9418, April 1996.
- [57]Pimentel Jr., J. L. **Estudo da Interação entre Supercondutividade e Magnetismo nos Compostos $RuSr_2GdCu_2O_8$, $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$ e $Ba_{0.4}K_{0.16}Fe_2As_2$** . 2013. 191f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.
- [58]Segawa, K.; Ando, Y. *Intrinsic Hall response of the CuO_2 planes in a chain-plane composite system of $YBa_2Cu_3O_y$* . **Physical Review B**. v. 69, p. 104521, Mar. 2004.
- [59]Anderson, P. W. *Hall Effect in the two –dimensional Luttinger Liquid*. **Physical Review B**. v. 67, p. 2092, Oct. 1991.
- [60]Yasushi, A.; Segawa, K.; Ando, Y. *Hall Effect in Zn-doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ revisited: Hall Angle and the Pseudogap*. **Physical Review B**. v. 60, p. 15055, Dec. 1999.
- [61]Ishida, K.; Yoshida, K.; Mito, T.; Tokunaga, Y.; Kitaoka, Y.; Asayama, K. *Pseudogap Behavior in Single-crystal $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Probed by Cu NMR*. **Physical Review B**. v. 58, p. R5960, Sep. 1998.
- [62]Naqib, S. H.; Islam, R. S. *Extraction of the pseudogap energy scale from the static magnetic susceptibility of single and Double CuO_2 plane high- T_c cuprates*. **Superconductor Science and Technology**. v. 21, p. 105017, Aug. 2008.

- [63]Allgeier, C.; Schilling, J. S. *Magnetic susceptibility in the normal state: A tool to optimize T_c within a given superconducting oxide system*. **Physical Review B**. v. 48, p. 9747, Oct. 1993.
- [64]Watanabe, T.; Fujii, T.; Matsuda, A. *Pseudogap in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ Studied by Measuring Anisotropic Susceptibilities and Out-of-Plane Transport*. **Physical Review Letters**. v. 84, p. 5848, June 2000.
- [65]Naqib, S. H.; Cooper, J. R. *Effect of the Pseudogap on the Uniform Magnetic Susceptibility of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . **Physica C**. v. 460-462, p. 750-752, Mar. 2007.
- [66]Mangin-Thro, L.; Sidis, Y.; Bourges, P.; Almeida-Didry, S. De; Giovannelli, F.; Laffez-Monot, I. *Characterization of the Intra-Unit-Cell Magnetic Order in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* . **Physical Review B**. v. 89, p. 094523, Mar. 2014.
- [67]Loram, J. W.; Luo, J.; Cooper, J. R.; Liang, W. Y.; Tallon, J. L. *Evidence on the pseudogap and condensate from electronic specific heat*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 62, p. 59, Jan. 2001.
- [68]Tallon, J. L.; Loram, J. W.; Williams, G. V. M.; Cooper, J. R.; Fisher, I. R.; Johnson, J. D.; Staines, M. P.; Bernhard, C. *Critical Doping in Overdoped High- T_c Superconductors: a Quantum Critical Point?*. **Physica Status Solidi (b)**. v. 215, p. 531, April 1999.
- [69]Badoux, S.; Tabis, W.; Laliberté, F.; Grissonnanche, G.; Vignolle, B.; Vignolles, D.; Béard, J.; Bonn, D. A.; Hardy, W. N.; Liang, R. Doiron-Leyraud, N.; Taillefer, L.; Proust, C. *Change of Carrier Density at the Pseudogap Critical Point of a Cuprate Superconductor*. **Nature**. v. 531, p. 210, Mar. 2016.
- [70]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 $YBa_2Cu_3O_y$ from high-field Hall effect measurements*. **Physical Review B**. v. 83, p. 054506, Feb. 2011.

- [71]Neto, E. H. S.; Aynajian, P.; Frano, A.; Comin, R.; Schierle, E.; Weschke, E.; Gyenis, A.; Wen, J.; Schneeloch, J.; Xu, Z.; Ono, S.; Gu, G.; Tacon, M. L.; Yazdani, A. *Ubiquitous Interplay Between Charge Ordering and High-Temperature Superconductivity in Cuprates*. **Science**. v. 343, p. 393, Jan. 2014.
- [72]Lee, P. A.; Nagaosa, N.; Wen, X. *Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity*. **Reviews of Modern Physics**. v. 78, p. 17, Jan. 2006.
- [73]Funabiki, H.; Okanoue, K.; Takano, C.; Hamasaki, K. *Growth conditions and characterization of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ cingle crystals*. *Journal of Crystal Growth*, v. 259, p. 85, Nov. 2003.
- [74]Tanaka, I.; Iwamoto, T. Islam, A. T. M. N. Watauchi, S. *Growth of Bi-2212 single crystal by the travelling solvent zone melting method*. **Superconductor Science and Technology**, v. 15, p. 458, Mar. 2002.
- [75]Wu, W.; Li, F. Li, X.; Shi, L.; Zhou, G.; Qian, Y.; Qin, Q.; Zhang, Y. *Surface phase decomposition in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ single crystals*. **Journal of Applied Physics**. v. 74, p. 4262, June 1993.
- [76]Jayavel, R.; Sekar, C.; Murugakoothan, P.; Rao, C. R.; Subramanian, C.; Ramasamy, P. *Growth of large size single crystals and whiskers $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ by step-cooling method*. **Journal of Crystal Growth**. v. 131, p. 105, July 1993.
- [77]Wu, W.; Li, F. Jia, Y.; Zhou, G.; Qian, Y.; Qin, Q.; Zhang, Y. *Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals from Bi-rich melts*. **Physica C**. v. 213, p. 133-138, Aug. 1993.
- [78]Han, P. D; Payne, D. A. *Crystal Growth of high T_c superconductors in the system Bi-Ca-Sr-Cu-O*. **Journal of Crystal Growth**. v. 104, p. 201, July 1990.

- [79]Lombardo, L. W.; Kapitulnik, A. *Growth of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ single crystals using MgO crucibles.* **Journal of Crystal Growth**, v. 118, p. 483, April 1992.
- [80]Kulakov, A. B.; Kosenko, A. V.; Zver'kov, S. A.; Emelchenko, G. A.; Ponahlo, I. *Growth of Bi-2212 single crystals and x-ray and cathodoluminescence characterization of impurity phases.* **Superconductor Science and Technology**, v. 9, p. 859, Oct.1996.
- [81]Müller, K. A.; Takashige, M.; Bednorz, J. G. *Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}$: Ba.* **Physical Review Letters**, v. 58, n. 11, p. 1143-1146, Mar. 1987.
- [82]Eibl, O. *Crystal structure of $(\text{Bi}, \text{Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+\delta}$ high- T_c superconductors.* **Physica C**, v. 168, p. 215, June 1990.
- [83]Nuffield, E. W. **X-ray Diffraction Methods**, v. 1, p. 157-161, 1966.
- [84]Jakubowicz, N.; Grebille, D.; Hervieu, M.; Leligny, H. *Simple and Double Modulations in $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.* **Physical Review B**. v. 63, p. 214511, June 2001.
- [85]Johnson, S. T.; Hatton, P. D.; Chowdury, A. J. S.; Wanklyn, B. M.; Yan, Y. F.; Zhao, Z. X.; Marshall, A. *X-ray Scattering Studies of a Variety of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Single Crystals.* **Physica C**. v. 219, p. 61, Jan. 1993.
- [86]Lee, T. J.; Huang, C. F. Teo, C. C.; Khor, T. S.; Ku, H. C.; Yeh, K. W.; Huang, Y.; Hung, H. H.; Sakabe, K.; Sakabe, N. *X-ray Structure Analysis of Bi2212 Using Synchrotron Source and High Dynamic Range Imaging Plate Detector.* **Chinese Journal of Physics**. v. 38, p. 243, April 2000.
- [87]Etrillard, J.; Bourges, P.; Lin, C. T. *Incommensurate Composite Structure of the superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.* **Physical Review B**. v. 62, p. 150, July 2000.
- [88]Cancellieri, C.; Lin, P. H.; Ariosa, D.; Pavuna, D. *Embedded Polytypes in $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_6$ Thin Films Grown by Laser Ablation.* **Physical Review B**, v. 76, p. 174520, Nov. 2007.

[89]Manual do MPMS/SQUID, disponível em:

http://www.mrl.ucsb.edu/sites/default/files/mrl_docs/instruments/fundmanual.pdf

[90]Descrição da cana de medidas do PPMS disponível em:

<https://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1070-002.pdf>

[91]Manual do PPMS disponível em:

https://web.njit.edu/~tyson/PPMS_Documents/PPMS_Manual/1070120%20PQ%20PPMS.pdf

[92]McElory, K.; Lee, D.-H.; Hoffman, J. E.; Lang, K. M.; Lee, J.; Hudson, E. W.; Eisaki, H.; Uchida, S.; Davis, J. C. *Coincidence of Checkerboard Charge Order and Antinodal State Decoherence in Strongly Underdoped Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$* . **Physical Review Letters**. v. 94, p. 197005, May 2005.

[93]Pan, S. H.; O'Neal J. P.; Badzey, R. L.; Chamon, C.; Ding, H.; Engelbrecht, J. R.; Wang, Z.; Eisaki, H.; Uchida, S.; Gupta, A. K.; Ng, K.-W.; Hudson, E. W.; Lang, K. M.; Davis, J. C. *Microscopic electronic inhomogeneity in the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$* . **Nature**. v. 413, p. 282, Sept. 2001.

[94]Vieira, V. N.; Pureur, P.; Schaf, J. *Effects of Zn and Mg in Cu sites of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals on the resistive transition, fluctuation conductivity, and magnetic irreversibilities*. **Physical Review B**. v. 66, p. 224505, Dec. 2002.

[95]Macedo, D. G.; Vieira, V. N.; Dias, F. T.; Silva, D. G.; Jaeckel, S.; Pureur, P.; Schaf, J. *Interconnection between zero resistance and magnetic irreversibility temperatures in the hole doped $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal*. **Journal of Physics: Conference Series**. v. 568, p. 022016, Aug. 2014.

[96]Macedo, D. G. **A Correlação entre Irreversibilidade Magnética e Resistência Elétrica Nula em Monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Dopados Quimicamente**. 2014. 101f. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2014.

- [97]Lutiene, F. L.; Peña, J. P.; Schaf, J.; Tumelero, M. A.; Vieira, V. N.; Pureur, P. *Magnetic Susceptibility in the Normal Phase of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Single Crystals*. **Physica B**. v. 536, p. 855, Sept. 2017.
- [98]Matsuda, A.; Sugita, S.; Fujii, T.; Watanabe, T. *Study of pseudogap phenomena by STM and other probes*. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 62, p. 65, Jan. 2001.
- [99]Pacheco, J. P. P. **Estudo da energia cinética do condensado nos sistemas supercondutores $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ e $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$** . 2012. 95f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [100]Herman, F.; Kasowski, R. V.; Hsu, W. Y. *Electronic structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ high- T_c superconductors*. **Physical Review B**, v. 38, p. 204, July 1988.
- [101]Krakauer, H.; Pickett, W. E. *Effect of bismuth on high- T_c cuprate superconductors: Electronic structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$* . **Physical Review Letters**. v. 60, p. 1665, April 1988.
- [102]Konstantinovic, Z.; Li, Z. Z.; Raffy, H. *Normal State Transport Properties of Single- and Double-Layered $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ Thin Films and the Pseudogap Effect*. **Physica C**. v. 341-348, p. 859, Nov. 2000.
- [103]Carrington, A.; Walker, D. J. C.; 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*. **Physical Review B**. v. 48, p. 13051, Nov. 1993.
- [104]Yasuda, T.; Takano, S.; Rinderer, L. *Effects of oxygen non-stoichiometry on the anisotropic resistivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$* . **Physica C**. v. 208, p. 385, April 1993.

[105]Sobocinski, P. A. **Estudo dos fenômenos de magnetotransporte em filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes concentrações de oxigênio.** 2014. 157f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

[106]Briceno, G.; Zettl, A. *Variable Hall coefficient in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ across the metal-insulator transition.* **Physical Review B**, v. 40, p. 11352(R), Dec. 1989.

[107]Kawamura, H. *Anomalous Hall Effect as a Probe of the Chiral Order in Spin Glasses.* **Physical Review Letters**. v. 90, p. 047202, Jan. 2003.

[108]Kawamura, H. *Chiral ordering in Heisenberg spin glasses in two and three dimensions.* **Physical Review Letters**. v. 68, p. 3785, June 1992.

[109]Kawamura, H.; Tataru, G. *Chirality-Driven Anomalous Hall Effect in Weak Coupling Regime.* **Journal of the Physical Society of Japan**. v. 71, p. 2613, Nov. 2002.

[110]Fabris, F. W.; Pureur, P.; Schaf, J.; Vieira, V. N.; Campbell, I. A. *Chiral anomalous Hall effect in reentrant AuFe alloys.* **Physical Review B**. v. 74, p. 214201, Dec. 2006.

[111]Neubauer, A.; Pfleiderer, C.; Binz, B.; Rosch, A.; Ritz, R.; Niklowitz, P. G.; Böni, P. *Topological Hall Effect in the α Phase of MnSi.* **Physical Review Letters**. v. 102, p. 186602, May. 2009.

[112]Yi, S. D.; Onoda, S.; Nagaosa, N. and Han, J. H. *Skyrmions and anomalous Hall effect in a Dzyaloshinskii-Moriya spiral magnet.* **Physical Review B**. v. 80, p. 054416, Aug. 2009.

[113]Daí, P.; Mook, H. A.; Hayden, S. M.; Aeppli, G.; Perring, T. G.; Hunt, R. D.; Doğan, F. *The Magnetic Excitation Spectrum and Thermodynamics of High- T_c Superconductors.* **Science**. v. 284, p. 1344, May 1999.

- [114]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*. **Physical Review Letters**. v. 96, p. 197001, May 2006.
- [115]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 $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ Superconductor: Evidence for Broken Symmetry near the Pseudogap Temperature*. **Physical Review Letters**. v. 100, p. 127002, March 2008.
- [116]Varma, C. M.; *Theory of the Pseudogap State of the Cuprates*. **Physical Review B**. v. 73, p. 155113, April 2006.
- [117]Fujita, K.; Kim, C. K.; Lee, I.; Lee, J.; Hamidian, M. H.; Firmo, I. A.; Mukhopadhyay, S.; Eisaki, H.; Lawler, M. J.; Uchida, S.; Kim, E. -A.; Davis, J. C. *Simultaneous Transitions in Cuprate Momentum-Space Topology and Electronic Symmetry Breaking*. **Science**. v. 344, p. 612, May 2014.
- [118]Vishik, I. M.; Hashimoto, M.; He, R.; Lee, W.; Schmitt, F.; Lu, D.; Moore, R. G.; Zhang, C.; Meevasana, W.; Sasagawa, T.; Uchida, S.; Fujita, K.; Ishida, S.; Ishikado, M.; Yoshida, Y.; Eisaki, H.; Hussain, Z.; Devereaux, T. P.; Shen, Z. *Phase competition in trisected superconducting dome*. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**. v. 109, p. 18332, Nov. 2012.
- [119]Tanaka, K.; Lee, W. S.; Lu, D. H.; Fujimori, A.; Fujii, T.; Risdiana,; Terasaki, I.; Scalapino, D. J.; Devereaux, T. P.; Hussain, Z.; Shen, Z.-X. *Distinct Fermi-momentum-dependent energy gaps in deeply underdoped Bi-2212*. **Science**, v. 314, p. 1910, Dec. 2006.
- [120] Peña, J. P.; Martínez, D. B.; Parra Vargas, C. A.; Cunha, A. G.; Pimentel Jr., J. L.; Pureur, P. *Magnetic Measurements and Kinetic Energy of the Superconducting Condensate in $SmBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* . **Brazilian Journal of Physics**. v. 43, p. 22, Nov. 2012.

[121]Tallon, J. L.; Loram, J. W.; Cooper, J. R.; Panagopoulos, C.; Bernhard, C. *Superfluid density in cuprate high- T_c superconductors: A new paradigm*. **Physical Review B**. v. 68, p. 180501(R), Nov. 2003.

[122]Storey, J. G.; Tallon, J. L.; Williams, G. V. M. *Thermodynamic properties of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ calculated from the electronic dispersion*. **Physical Review B**, v. 77, p. 052504, Feb. 2008.

[123]Homes, C. C.; Dordevic, S. V.; Strongin, M.; Bonn, D. A.; Liang, R.; Hardy, W. N.; Komiya, S.; Ando, Y.; Yu, G.; Kaneko, N.; Zhao, X.; Greven, M.; Basov, D. N.; Timusk, T. *A universal scaling relation in high-temperature superconductors*. **Nature**. v. 430, p. 539, July 2004.

[124]Storey, J. G. Tallon, J. L.; Williams, G. V. M. *Saddle-point van Hove singularity and the phase diagram of high- T_c cuprates*. **Physical Review B**. v. 76, p. 174522, Nov. 2007.

[125]Anzai, H.; Ino, A.; Arita, M.; Namatame, H.; Taniguchi, M.; Ishikado, M.; Fujita, K.; Ishida, S.; Uchida, S. *Relation between the nodal and antinodal gap and critical temperature in superconducting $Bi2212$* . **Nature Communications**. v. 4, p. 1815, May 2013.

[126]Hashimoto, M.; Nowadnick, E. A.; He, R.; Vishik, I. M.; Moritz, B.; He, Y.; Tanaka, K.; Moore, R. G.; Lu, D.; Yoshida, Y.; Ishikado, M.; Sasagawa, T.; Fujita, K.; Ishida, S.; Uchida, S.; Eisaki, H.; Hussain, Z.; Devereaux, T. P.; Shen, Z. *Direct spectroscopic evidence for phase competition between the pseudogap and superconductivity in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$* . **Nature Materials**. v. 14, p. 37, Nov. 2014.